

The structure of ionic liquids in terms of intermolecular voids

Medvedev Nikolai N., Shelepova Ekaterina A.

*Novosibirsk State University
and*

*Institute of Chemical Kinetics and Combustion, SB RAS
Novosibirsk, Russia*



Проблема

Роль физико-химических взаимодействий и непроницаемости атомов при формировании структуры вещества.

Истоки этой проблемы

Структура зависит не только от межмолекулярного взаимодействия, но и от того, насколько молекулам тесно.

Итак,

при изучении структуры вещества, кроме физ-хим взаимодействий следует учитывать геометрические законы заполнения пространства непроницаемыми частицами.

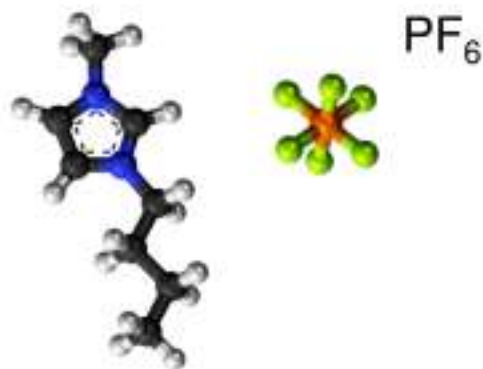
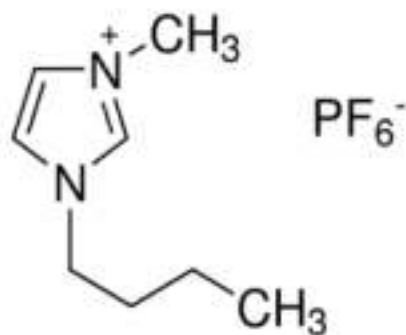
Простейшие примеры геометрических требований:

- невозможно заполнить пространство шарами более, чем на 74% (плотнейшая кристаллическая решетка).
- невозможно создать **не**кристаллическую упаковку шаров плотнее чем 64%. Ей соответствует отдельный бассейн в конфигурационном пространстве.

Конкретная задача.

На примере ионной жидкости изучается роль зарядов в формировании ее структуры.

гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия
(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [C₄mim][PF₆])

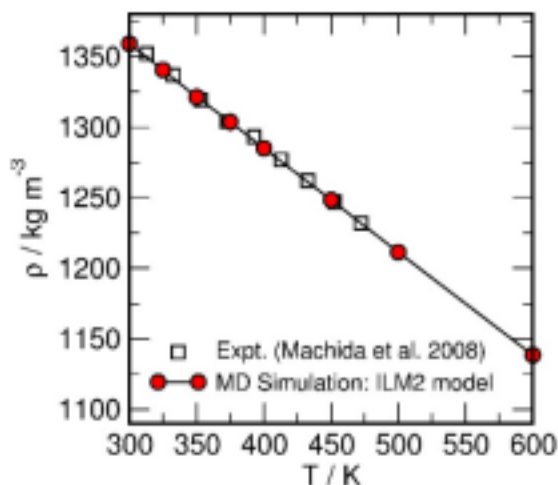
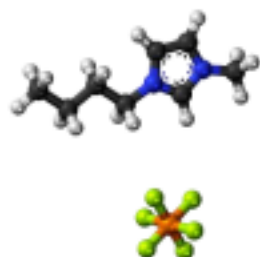


Для нашей цели можно упростить систему:

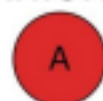
полноатомная МД



крупнозернистая МД



Anion Cation



Site	x /Å	y /Å	z /Å	m /m _u	σ _i /Å	ε _i /kJ mol ⁻¹	q _i /e
C ₁	0	-0.527	1.365	67.07	4.38	2.56	.4374
C ₂	0	1.641	2.987	15.04	3.41	0.36	.1578
C ₃	0	0.187	-2.389	57.12	5.04	1.83	.1848
A	0	0	0	144.96	5.06	4.71	-.7800

Сравнение экспериментальной и модельной плотности

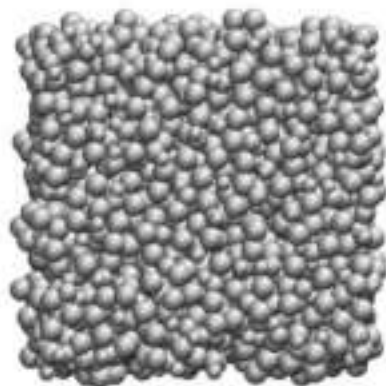
Roy, D., & Maroncelli, M. (2010). An improved four-site ionic liquid model. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(39), 12629-12631.

Модели ИЖ и смеси нейтральных молекул той же формы при одинаковой плотности

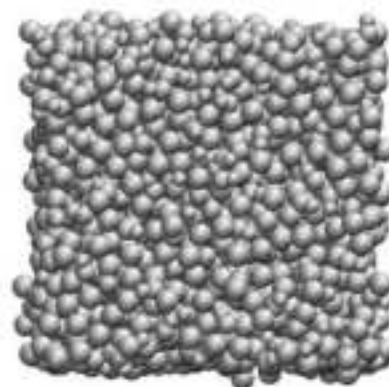


Site	x /Å	y /Å	z /Å	m /m _a	σ _i /Å	ε _i /kJ mol ⁻¹	q _i /e
C ₁	0	-0.527	1.365	67.07	4.38	2.56	.4374
C ₂	0	1.641	2.987	15.04	3.41	0.36	.1578
C ₃	0	0.187	-2.389	57.12	5.04	1.83	.1848
A	0	0	0	144.96	5.06	4.71	-.7800

Site	x /Å	y /Å	z /Å	m /m _a	σ _i /Å	ε _i /kJ mol ⁻¹	q _i /e
C ₁	0	-0.527	1.365	67.07	4.38	2.56	
C ₂	0	1.641	2.987	15.04	3.41	0.36	
C ₃	0	0.187	-2.389	57.12	5.04	1.83	
A	0	0	0	144.96	5.06	4.71	



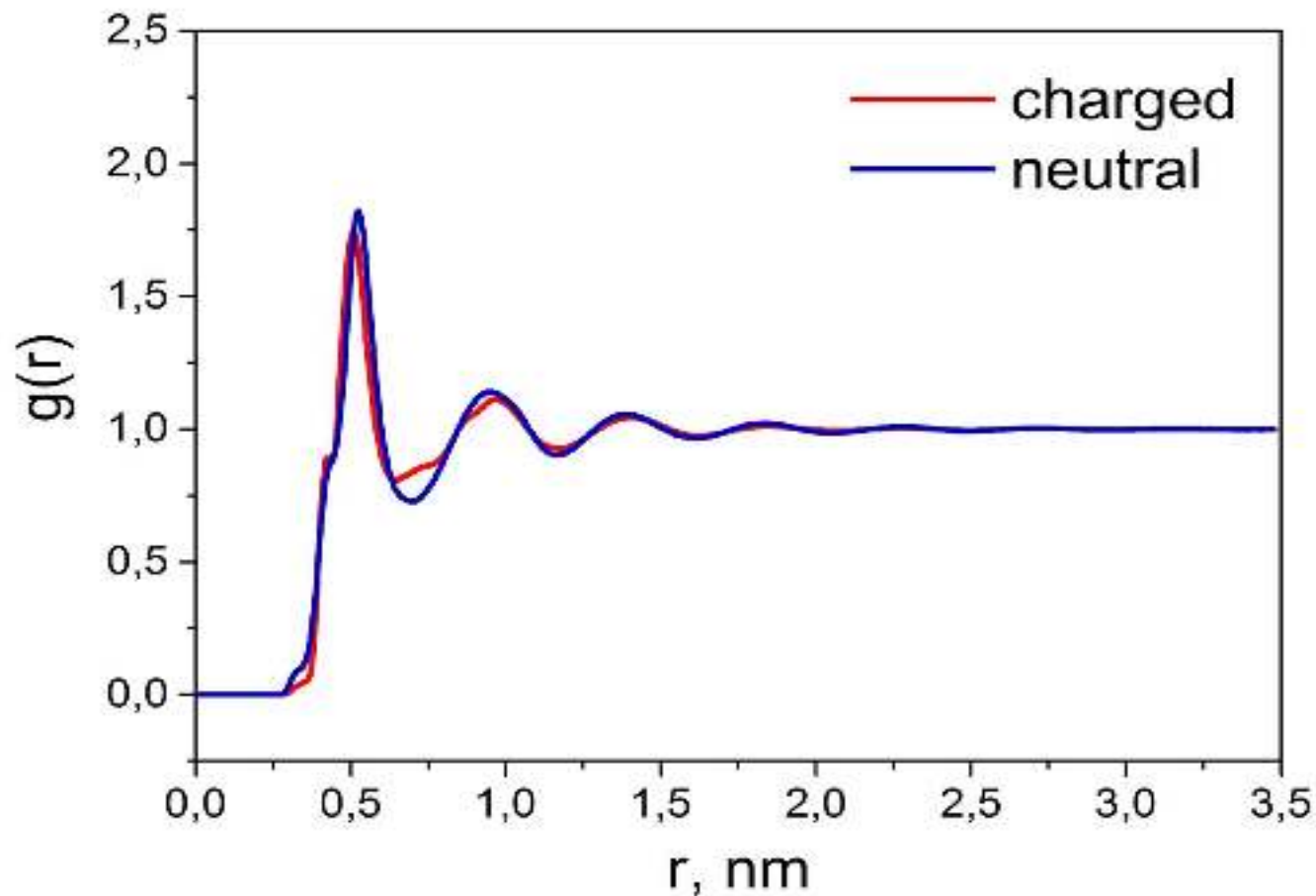
charged



neutral

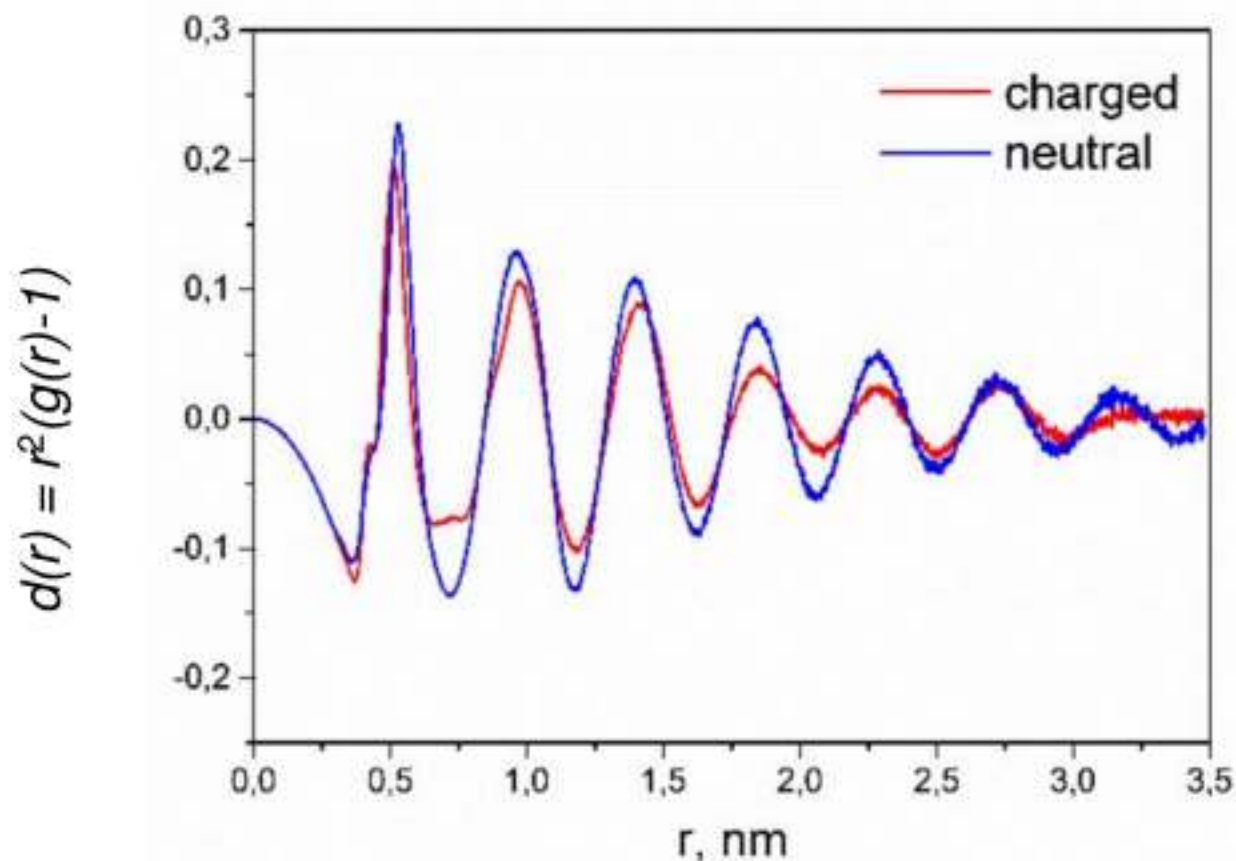
Мгновенная конфигурация заряженной системы (слева) и нейтральной (справа).

Анализ



Функции радиального распределения $g(r)$ для заряженной и нейтральной систем (для всех зерен).

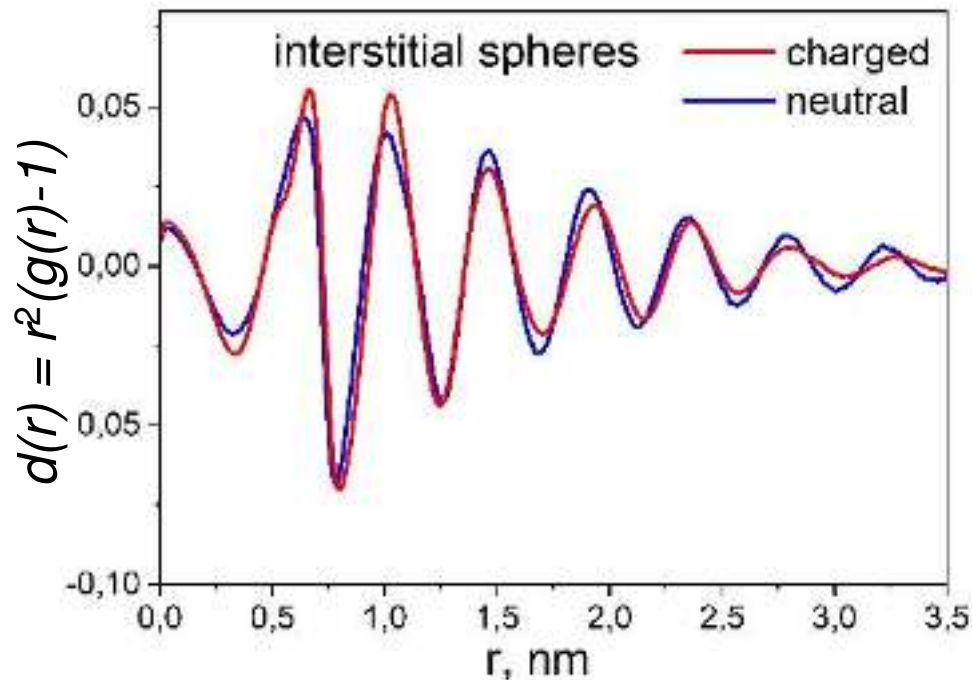
Анализ



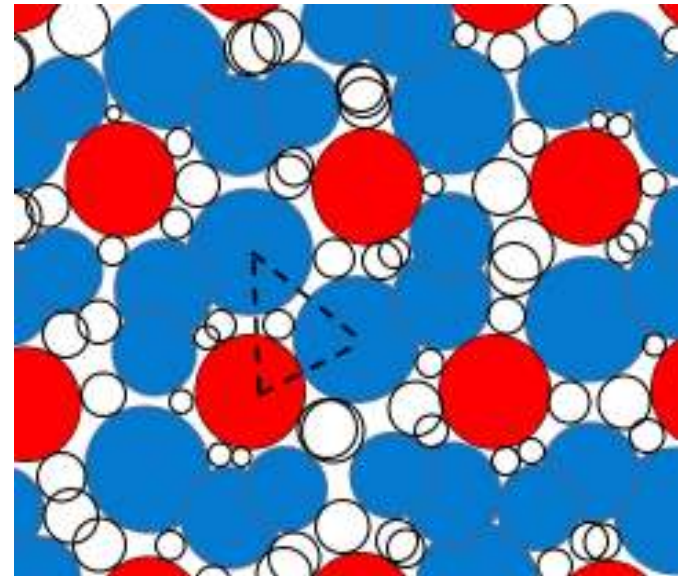
Функции $d(r) = r^2(g(r)-1)$ для заряженной и нейтральной систем.

Периоды осцилляций совпадают на широком интервале r .

Анализ интерстициальных сфер

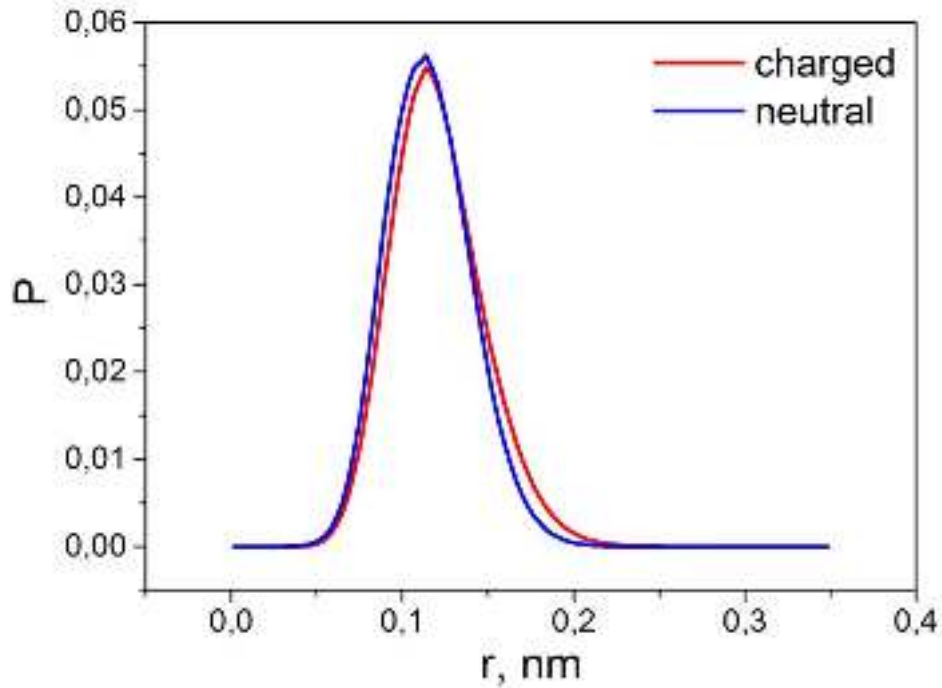


Функция $d(r)$ для центров интерстициальных сфер для заряженной и нейтральной систем.

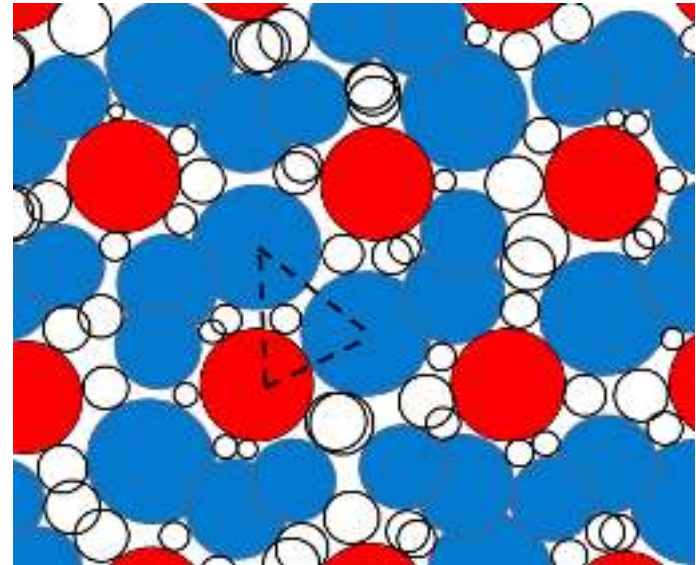


Интерстициальные сферы для молекулярной системы

Анализ пустот

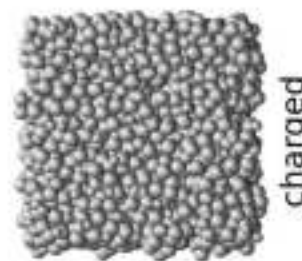
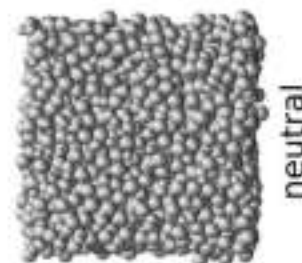
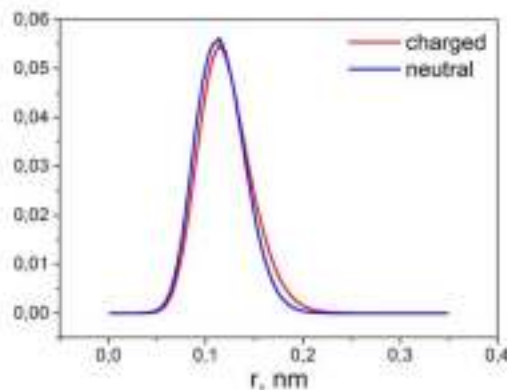
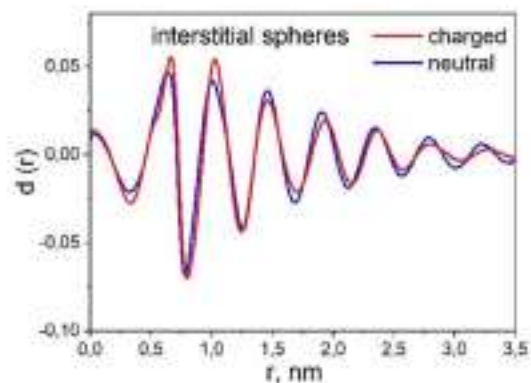
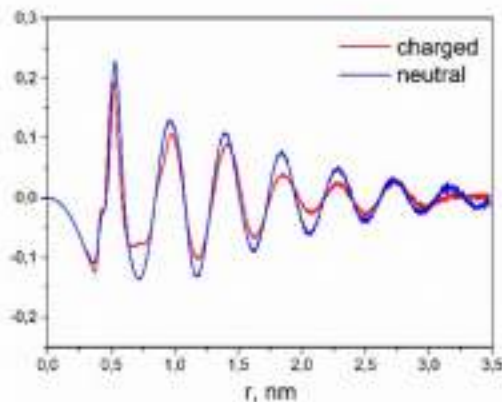
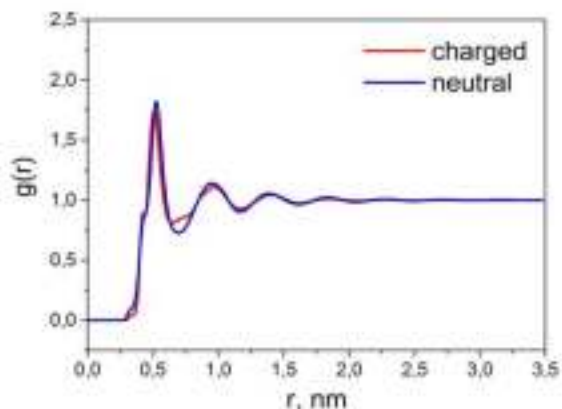


Распределения радиусов
интерстициальных сфер.



Интерстициальные сферы
для молекулярной системы

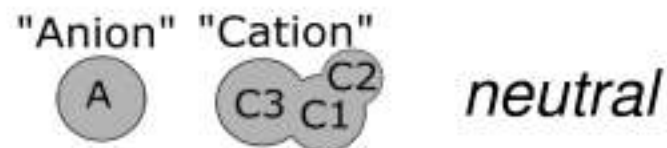
Видим, что структура **в целом** в смесях заряженных и нейтральных молекул сходной формы практически одинакова.



Общий структурный мотив в ионной жидкости определяется непроницаемостью атомов, а не зарядами.

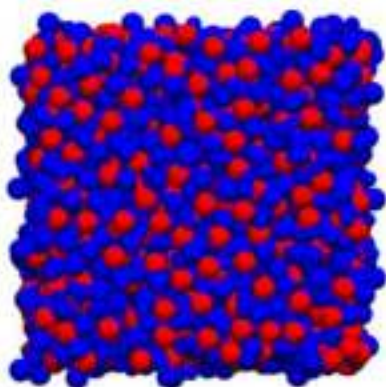
Анализ подсистем

Анионная и катионная подсистемы по-отдельности.

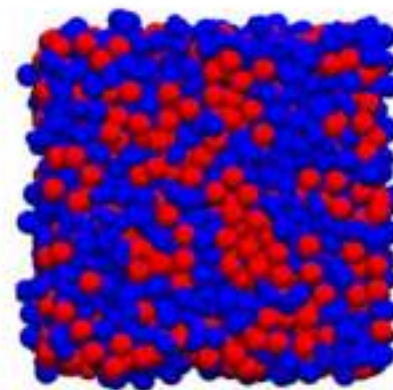


Site	x /Å	y /Å	z /Å	m /m _u	σ _i /Å	ε _i /kJ mol ⁻¹	q _i /e
C ₁	0	-0.527	1.365	67.07	4.38	2.56	.4374
C ₂	0	1.641	2.987	15.04	3.41	0.36	.1578
C ₃	0	0.187	-2.389	57.12	5.04	1.83	.1848
A	0	0	0	144.96	5.06	4.71	-.7800

Site	x /Å	y /Å	z /Å	m /m _u	σ _i /Å	ε _i /kJ mol ⁻¹	q _i /e
C ₁	0	-0.527	1.365	67.07	4.38	2.56	
C ₂	0	1.641	2.987	15.04	3.41	0.36	
C ₃	0	0.187	-2.389	57.12	5.04	1.83	
A	0	0	0	144.96	5.06	4.71	



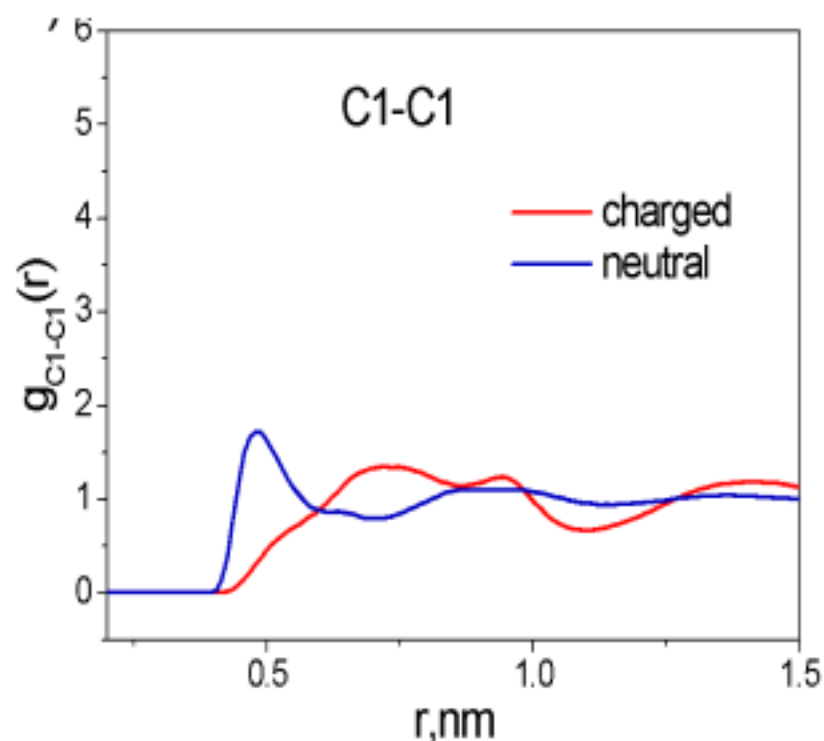
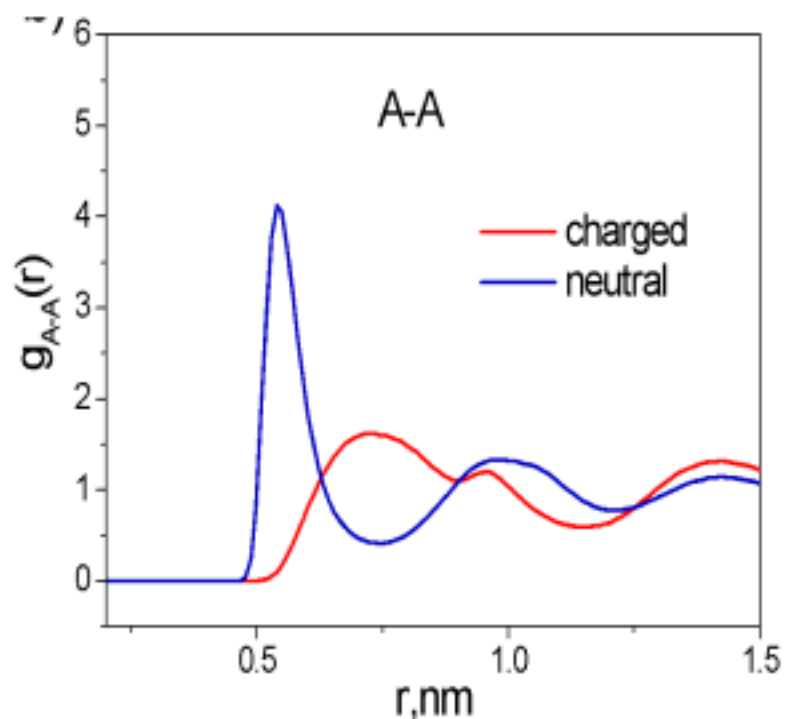
charged



neutral

Мгновенная конфигурация заряженной системы (слева) и нейтральной (справа).

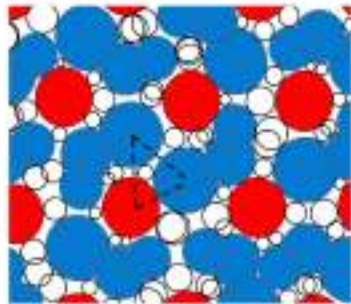
Анионная и катионная подсистемы по-отдельности.



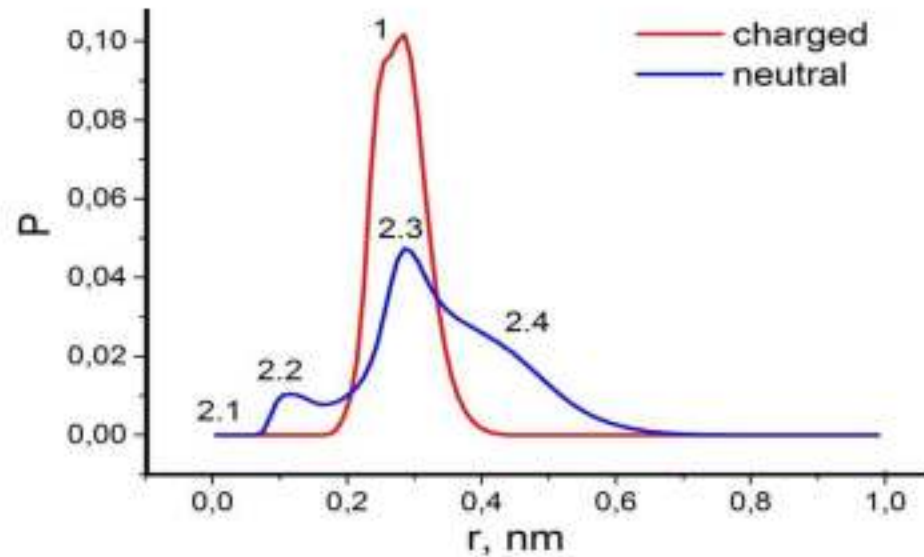
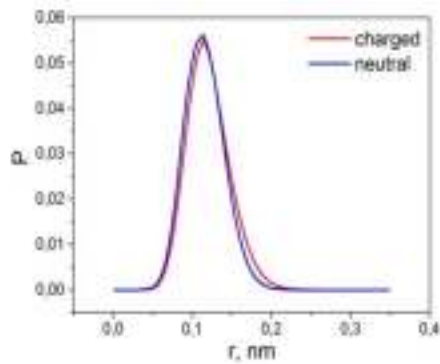
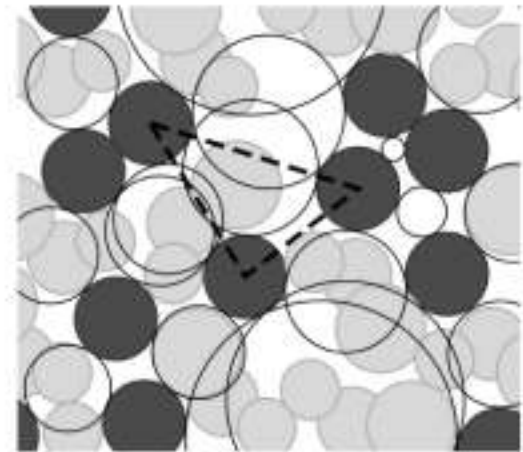
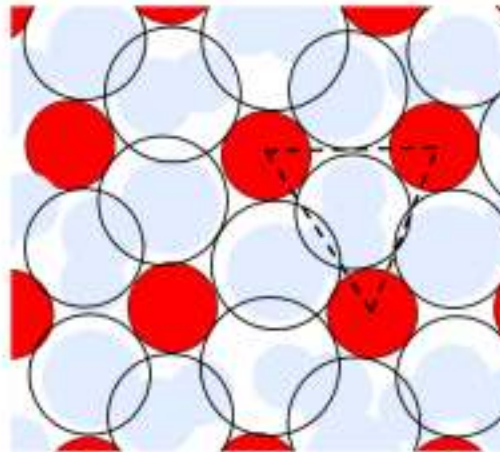
Парциальные функции радиального распределения для заряженной и нейтральной смесей.

Распределение радиусов интерстициальных сфер

Система в целом



Подсистема А



Итак, несмотря на то, что а структура заряженной и нейтральной систем в целом одинакова, структуры подсистем сильно различаются.

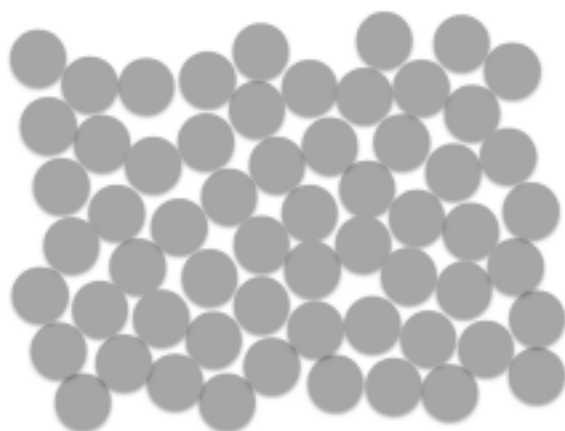
Как такое возможно?

Возможно! И это легко понять:

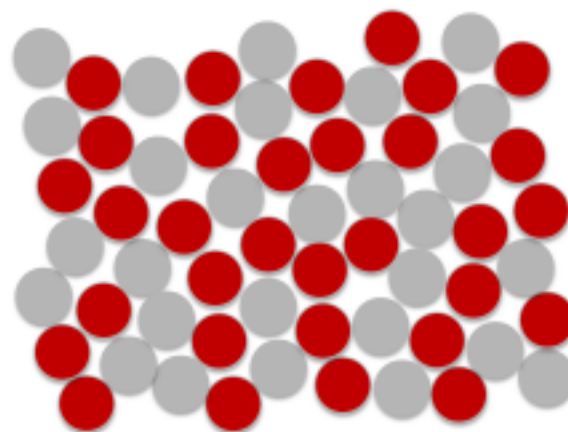
Геометрические законы упаковок непроницаемых частиц определяют набор допустимых структур (бассейн в конфигурационном пространстве).

В рамках этого бассейна возможны различные пространственные расположения частиц, реализация которых зависит от физико-химического взаимодействия между ними.

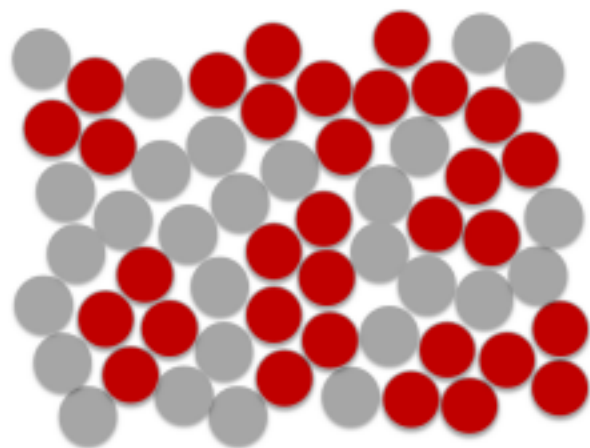
На одной и той же общей структуре могут существовать подсистемы со своими структурными особенностями



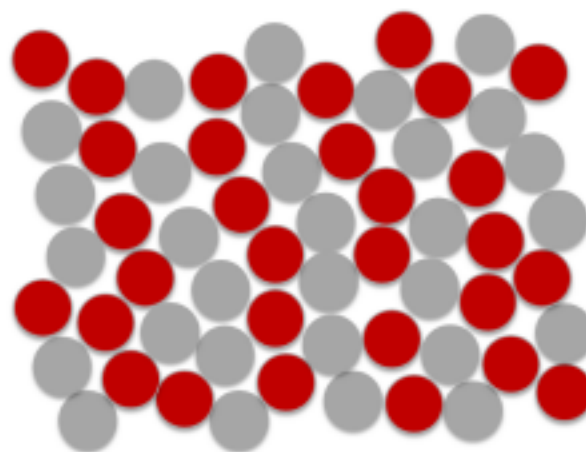
Система в целом



Подсистема выделенная случайным образом



Частицы склонные к ассоциации формируют неоднородности.



Заряженные подсистемы проявляют склонность к регулярному расположению

Заключение

1. Общие пространственные корреляции в смесях заряженных и нейтральных молекул сходной формы совпадают. Это означает, что структура в ионных жидкостях определяется, в первую очередь, непроницаемостью атомов, а не зарядами.
2. Заряды определяют взаимное расположение анионов и катионов **в рамках общей структуры**, в пределах бассейна в конфигурационном пространстве, который соответствует молекулам данной формы при данной плотности.

Спасибо за внимание