



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Μοριακή Προσομοίωση Μιγμάτων Ιοντικών Υγρών Με Αέρια

Διπλωματική Εργασία

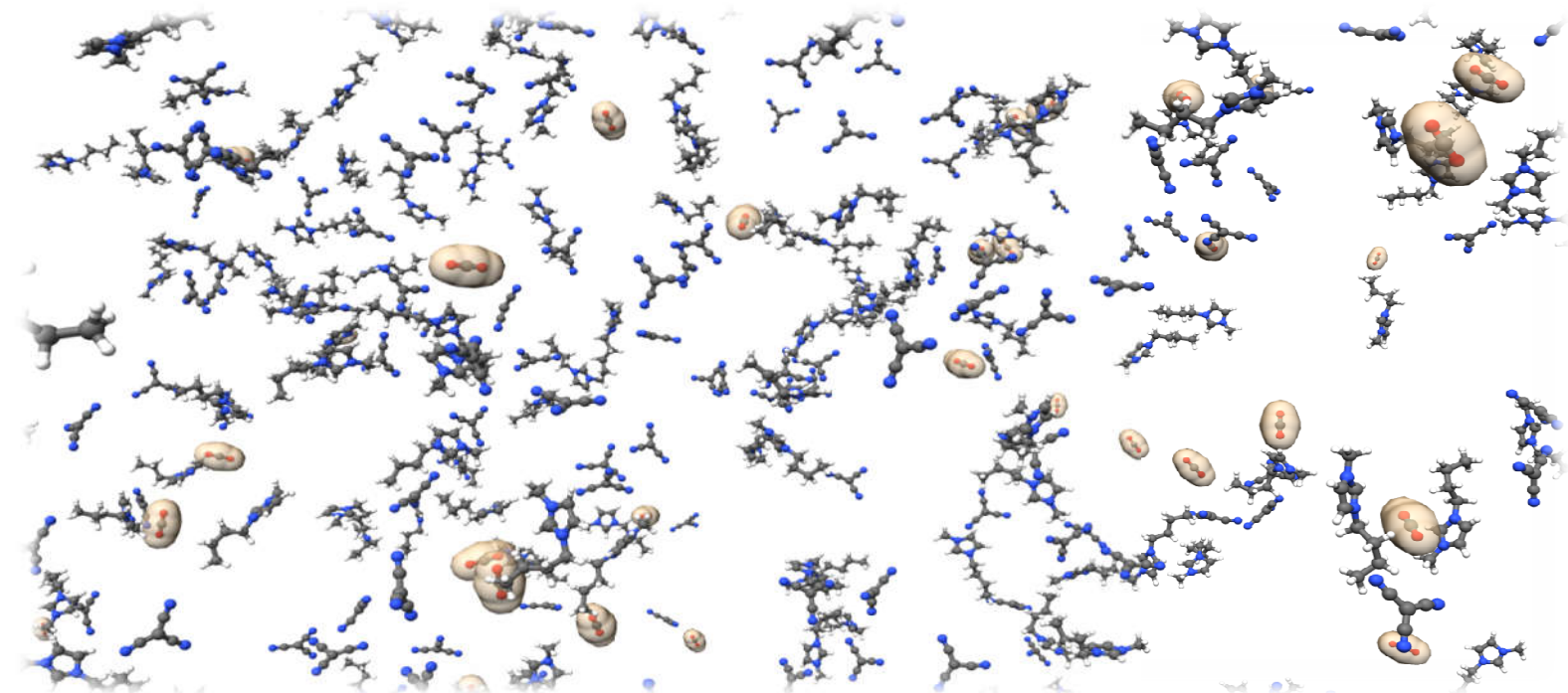
Κωνσταντίνα Καρανάσιου

Επιβλέπων καθηγητής:

Καθ. Θεόδωρος Θεοδώρου, Καθηγητής,

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.



Διπλωματική Εργασία

Μοριακή Προσομοίωση Μιγμάτων Ιοντικών Υγρών Με Αέρια

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Κωνσταντίνα Καρανάσιου, Προπτυχιακή Φοιτήτρια

ΑΜ: 05114554

Ακαδημαϊκός Υπεύθυνος

Καθηγητής Δώρος Θεοδώρου, Καθηγητής, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών,
Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Επιστημονική Υπεύθυνη

Δρ. Νίκη Βέργαδου, Ερευνήτρια Γ, Εργαστήριο Μοριακής Θερμοδυναμικής και
Μοντελοποίησης Υλικών, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ
Δημόκριτος

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Δώρος Θεοδώρου

Ημερομηνία Εξέτασης

10/7/20

*“The most important questions of life are, for the most part, really only
problems of probability”*

PierreSimon, marquisdeLaplace

Ευχαριστήριο Σημείωμα

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μοριακής Θερμοδυναμικής και Μοντελοποίησης Υλικών, στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών υπό την επίβλεψη της Δρος Νίκης Βέργαδου, Ερευνήτριας Γ.

Σε αυτήν την ομολογουμένως καθ'όλα ιδιαίτερη πορεία μου ως την απόκτηση του πολυπόθητου διπλώματος μου, οφείλω, και πρέπει, να ευχαριστήσω θερμά τη Δρα Νίκη Βέργαδου που υπήρξε αδιαμφισβήτητη συμπαραστάτρια και ακούραστη καθοδηγήτρια στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, για την παραχώρηση των ερευνητικών της πόρων σε μένα, για την αμέριστη βοήθεια της, την ατέρμονη υπομονή της και την βαθιά επιείκεια και ανθρωπιά της. Δεν μπορώ βεβαίως να μην ευχαριστήσω τον κύριο Δώρο Θεοδώρου, επίσημο επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να γνωρίσω έναν τομέα της επιστήμης άγνωστο σε εμένα μέχρι και τη στιγμή που μου ανατέθη το θέμα της εργασίας αυτής, και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να τη διεκπεραιώσω.

Καταλήγοντας, στην πορεία μου αυτή υπήρξαν και άλλοι άνθρωποι που με υποστήριξαν και με ενθάρρυναν να συνεχίσω παρά τα όποια εμπόδια ενδεχομένως συνάντησα και χωρίς αυτούς το έργο αυτό δεν θα ήταν δυνατόν.

Σας ευχαριστώ θερμά και από καρδιάς, όλους.

Περίληψη

Τα ιοντικά υγρά, τα οποία είναι άλατα σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου, έχουν αναγνωρισθεί, τα τελευταία είκοσι χρόνια και κυρίως την τελευταία δεκαετία, για τον ιδιαίτερο συνδυασμό σημαντικών ιδιοτήτων όπως τα χαμηλό ιξώδες, η ιοντική τους αγωγιμότητα και η θερμική τους σταθερότητα, που τα καθιστά ιδανικά για χρήση σε ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών χάρη στο σύνολο των ευνοϊκών ιδιοτήτων τους. Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται, μεταξύ άλλων, ως διαλύτες, λιπαντικά, μεταφορείς φαρμάκων, ηλεκτρολύτες σε πλήθος ενεργειακών εφαρμογών, μέσα πολυμερισμού, αντιμικροβιακοί παράγοντες και βιοκτόνα. Οι έρευνες γύρω από το πεδίο των ιοντικών υγρών, τόσο υπολογιστικές όσο και πειραματικές, πληθαίνουν συνεχώς.

Ο τεράστιος αριθμός (δεκάδες δισεκατομμύρια) πιθανών ιοντικών υγρών με μεγάλη ποικιλομορφία στη χημική δομή, η οποία επηρεάζει τα χαρακτηριστικά τους και τη μακροσκοπική τους συμπεριφορά, επιτρέπει το σχεδιασμό ιοντικών υγρών με συγκεκριμένες ιδιότητες. Προκειμένου να γίνει εφικτός ο σχεδιασμός σε μοριακό επίπεδο υλικών για συγκεκριμένη χρήση, είναι απαραίτητη η κατανόηση της σχέσης μεταξύ χημικής δομής και ιδιοτήτων και η συμβολή των μοριακών προσομοιώσεων στην κατεύθυνση αυτή είναι πολύ μεγάλης σημασίας.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη του ιοντικού υγρού $[bmim]^+[TCM]^-$ με μεθόδους μοριακής προσομοίωσης. Μεταξύ άλλων εφαρμογών η συγκεκριμένη οικογένεια ιοντικών υγρών έχει αναγνωρισθεί ως κατάλληλη για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα. Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής και μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του CO_2 στις θερμοδυναμικές, δομικές και δυναμικές ιδιότητες του ιοντικού υγρού σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν με χρήση λογισμικού LAMMPS, εφαρμόζοντας ένα υπάρχον πεδίο δυνάμεων, το οποίο είχε ήδη βελτιστοποιηθεί και επαληθευτεί για την συγκεκριμένη οικογένεια ιοντικών υγρών.

Επιπλέον, εξήχθησαν ισόθερμες ρόφησης για συστήματα ιοντικού υγρού και CO_2 με την εφαρμογή μιας μεθόδου πολλαπλών βημάτων, η οποία αποτελούνταν από διεξαγωγή ακολουθίας προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής υπό διορθούμενη πίεση και δοκιμαστικών ενθέσεων σωματιδίων κατά Widom. Η μέθοδος Widom αποτελεί μια στατιστική θερμοδυναμική προσέγγιση μέσω της οποίας μετρείται το χημικό δυναμικό και μέσω αυτού η πηκτικότητα. Τα βήματα της μεθόδου επαναλαμβάνονταν μέχρι να υπάρξει σύγκλιση της πίεσης.

Το σύστημα ιοντικού υγρού και CO_2 μελετήθηκε για ένα εύρος πιέσεων από 0.1 – 10 MPa, όπως προκύπτει από τα δεδομένα των ισοθέρμων ρόφησης, και για ένα εύρος θερμοκρασιών από τους 298.15K έως και τους 398.15K για τρεις συστάσεις CO_2 $x=0.1$, $x=0.2$ και $x=0.4$. Συνολικά, το CO_2 επιφέρει μια μικρή αλλά συστηματική αύξηση στην πυκνότητα του ιοντικού υγρού από 0.1%-1%, χωρίς όμως να επηρεάζει σημαντικά τις δομικές ιδιότητες του ιοντικού υγρού, καταλαμβάνοντας μάλλον κατά κύριο λόγο προϋπάρχουσες περιοχές ελεύθερου όγκου. Το φαινόμενο αυτό συνοδεύεται από τη μείωση του γραμμομοριακού όγκου, σε πλήρη συμφωνία με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Παρόλη την μικρή

αύξηση στην πυκνότητα, παρατηρείται μία σημαντική αύξηση στις δυναμικές ιδιότητες του συστήματος, όπως στον συντελεστή αυτο-διάχυσης των ιόντων. Στη χαμηλή θερμοκρασία (298K) στην οποία το καθαρό ιοντικό υγρό εμφανίζει χαρακτηρισικά υπέρψυκτου υγρού, παρατηρείται αύξηση μέχρι και 200% με την αύξηση αυτή να μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας, όπου ήδη η κινητική του συστήματος είναι αρκετά πιο γρήγορη. Το ιξώδες του συστήματος μειώνεται με την προσθήκη CO₂ και με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε συνέπεια με την αύξηση της διαχυτότητας των ιόντων. Η αποτελεσματικότητα των υπολογιστικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν ελέγχθηκε με σύγκριση των προβλέψεων με διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις και δεδομένα που υπάρχουν στην βιβλιογραφία και βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά.

Abstract

Ionic liquids are salts that are in the liquid state at room temperature. During the past decade they have been gaining ground on a vast number of applications thanks to their unique combinations of properties such as non-volatility, ionic conductivity, chemical stability, wide range of temperatures over which they remain in the liquid state, and thermal stability. Ionic liquids are used in many applications such as solvents, lubricants, drug carriers, electrolytes, polymerization media, biocidal products and antimicrobial agents etc. Research in the field of ionic liquids is constantly growing, and experimental as well as computational studies offer great insight into their physicochemical properties.

The vast number of possible ionic liquids with great diversity in their chemical structure, which affects their features and their macroscopic behavior, offers the advantage of designing ionic liquids with desired properties. The design, from the molecular level, of task-specific ionic liquids necessitates the fundamental understanding of the relation between chemical structure, macroscopic properties, and performance in applications. Molecular simulation has an important contribution in this direction.

This work is focused on studying the [bmim]⁺[TCM]⁻ ionic liquid through molecular simulation methods. Among other applications, this specific category of ionic liquids is considered as appropriate for CO₂ capture. Series of molecular simulations have been conducted using the molecular dynamics method and the effect of CO₂ on the thermodynamic, structural and dynamical properties of the ionic liquid at different temperature has been studied thoroughly. For the molecular simulations we used the LAMMPS programme, applying an existing force field which was optimized and verified for this certain family of ionic liquids.

Furthermore, sorption isotherms were calculated for the mixtures of ionic liquids and CO₂ through an iterative method that incorporates series of molecular dynamics simulations and the Widom test particle insertion method, the latter being a statistical thermodynamic approach that enables the calculation of chemical potential.

The mixture of the ionic liquid and CO₂ was studied over a range of pressure values 0.1-10MPa and over a range of temperature values 298.15K – 398.15K for three values of CO₂ concentration. The presence of CO₂ induces a very small but systematic increase in the system's densities of the order of 0.1%-1%, while simultaneously the local structure remains rather unaffected even at high CO₂ concentrations, as CO₂ is probably accommodated in pre-existing regions of unoccupied volume between the ions. A decrease in the system's molar volume was observed, which is in very good agreement with experimental data in the same ionic liquid/CO₂ systems. An enhancement of the dynamics of the ionic liquid was also calculated as a function of CO₂ concentration, with the ion self-diffusion coefficient exhibiting even an increase of 200% at the lowest temperature of 298K, at which the pure system exhibits characteristics of a super-cooled liquid. The viscosity of the system appears to be reduced when intensifying the presence of CO₂ and when increasing the temperature in a self-consistent manner with the enhancement of the systems dynamics. The

predictions of the implemented methodology were directly compared and found in very good agreement with available experimental data.

Πίνακας Περιεχομένων

1	Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	14
1.1	Εισαγωγή Ιοντικών Υγρών	14
1.2	Κατηγορίες Κοινά Χρησιμοποιούμενων Ιοντικών Υγρών	15
1.3	Ιδιότητες Ιοντικών Υγρών Με βάση Το Ιμιδαζόλιο	15
1.3.1	Ιοντικά Υγρά Με Βάση Το Ιμιδαζόλιο Με Κυανούχα Ανιόντα	18
1.4	Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών	19
1.4.1	Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών Στην Ενέργεια	19
1.4.2	Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών Στην Επιστήμη Των Πολυμερών	21
1.4.3	Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών Ως Engineering fluids (Μηχανικά ρευστά)	22
1.4.4	Καινοτόμα Υλικά Από Ιοντικά Υγρά	23
1.4.5	Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών Στη Βιοϊατρική	24
1.4.6	Η Ρόφηση CO ₂ Από Ιοντικά Υγρά	25
1.5	Υπολογιστική Μελέτη Ιοντικών Υγρών – Δυσκολίες Και Προκλήσεις Που Ενέχει Η Μοριακή Τους Προσομοίωση	28
1.6	Το Υπό Μελέτη Σύστημα Και Οι Βασικοί Στόχοι	29
1.7	Δομή Της Εργασίας	30
2	Κεφάλαιο 2: Βασικά Στοιχεία Υποβάθρου Μοριακών Προσομοιώσεων	32
2.1	Στατιστική Μηχανική	32
2.1.1	Στατιστικά Σύνολα	32
2.2	Αλγόριθμοι Θερμοστατών	34
2.3	Αλγόριθμοι Βαροστατών	35
2.4	Δειγματοληψία Από Σύνολα	35
2.5	Μοριακή Δυναμική	36
2.5.1	Αριθμητική Ολοκλήρωση	37
2.5.2	Πεδίο Δυνάμεων	39
2.5.3	Περιοδικές Οριακές Συνθήκες	40
2.5.4	Ο Υπολογισμός Των Αλληλεπιδράσεων Μικρής Εμβέλειας (short-range)	40
2.5.5	Ο Υπολογισμός Των Μακράς Εμβέλειας Αλληλεπιδράσεων (long-range)	41
2.6	Μέθοδοι Υπολογισμού Ρόφησης	42
3	Κεφάλαιο 3: Μεθοδολογία	45
3.1	Το Πεδίο Δυνάμεων	45
3.2	Δημιουργία Αρχικών Δομών Και Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής	47
3.2.1	Καθαρό Ιοντικό Υγρό	47
3.2.2	Μίγματα Ιοντικού Υγρού Με CO ₂	48
3.2.3	Λεπτομέρειες Προσομοιώσεων	50

3.3	Υπολογιστική Διαδικασία Για Τον Υπολογισμό Των Ισόθερων Ρόφησης.....	51
4	Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα	53
4.1	Θερμοδυναμικές Ιδιότητες	53
4.1.1	Πυκνότητα Και Μεταβολή Του Όγκου	53
4.1.2	Ισοθερμοκρασιακός Συντελεστής Συμπίεσότητας.....	59
4.2	Δομικές Ιδιότητες	62
4.2.1	Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής- RDF	62
4.3	Ισόθερες Ρόφησης	72
4.4	Συντελεστής Αυτο-διάχυσης.....	75
4.5	Ιξώδες	82
5	Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα Και Μελλοντικά Σχέδια.....	85
	Βιβλιογραφία	87

Κατάλογος Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΤΑ ΠΙΟ ΣΥΝΗΘΗ ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΚΑΙ ΑΝΙΟΝΤΑ	15
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΤΑ ΠΙΟ ΣΥΝΗΘΙΣΜΕΝΑ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΙΜΙΔΑΖΟΛΙΟ	16
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΙ ΘΕΡΜΟΣΤΑΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΠΙΟ ΣΥΧΝΑ ΣΤΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ	34
ΠΙΝΑΚΑΣ 4: ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΙΜΩΝ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΜΟΡΙΟ ΤΟΥ CO ₂ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΡΜ2	46
ΠΙΝΑΚΑΣ 5: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ CO ₂ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΙΟΝΤΩΝ	47
ΠΙΝΑΚΑΣ 6: ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ CO ₂ ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΟΥ ΜΟΡΙΩΝ CO ₂	50
ΠΙΝΑΚΑΣ 7: ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ CO ₂	53
ΠΙΝΑΚΑΣ 8: ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙ ΤΟΙΣ ΕΚΑΤΟ (%) ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΟ ΚΑΘΑΡΟ ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ CO ₂ ΚΑΙ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ.	54
ΠΙΝΑΚΑΣ 9: ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΚΑΘΑΡΟ [BMIM] ⁺ [TCM] ⁻	55
ΠΙΝΑΚΑΣ 10: ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΟΓΚΟΥ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΟΓΚΟΥ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ CO ₂ ΣΤΟΥΣ 298.15K	56
ΠΙΝΑΚΑΣ 11: ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΟΓΚΟΥ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΟΓΚΟΥ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ CO ₂ ΣΤΟΥΣ 363.15K	57
ΠΙΝΑΚΑΣ 12: ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΟΓΚΟΥ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΟΓΚΟΥ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ CO ₂ ΣΤΟΥΣ 398.15K	57
ΠΙΝΑΚΑΣ 13: ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ CO ₂	60
ΠΙΝΑΚΑΣ 14: ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΚΑΘΑΡΟΥ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ	60
ΠΙΝΑΚΑΣ 15: ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΙΜΩΝ ΠΙΕΣΗΣ ΠΟΥ ΕΞΑΧΘΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ WIDOM ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ	73
ΠΙΝΑΚΑΣ 16: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΥΤΟΔΙΑΧΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟ ΚΑΘΑΡΟ ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ	76
ΠΙΝΑΚΑΣ 17: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 298.15K	76
ΠΙΝΑΚΑΣ 18: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΥΤΟΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 363.15K	77
ΠΙΝΑΚΑΣ 19: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΥΤΟΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΟΥΣ 398.15K	77
ΠΙΝΑΚΑΣ 20: ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙ ΤΟΙΣ ΕΚΑΤΟ ΑΥΞΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΥΤΟΔΙΑΧΥΣΗΣ	78
ΠΙΝΑΚΑΣ 21: ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΙΜΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ E _d ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ CO ₂	81
ΠΙΝΑΚΑΣ 22: ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΙΞΩΔΟΥΣ Η (Pa·s) ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ GREEN-KUBO	82
ΠΙΝΑΚΑΣ 23: ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΙΜΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ ΡΩΗΣ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ CO ₂	84

Κατάλογος Εικόνων

ΕΙΚΟΝΑ 1.1: ΤΑ ΠΙΟ ΣΥΝΗΘΙΣΜΕΝΑ ΚΥΑΝΟΥΧΑ ΑΝΙΟΝΤΑ	18
ΕΙΚΟΝΑ 1.2: ΟΙ ΔΟΜΕΣ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ [BMIM] ⁺ ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΚΑΙ ΑΝΙΟΝΤΟΣ [TCM] ⁻ ΔΕΞΙΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ	29
ΕΙΚΟΝΑ 3.1: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ ΣΤΟΥΣ 398K ΜΕ ΣΥΣΤΑΣΗ CO ₂ 0.4 ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΠΡΩΤΩΝ ΒΗΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΑΝΑΦΕΡΘΗΚΑΝ. ΤΟ ΛΕΥΚΟ ΚΟΥΤΙ ΥΠΟΔΗΛΩΝΕΙ ΤΟ ΚΟΥΤΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ... ..	48
ΕΙΚΟΝΑ 3.2: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ 200 ΖΕΥΓΑΡΙΩΝ ΑΝΙΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΚΑΙ 22 ΜΟΡΙΩΝ CO ₂ ΣΤΟΥΣ 298.15K. ΤΟ ΛΕΥΚΟ ΚΟΥΤΙ ΥΠΟΔΗΛΩΝΕΙ ΤΟ ΚΟΥΤΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ.	49
ΕΙΚΟΝΑ 4.1: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ-ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ. ΤΑ ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ, ΕΝΩ ΤΑ ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΕ ΤΙΜΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ. ΤΟ ΣΦΑΛΜΑ ΕΜΠΙΠΤΕΙ ΕΝΤΟΣ ΤΩΝ ΟΡΙΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.	54

ΕΙΚΟΝΑ 4.2: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΕΠΙ ΤΟΙΣ ΕΚΑΤΟ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ. ΤΟ ΣΦΑΛΜΑ ΕΜΠΙΠΤΕΙ ΕΝΤΟΣ ΤΩΝ ΟΡΙΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.	55
ΕΙΚΟΝΑ 4.3: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΤΟ ΚΑΘΑΡΟ ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΚΑΙ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ. ΤΑ ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ, ΕΝΩ ΤΑ ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ (GARDAS ET AL). ΤΟ ΣΦΑΛΜΑ ΕΜΠΙΠΤΕΙ ΕΝΤΟΣ ΤΩΝ ΟΡΙΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.....	56
ΕΙΚΟΝΑ 4.4: ΕΠΙ ΤΟΙΣ ΕΚΑΤΟ ΑΥΞΗΣΗ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ ΣΑΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ CO ₂ . ΤΟΣΦΑΛΜΑ ΕΜΠΙΠΤΕΙ ΕΝΤΟΣ ΤΩΝ ΟΡΙΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.	57
ΕΙΚΟΝΑ 4.5: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΟΛΑΡΙΚΟΥ ΟΓΚΟΥ ΤΟΥ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΤΟΥ CO ₂ . ΤΑ ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΕ ΤΙΜΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΝΩ ΤΟ ΑΝΟΙΧΤΟ ΣΥΜΒΟΛΟ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ.	58
ΕΙΚΟΝΑ 4.6: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ- ΣΥΣΤΑΣΗΣ CO ₂ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ.	61
ΕΙΚΟΝΑ 4.7: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ - ΠΙΕΣΗΣ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ. ΤΑ ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΝΩ ΤΑ ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ.....	61
ΕΙΚΟΝΑ 4.8: ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΚΤΙΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΣΤΟΥΣ 298.15Κ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ: (Α) ΑΝΙΟΝΤΟΣ-ΑΝΙΟΝΤΟΣ, (Β) ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ-ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΚΑΙ (Γ) ΑΝΙΟΝΤΟΣ-ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ.	64
ΕΙΚΟΝΑ 4.9: ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΚΤΙΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΣΤΟΥΣ 363.15Κ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ: (Α) ΑΝΙΟΝΤΟΣ-ΑΝΙΟΝΤΟΣ, (Β) ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ-ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΚΑΙ (Γ) ΑΝΙΟΝΤΟΣ-ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ.	65
ΕΙΚΟΝΑ 4.10: ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΚΤΙΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΣΤΟΥΣ 398,15Κ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ: (Α) ΑΝΙΟΝΤΟΣ-ΑΝΙΟΝΤΟΣ, (Β) ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ-ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΚΑΙ (Γ) ΑΝΙΟΝΤΟΣ-ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ.	67
ΕΙΚΟΝΑ 4.11: ΣΥΓΚΡΙΣΗ RDF ΖΕΥΓΩΝ: ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥ ΤΕΛΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΗΣ ΑΛΚΥΛΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟΥ CO ₂ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟΥ ΙΜΙΔΑΖΟΛΙΚΟΥ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ ΤΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟΥ CO ₂ , ΣΕ ΜΕΙΓΜΑ ΜΕ ΣΥΣΤΑΣΗ CO ₂ χ=0.4.....	68
ΕΙΚΟΝΑ 4.12: ΣΥΓΚΡΙΣΗ RDF ΖΕΥΓΩΝ: ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΤΟΥ ΑΝΙΟΝΤΟΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟΥ CO ₂ ΚΑΙ ΤΟΥ ΚΕΝΤΡΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟΥ ΑΝΙΟΝΤΟΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟΥ CO ₂ , ΣΕ ΜΕΙΓΜΑ ΜΕ ΣΥΣΤΑΣΗ CO ₂ χ=0.4.....	68
ΕΙΚΟΝΑ 4.13: ΣΥΓΚΡΙΣΗ RDF ΖΕΥΓΩΝ: ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΤΟΥ ΑΝΙΟΝΤΟΣ ΜΕ ΤΟΝ ΤΕΛΙΚΟ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΗΣ ΑΛΚΥΛΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΤΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΤΟΥ ΑΝΙΟΝΤΟΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟΥ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ ΤΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ, ΣΕ ΜΕΙΓΜΑ ΣΥΣΤΑΣΗΣ CO ₂ χ=0.4.	69
ΕΙΚΟΝΑ 4.14: ΣΥΓΚΡΙΣΗ RDF ΑΖΩΤΟΥ ΤΟΥ ΑΝΙΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟΥ ΙΜΙΔΑΖΟΛΙΚΟΥ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΩΝ 398.15Κ ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ.	70
ΕΙΚΟΝΑ 4.15: ΣΥΓΚΡΙΣΗ RDF ΤΕΛΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΛΚΥΛΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΑ CO ₂ ΣΤΟΥΣ 398.15Κ ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΟΥ CO ₂	71
ΕΙΚΟΝΑ 4.16: ΣΥΓΚΡΙΣΗ RDF ΑΖΩΤΟΥ ΤΟΥ ΑΝΙΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΑ ΤΟΥ CO ₂ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΩΝ 398.15Κ ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ.	71
ΕΙΚΟΝΑ 4.17: ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 398.15Κ ΚΑΙ ΣΕ ΜΕΙΓΜΑ ΜΕ ΣΥΣΤΑΣΗ CO ₂ χ=0.1.	73
ΕΙΚΟΝΑ 4.18: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ CO ₂ . ΤΑ ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΝΩ ΤΑ ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΑΠΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ. ..	74
ΕΙΚΟΝΑ 4.19: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ. ΤΑ ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΝΩ ΤΑ ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΑΠΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ. ..	74
ΕΙΚΟΝΑ 4.20: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ CO ₂ . ΤΑ ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΝΩ ΤΑ ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΣΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ. ..	79
ΕΙΚΟΝΑ 4.21: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ CO ₂ . ΤΑ ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΥΝ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΝΩ ΤΑ ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΣΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ.....	79

ΕΙΚΟΝΑ 4.22: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ CO_2 ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ CO_2 ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ. ΤΑ ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΝΩ ΤΟ ΑΝΟΙΧΤΟ ΠΡΟΚΥΠΤΕΙ ΑΠΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ.....	80
ΕΙΚΟΝΑ 4.23: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ CO_2 ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ.	80
ΕΙΚΟΝΑ 4.24: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΥΤΟΔΙΑΧΥΣΗΣ CO_2 ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟΝ ΛΟΓΟ $1/T$ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ CO_2	81
ΕΙΚΟΝΑ 4.25: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΙΞΩΔΟΥΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ. ΤΑ ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΥΜΒΟΛΑ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΝΩ ΤΑ ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΑΠΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ. ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΟ ΣΦΑΛΜΑ ΕΜΠΙΠΤΕΙ ΕΝΤΟΣ ΤΩΝ ΟΡΙΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.....	83
4.26: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΤΙΜΩΝ ΙΞΩΔΟΥΣ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟΝ ΛΟΓΟ $1/T$ ΣΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ CO_2	83

Μοριακή Προσομοίωση Μειγμάτων Ιοντικών Υγρών Με Αέρια

1 Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή Ιοντικών Υγρών

Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα ή μείγματα αλάτων που τήκονται κάτω από τους 100°C και συχνά κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου.

Οπρώτος ορισμός για τα ιοντικά υγρά υπήρξε ο παρακάτω: «άλατα ελεύθερα από νερό που τήκονται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, έως και 100°C». Επιπλέον, συχνά, γίνεται η διάκριση ανάμεσα στα ιοντικά υγρά με $T_m < 373$ K και τα ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου ή room-temperature ionic liquids (RTILs) με $T_m < 298$ K [1]. Η πρώτη αναφορά ενός υγρού άλατος σε θερμοκρασία δωματίου, της νιτρικής αιθυλαμίνης, εντοπίζεται το 1914, αλλά ακολούθως δεν είχε αναγνωριστεί πως η χημεία αυτών των διαλυτών θα έκρυβε κάποιο ενδιαφέρον. Τα οργανικά χλωροαργιλικά άλατα πρωτοαναφέρθηκαν το 1951, μελετήθηκαν με λεπτομέρεια από το 1970 και έπειτα, και θεωρούνται σήμερα ως η πρώτη γενιά ιοντικών υγρών. Το 1990 έγινε σαφές πως πολλοί ιοντικοί συνδυασμοί σχηματίζουν σταθερά ιοντικά υγρά. Έκτοτε τα ιοντικά υγρά έχουν γίνει εξαιρετικά δημοφιλή στη βιομηχανία και στην εκπαίδευση. [2]

Τα ιοντικά υγρά αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα. Τα περισσότερα ιοντικά υγρά αποτελούνται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο πολυατομικό ανιόν [3].

Τα ιοντικά υγρά αναγνωρίζονται ως νέοι διαλύτες και προηγμένα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ πεδίο διεργασιών και εφαρμογών. Αυτό το γεγονός αποδίδεται κυρίως στην εξαιρετική χημική “ευελίξια” που έχουν εξαιτίας της ποικιλίας που υπάρχει στη χημική τους δομή που κατ’επέκταση επιτρέπει το σχεδιασμό ιοντικών υγρών, με συγκεκριμένη και προσδιορισμένη λειτουργία («task specific ionic liquids»), με ελεγχόμενες μακροσκοπικές ιδιότητες. Εκτός από τα παραπάνω σημαντικά χαρακτηριστικά, τα ιοντικά υγρά επίσης φέρουν ένα σύνολο εξαιρετικών ιδιοτήτων όπως αμελητέα τάση ατμών, μη ευφλεκτότητα, καλή θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα, μεγάλο εύρος θερμοκρασιών στο οποίο παραμένουν σε υγρή κατάσταση (εύρος 300°C-συγκριτικά, το νερό έχει εύρος 100°C ενώ η αμμωνία έχει εύρος 44°C [3]), πολύ καλές διαλυτικές ικανότητες για ένα ευρύ πεδίο ανόργανων, οργανικών και πολυμερικών υλικών, και σε πολλές περιπτώσεις υψηλή απορρόφηση του CO₂ και χωρητικότητα διαχωρισμού. [2][4]

Τα απλά ανόργανα άλατα, όπως το NaCl, τήκονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που καθιστά τη χρήση τους ως διαλυτών για χημικές διεργασίες αδύνατη. Άλατα που φέρουν οργανικά κατιόντα, όπως τα ιοντικά υγρά, επιτρέπουν την υγρή κατάσταση σε πιο μέτριες θερμοκρασίες. [2][3]

Εξαιτίας του τεράστιου αριθμού ανιόντων και κατιόντων που μπορούν να συνδυαστούν, δημιουργώντας ένα ιοντικό υγρό, υποστηρίζεται ότι υπάρχουν περίπου 10^{18} πιθανές δομές ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου[5].

1.2 Κατηγορίες Κοινά Χρησιμοποιούμενων Ιοντικών Υγρών

Η κατηγοριοποίηση των ιοντικών υγρών είναι αρκετά περίπλοκη, ανάλογα με τη χημική δομή των ιόντων που τα αποτελούν. Μία διάκριση των ιοντικών υγρών, χωρίς αυτή να είναι αυστηρή, είναι τα πρωτικά (protic) και τα μη πρωτικά (aprotic) ιοντικά υγρά με βάση το αν ως διαλύτες είναι δότες ηλεκτρονίων ή δέκτες ηλεκτρονίων. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και άλλες υποκατηγορίες ιοντικών υγρών όπως χειρόμορφα ιοντικά υγρά, μαγνητικά, πολυμερικά και δισθενή ιοντικά υγρά. Μερικά από τα πιο συνηθισμένα κατιόντα και ανιόντα που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση ιοντικών υγρών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Τα πιο συνήθη κατιόντα και ανιόντα

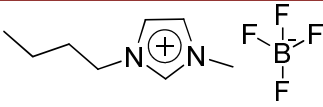
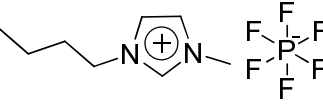
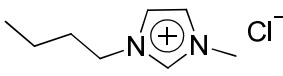
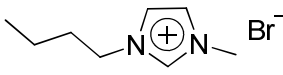
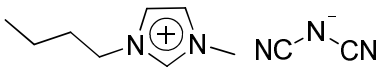
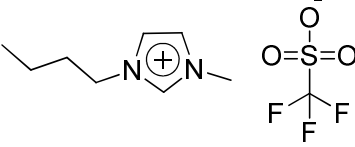
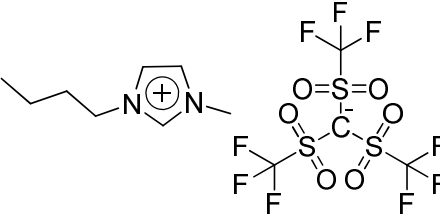
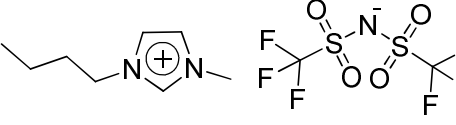
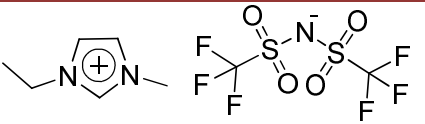
Κατιόντα	Δομή	Ανιόντα	Δομή
Βασισμένα στο ιμιδαζόλιο		Εξαφθορίδιο του φωσφόρου ($[PF_6]^-$)	
Βασισμένα στην πυριδίνη		Τετραφθορίδιο του βορίου ($[BF_4]^-$)	
Βασισμένα στο πυρολιδίνιο		Αλογόνα ($[Cl]^-$, $[Br]^-$)	Cl^- Br^-
Κατιόντα φωσφονίου		Δις(τριφθορομεθυσουλφοναμίδιο) ($[Tf_2N]^-$)	
Αμμωνιακά κατιόντα		Δικυαναμίδιο ($[N(CN)_2]^-$)	$NC-N^--CN$
Σουλφίδια		Θειοκυανικό ($[SCN]^-$)	$N\equiv S^-$

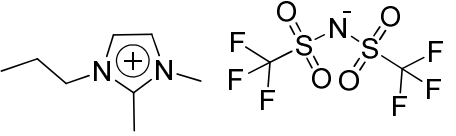
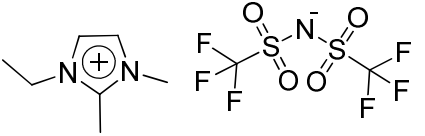
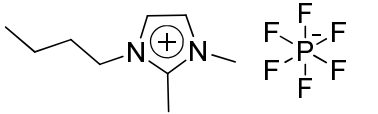
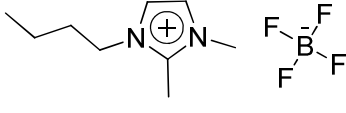
1.3 Ιδιότητες Ιοντικών Υγρών Με βάση Το Ιμιδαζόλιο

Η δυνατότητα επιλογής διαφορετικού ανιόντος και κατιόντος όπως έχει ήδη αναφερθεί οδηγεί σε έναν τεράστιο αριθμό διαφορετικών ιοντικών υγρών, η μελέτη των οποίων δεν

αγγίζει ακόμα το σύνολο τους. Από τα πιο ευρέως μελετημένα ιοντικά υγρά είναι εκείνα με κατιόντα που έχουν ως βάση το ιμιδαζόλιο. Κάποια χαρακτηριστικά ιοντικά υγρά αυτής της οικογένειας φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2: Τα πιο συνηθισμένα ιοντικά υγρά με βάση το ιμιδαζόλιο

Όνομασία (IUPAC)	Συντακτικός τύπος	Σύντμηση
Τετραφθοροβορικό 1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο		[bmim] ⁺ [BF ₄] ⁻
Εξαφθοροφωσφορικό 1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο		[bmim] ⁺ [PF ₆] ⁻
Χλωριούχο 1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο		[bmim] ⁺ [Cl] ⁻
Βρωμιούχο 1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο		[bmim] ⁺ [Br] ⁻
1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο Δικυανίδιο		[bmim] ⁺ [dca] ⁻
1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο Τριφθορομεθανοσουλφίδιο		[bmim] ⁺ [triflate] ⁻
1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο Τρι(τριφθορομεθανόσουλφ)μεθανίδιο		[bmim] ⁺ [methide] ⁻
1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο Δις(τριφθορομεθανοσουλφ)αμίδιο		[bmim] ⁺ [Tf ₂ N] ⁻
1-αιθύλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο Δις(τριφθορομεθανοσουλφ)αμίδιο		[emim] ⁺ [Tf ₂ N] ⁻

2,3-διμέθυλο-1-προπυλιμιδαζόλιο Δις(τριφθορομεθανοσουλφ)αμίδιο		[pmmim] ⁺ [Tf ₂ N] ⁻
2,3-διμέθυλο-1-αιθυλιμιδαζόλιο Δις(τριφθορομεθανοσουλφ)αμίδιο		[emim] ⁺ [Tf ₂ N] ⁻
Εξαφθοροβορικό 1-ν-βούτυλ-2,3- διμεθυλιμιδαζόλιο		[bmmim] ⁺ [PF ₆] ⁻
Τετραφθοροβορικό 1-N-βούτυλ- 2,3-διμεθυλιμιδαζόλιο		[bmmim] ⁺ [BF ₄] ⁻

Για τις ιδιότητες της οικογένειας αυτής, που είναι και το αντικείμενο ενδιαφέροντός μας, αναφέρονται συνοπτικά τα παρακάτω.

Όσον αφορά στην πυκνότητα των συστημάτων αυτών, έχει αποδειχθεί ότι ελαττώνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ όλα είναι πιο πυκνά από το καθαρό νερό[6][7]. Παραμένουν σε υγρή κατάσταση όταν βρίσκονται στην καθαρή τους μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά έχει παρατηρηθεί σε κάποιες κατηγορίες αυτών ότι κρυσταλλώνονται γρήγορα όταν εκτίθενται ακόμη και σε μικρές ποσότητες υδρατμών.[8] Επιπλέον η πυκνότητά τους, στη γενική περίπτωση, μειώνεται καθώς αυξάνεται το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος[9][7][10] και αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους του ανιόντος[8]. Τέλος, υπάρχουν διαφορές στη συμπεριφορά που επιδεικνύουν στην πυκνότητα διαλύματα ιοντικών υγρών μικρών αλυσίδων και ιοντικών υγρών πιο μεγάλων αλυσίδων[11].

Η οικογένεια των ιοντικών υγρών με βάση το ιμιδαζόλιο επιδεικνύει διαφορετικά είδη συμπεριφοράς σε σχέση με φαινόμενα κρυστάλλωσης και μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση. Σε πολλές περιπτώσεις ιοντικών υγρών με κατιόντα που έχουν ως βάση το ιμιδαζόλιο η θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση είναι πολύ χαμηλή και τυπικά κυμαίνεται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από -70°C έως -90°C [6]. Για τα ιοντικά υγρά η θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση υποδεικνύει την ενέργεια συνοχής που μειώνεται με τις απωστικές δυνάμεις Pauli και αυξάνεται μέσω κουλομπικών έλξεων και van der Waals αλληλεπιδράσεων[12].

Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα είναι μία ιδιότητα η τιμή της οποίας περιμένει κανείς να αυξάνεται με την αύξηση των ατόμων του συστήματος. Η οικογένεια των ιοντικών υγρών με βάση το ιμιδαζόλιο φαίνεται ότι ακολουθεί την πρόβλεψη αυτή[13]. Όσο πιο μεγάλο είναι το ανιόν, τόσο μεγαλύτερη η τιμή της θερμοχωρητικότητας του

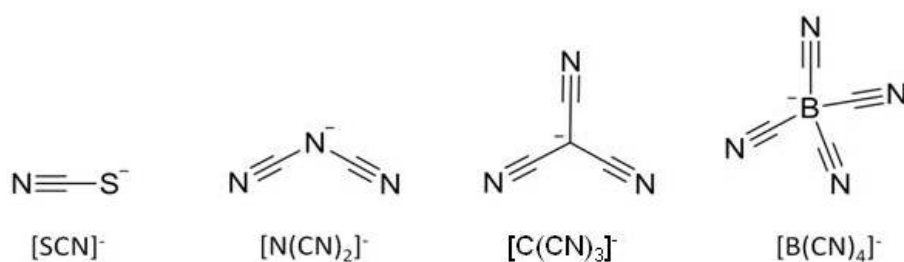
συστήματος[8], και αντίστοιχα, όσο μεγαλύτερη η αλκυλική αλυσίδα του κατιόντος τόσο μεγαλύτερη η θερμοχωρητικότητα. [8][14]

Όσον αφορά στη θερμική σταθερότητα των ιοντικών υγρών με βάση το ιμιδαζόλιο, για κάποια ιοντικά υγρά παρατηρείται ότι η θερμική σταθερότητά τους αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους του ανιόντος [8], ενώ για άλλα έχει παρατηρηθεί ότι η συμμετρία στη δομή των ιόντων (πχ. κατιόντα με μικρότερες αλκυλικές αλυσίδες [15]) ή οι ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις συμβάλλουν επίσης στην αύξηση της θερμικής σταθερότητας [16]. Γενικά, η θερμική σταθερότητα των ιοντικών υγρών εξαρτάται από τη δομή των ιόντων, ενώ θεωρείται ότι το ανιόν διαδραματίζει το σημαντικότερο ρόλο για τη σταθερότητα [17]. Ανεξάρτητα από τη δομή, κανείς πρέπει να λάβει υπόψη του τις προσμίξεις (υγρασία, αλογόνα), ή τις πειραματικές παραμέτρους στον καθορισμό της θερμικής σταθερότητας των ιοντικών υγρών [17].

1.3.1 Ιοντικά Υγρά Με Βάση Το Ιμιδαζόλιο Με Κυανούχα Ανιόντα

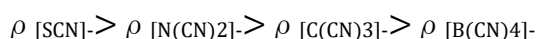
Η συγκεκριμένη υποκατηγορία ιοντικών υγρών είναι σημαντική καθώς μεταξύ άλλων εμφανίζει πολύ χαμηλό ιξώδες, γεγονός που είναι επιθυμητό σε μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως είναι το πεδίο των διαλυτών.

Τα πιο συνηθισμένα κυανούχα ανιόντα που συνδυάζονται με τα κατιόντα με βάση το ιμιδαζόλιο φαίνονται στην παρακάτω εικόνα. [18]



Εικόνα 1.1: Τα πιο συνηθισμένα κυανούχα ανιόντα

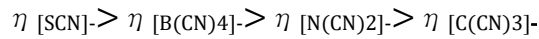
Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, η πυκνότητα των ιοντικών αυτών υγρών φαίνεται να ακολουθεί την τάση της γενικότερης κατηγορίας τους δηλαδή μειώνεται με την αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος. Δεδομένου του κατιόντος, μπορεί να ειπωθεί ότι, όπως αναμενόταν, τα ιοντικά υγρά με [BF₄]⁻ είναι πιο πυκνά σε σχέση με ιοντικά υγρά με κυανούχες ομάδες εξαιτίας της μεγαλύτερης μάζας του ατόμου του φθορίου. Επιπλέον, η πυκνότητα των συστημάτων αυτών έχει παρατηρηθεί ότι ελαττώνεται ως εξής:



Γενικά, τόσο η αύξηση του μήκους της αλειφατικής δομής του κατιόντος όσο και η άυξηση των ομάδων -CN στο ανιόν οδηγούν σε λιγότερο πυκνά ιοντικά υγρά. [18]

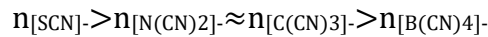
Το ιξώδες αποτελεί την ιδιότητα εκείνη που είναι πιο ευαίσθητη τόσο σε προσμίξεις αλογόνων όσο και στην ύπαρξη υγρασίας στο ιοντικό υγρό.[19] Γενικά, το ιξώδες της

κατηγορίας αυτής ιοντικών υγρών μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα, μία αύξηση από τους 298.15K στους 303.15K οδηγεί σε μείωση του ιζώδους από 14% έως και 22% σε κάποιες περιπτώσεις. Το ιζώδες αυξάνεται με την αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας των κατιόντων, καθώς γενικά αυξάνοντας την αλειφατική δομή εντείνονται οι van der Waals αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλκυλικών αλυσίδων των μορίων του κατιόντος [19]. Σε σχέση με το ανιόν το ιζώδες έχει παρατηρηθεί ότι μειώνεται ως εξής:



Στα ιοντικά υγρά με κυανούχα ανιόντα δεν υπάρχει σαφής συσχέτιση του μεγέθους του ανιόντος και του ιζώδους. Τα ιοντικά υγρά με $[\text{BF}_4]^-$ έχουν μεγαλύτερα ιζώδη από τα κυανούχα και συγκεκριμένα τα ιοντικά υγρά με $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ ως ανιόν επιδεικνύουν τα πιο χαμηλά ιζώδη [18].

Ο δείκτης διάθλασης των ιοντικών υγρών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ανιόν. Η τιμή του δείκτη διάθλασης φαίνεται να μειώνεται με την εξής σειρά:



Γενικά, ο δείκτης διάθλασης μειώνεται με το μοριακό βάρος του ανιόντος. Σύμφωνα με τον γενικό κανόνα αναμένεται υψηλότερη τιμή του συντελεστή διάθλασης όσο αυξάνεται το μέγεθος της αλειφατικής δομής. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται ότι ισχύει για τα πιο υδρόφοβα ανιόντα όπως το $[\text{BF}_4]^-$ και το $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ αλλά δεν ακολουθείται από τα υπόλοιπα κυανούχα ανιόντα που είναι πιο υδρόφιλα. Έτσι, φαίνεται ότι επιδεικνύουν υψηλότερες τιμές συντελεστή διάθλασης ιοντικά υγρά με μικρότερες αλκυλικές αλυσίδες. Επιπλέον, η συνεισφορά του ανιόντος στην τιμή της ιδιότητας αυτής είναι πιο σημαντική από το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος. [18]

1.4 Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών

Τα ιοντικά υγρά έχουν ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών, μερικές εκ των οποίων εκτίθενται στα εδάφια που ακολουθούν. Το πεδίο εφαρμογής τους, ανάμεσα σε άλλα, αφορά στην ενέργεια, στη βιοϊατρική και στη φαρμακευτική, στην επιστήμη των πολυμερών, στη μηχανική, σε διεργασίες διαχωρισμού και διάλυσης.

1.4.1 Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών Στην Ενέργεια

Κελιά Λιθίου Και Λιθίου-Ιόντος

Τα ιοντικά υγρά διαθέτουν μεγάλη ηλεκτροχημική σταθερότητα, γεγονός που τα καθιστά υλικά κατάλληλα για ηλεκτροχημικές συσκευές υψηλής ενέργειας όπως οι μπαταρίες λιθίου. Εξαιτίας του συγκριτικού τους πλεονεκτήματος που τους προσφέρει η χαμηλή τους πτητικότητα και ευφλεκτότητα, μπορούν να εξασφαλίσουν υψηλή ασφάλεια και σταθερότητα στην εφαρμογή για την οποία προορίζονται. Οι έρευνες για τις εφαρμογές

των ιοντικών υγρών στις μπαταρίες λιθίου ξεκίνησαν όταν αποδείχτηκε η σταθερότητα του συστήματος που περιέχει $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ [20]. Ως κατιόντα προτιμώνται συνήθως κατιόντα με βάση το πυραζόλιο και την πυρολιδίνη και ως ανιόντα, πιο πετυχημένα για τη συγκεκριμένη εφαρμογή φαίνεται να είναι τα TFSI και FSI [21]. Αξίζει επιπλέον να αναφερθεί πως έως και σήμερα δεν υπάρχουν εμπορικές εφαρμογές των ιοντικών υγρών στις μπαταρίες, πιθανότατα λόγω του υψηλότερου κόστους των ιοντικών υγρών σε σύγκριση με τους κοινούς ηλεκτρολύτες άνθρακα [20].

Κελιά Νατρίου-Νατρίου

Τη σήμερον ημέρα, οι έρευνες στρέφονται στην αντικατάσταση των μπαταριών λιθίου λαμβάνοντας υπόψη τόσο τις μελλοντικές ανάγκες της αγοράς σε ποσότητες λιθίου όσο και τα υπάρχοντα αποθέματά του, και συνεπώς το επερχόμενο κόστος χρήσης του. Σκοπός των ερευνών είναι η αντικατάσταση του λιθίου με άλλα ανοδικά μέταλλα όπως το νάτριο, ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο. Κατ'επέκταση, τα ιοντικά υγρά, για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, θεωρούνται πιθανοί ηλεκτρολύτες. Έρευνες γύρω από εφαρμογές ιοντικών υγρών σε μπαταρίες νατρίου-νατρίου περιλαμβάνουν ιοντικά υγρά όπως το 1-βουτύλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο τετραφθοροβορικό ιόν του νατρίου $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NaBF}_4]^-$ [20] ή ιοντικά υγρά με κατιόντα όπως τα $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}]^+$, $[\text{C}_4\text{Hpyrr}]^+$ και άλλα [22].

Εφαρμογές των ιοντικών υγρών μελετώνται επιπλέον τόσο στις μπαταρίες μαγνησίου όσο και στις μπαταρίες μετάλλου-αέρα. Στις μεν πρώτες, έχουν μελετηθεί, ανάμεσα σε άλλα, μείγματα συστημάτων ιοντικών υγρών όπως το $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{BF}_4]^-$ σε μείγμα με το N-μέθυλο-N-προπυλο-πιπεριδίνη δις(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)αμίδιο ($[\text{NTf}_2]$) ενώ στις δεύτερες, έχουν μελετηθεί ιοντικά υγρά όπως το $[\text{C}_2\text{mim}]^+[\text{dca}]^-$ και το N-βουτύλο-N-μέθυλο-τετραϋδροπυρρόλιο (γνωστό ως πυρρολιδίνη) δικυαναμίδιο ή $[\text{C}_4\text{mpyr}]^+[\text{dca}]^-$. Περαιτέρω ανάλυση δεν εμπίπτει στους σκοπούς της παρούσας εργασίας και ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης παραπέμπεται στη βιβλιογραφική αναφορά [20] για περισσότερες πληροφορίες.

Κυψέλες Καυσίμου

Στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμων χρειάστηκαν περίπου 150 χρόνια ώστε να επιχειρηθεί η αντικατάσταση των φορέων πρωτονίων, γεγονός που περιόρισε την τεχνολογία αυτή στη χρήση υδατικών ηλεκτρολυτών βασικού ή όξινου χαρακτήρα. Το 1998 δοκιμάστηκε για πρώτη φορά το μόριο του ιμιδαζολίου ως φορέας πρωτονίων σε πολυμερικές μεμβράνες. Στη συνέχεια, διάφορες ερευνητικές ομάδες προσπάθησαν την αντικατάσταση αυτή και τελικά μία ερευνητική ομάδα πέτυχε να πατεντάρει την πρώτη πατέντα ιοντικών υγρών (νιτρικό αιθυλαμμώνιο) σε κυψέλες καυσίμου [20].

Φωτοευαισθητοποιημένα Ηλιακά Κελιά Με Χρωστική Ουσία

Στην διεθνή βιβλιογραφία ο παραπάνω όρος εμφανίζεται ως dye-sensitized solar cells (DSSC), τα οποία αποτελούν μία πρακτική αντιπρόταση στα συμβατικά φωτοβολταϊκά ως φθηνότερα και πιο εύκολα κατασκευάσιμα. Οι συσκευές αυτές επιδέχονται ακόμα μεγάλων βελτιώσεων ως προς την αποδοτικότητα, τη σταθερότητα και το κόστος τους και

γι' αυτό δεν μπορεί κανείς να πει ότι έχουν ευρέως εμπορευματοποιηθεί. Έως σήμερα, οι αναφορές υποδεικνύουν πως έχει επιτευχθεί βαθμός μετατροπής έως 11.9%, αριθμός που μειώνεται δραματικά με τη χρήση ιοντικών υγρών. Ωστόσο, η πρόταση των ιοντικών υγρών ως πιθανών ηλεκτρολυτών πηγάζει από την ανάγκη δημιουργίας συσκευών DSCC με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.[21] Ανάμεσα σε άλλα συστήματα που έχουν μελετηθεί για τη συγκεκριμένη εφαρμογή είναι το ευτηκτικόμείγμα δύο αλάτων: ιμιδαζολικό ιώδιο και 1-αίθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο τετρακυανοβορίδιο (ή $[C_2mim]^+[BCN_4]^-$) ή το 1-αίθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο δικυαναμίδιο (ή $[C_2mim]^+[N(CN)_2]^-$). [20]

Παραγωγή Υδρογόνου Μέσω Διάσπασης Νερού

Τα ιοντικά υγρά έχουν πρωταγωνιστήσει στον τομέα της παραγωγής ενέργειας και της αποθήκευσης της, ειδικότερα στην παραγωγή υδρογόνου ως καυσίμου από νερό μέσω άμεσης προσθήκης ηλιακής ενέργειας ή μέσω ηλεκτρόλυσης από ανανεώσιμες πηγές ηλεκτρισμού. Οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί σε δύο κυρίως σημεία ενδιαφέροντος. Συγκεκριμένα εξετάζουν τόσο τη χρήση ιοντικών υγρών ως διαλυτών/ηλεκτρολυτών στην παραπάνω διεργασία όσο και την πιθανή τους συνεισφορά ως διαλυτών/ηλεκτρολυτών για τη δημιουργία ηλεκτροκαταλυτικών υλικών που εξυπηρετούν την, απαραίτητη για τη διεργασία παραγωγής, οξειδωση του νερού. [20]

Εφαρμογές των ιοντικών υγρών εξετάζονται εξίσου και σε άλλες κατευθύνσεις του πεδίου της ενέργειας, όπως τα θερμο-ηλεκτροχημικά κελιά ως πιθανοί ηλεκτρολύτες, οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές (super capacitors), οι ηλεκτρομηχανικοί ενεργοποιητές και σχετικά πρόσφατα οι εφαρμογές θερμικής αποθήκευσης. Καθίσταται σαφές πως το πεδίο εφαρμογών των συστημάτων αυτών στον τομέα της ενέργειας αναπτύσσεται διαρκώς στηριζόμενο σε ένα συνεχώς αυξανόμενο αριθμό ερευνών.

1.4.2 Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών Στην Επιστήμη Των Πολυμερών

Το εξαιρετικό σύνολο ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών- υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, χαμηλές τάσεις ατμών, θερμική και χημική σταθεροτητα- τα καθιστά ικανούς “πράσινους” διαλύτες με σημαντικό ρόλο στην τεχνολογία των πολυμερών.

Τα συστήματα αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέσα πολυμερισμού σε διάφορες διεργασίες πολυμερισμού, χωρίς ωστόσο αυτό να περιορίζει τις δυνατότητές τους στο συγκεκριμένο πεδίο.

Πολυμερικές Γέλες Βασισμένες Σε Ιοντικά Υγρά

Τα ιοντικά υγρά, μέχρι και τη θερμοκρασία διάσπασής τους εμφανίζουν μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για ηλεκτρολυτικές μήτρες όταν αυτά βρίσκονται σε στέρεα ή ημι-στέρεα μορφή. Πρόσφατα, σημαντικό ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην παραγωγή ιοντικών υγρών υπό τη μορφή γελών. Με βάση επιστημονικές αναφορές, οι γέλες αυτές που ονομάζονται και ιοντικές, προέρχονται από πολυμερή και ιοντικά υγρά και ερευνώνται για πιθανές εφαρμογές στο πεδίο των μπαταριών. Η στερεοποίηση των ιοντικών υγρών από πολυμερή μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαφορετικούς τρόπους όπως: νόθευση (doping) των πολυμερών με

ιοντικά υγρά, in situ πολυμερισμός από βινυλικά μονομερή στα ιοντικά υγρά, πολυμερισμός ιοντικών υγρών (που περιέχουν βινυλικές ομάδες)[22].

Δημιουργία Πορωδών Πολυμερικών Υλικών

Μία μέθοδος για την δημιουργία πορωδών πολυμερικών υλικών περιλαμβάνει τη χρήση ιοντικών υγρών. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη δημιουργία σύνθετων υλικών από ιοντικά υγρά και πολυμερή και στη συνέχεια αφαίρεση του ιοντικού υγρού η οποία δημιουργεί εν γένει ένα πορώδες πολυμερές. Αναφορικά, έρευνα έχει καταφέρει τη δημιουργία του πολυμερούς πολυουρία με τη χρήση μιας σειράς ιοντικών υγρών $[Cnmim]^+[BF_4]^-$ και $[Cnmim]^+[PF_6]^-$ [22].

Χρήση Ιοντικών Υγρών Ως διαλύτες Σε Διεργασίες Πολυμερισμού

Η χρήση των υλικών αυτών ως διαλύτες στον πολυμερισμό προσφέρει όχι μόνο κάποια γενικά πλεονεκτήματα όπως η χαμηλή πτητικότητα ή η μη ευφλεκτότητα αλλά και σημαντικά διαφοροποιημένους βαθμούς πολυμερισμού. Το ενδιαφέρον στη χρήση τους ως διαλυτών πολυμερισμού είναι συνεχές και αυξανόμενο και κατά συνέπεια οι έρευνες γύρω από το πεδίο αυτό έχουν αποδείξει την αποδοτικότητα διάφορων ιοντικών υγρών, όπως το $[bmim]^+[BF_4]^-$, στις διεργασίες του πολυμερισμού. [22]

Πολυ-ιοντικά Υγρά

Τα πολυιοντικά υγρά ή πολυμερισμένα ιοντικά υγρά (PILs) είναι μια μοναδική ομάδα ηλεκτρολυτών που αποτελούνται συνήθως από τα προϊόντα πολυμερισμού μονομερών ιοντικών υγρών. Η ιδέα των πολυιοντικών υγρών προτάθηκε το 1990 αναζητώντας στερεούς ηλεκτρολύτες που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τα ιοντικά υγρά σε ηλεκτροχημικές συσκευές. Τα πολυιοντικά υγρά δεν έχουν απαραίτητα της ίδιες ιδιότητες με τα ιοντικά υγρά από τα οποία προέρχονται και τα τελευταία χρόνια εξετάζονται για εφαρμογές στη χημεία των πολυμερών και τη φυσική, στην επιστήμη των υλικών, στην κατάλυση, σε διεργασίες διαχωρισμού, στην αναλυτική χημεία και την ηλεκτροχημεία. [23]

Οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών στην επιστήμη των πολυμερών είναι πολυάριθμες και πολλά υποσχόμενες δεδομένου ότι πολύ μικρός αριθμός ερευνών έχει γίνει συγκριτικά με το πλήθος των πιθανών δομών των ιοντικών υγρών που μπορούν να δημιουργηθούν. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την συνεισφορά των ιοντικών υγρών στο εν λόγω πεδίο μπορεί κανείς να ανεγείρει από την βιβλιογραφία [24].

1.4.3 Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών Ως Engineering fluids (Μηχανικά ρευστά)

Ρευστά Μεταφοράς Θερμότητας

Τα ρευστά μεταφοράς θερμότητας συμμετέχουν σε εφαρμογές όπως τα ψυκτικά συστήματα ή οι συλλέκτες ηλιακής ενέργειας. Το πιο σύνηθες ρευστό και το πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενο είναι το νερό, ωστόσο υπάρχει ένα σύνολο ιδιοτήτων που πρέπει να πληρούνται από το ρευστό αυτό το οποίο δεν ικανοποιείται πάντα από τις σημερινά εμπορικά διαθέσιμες πιθανές επιλογές. Τα ιοντικά υγρά έχουν αποδειχθεί θερμικώς

σταθερότερα και επιδεικνύουν μεγάλη θερμική χωρητικότητα. Οι δυνατότητες των ιοντικών υγρών ως ρευστών μεταφοράς θερμότητας είναι ανώτερες των συνήθων ρευστών, παρουσιάζοντας όμως μία σειρά προκλήσεων στην πρακτική εφαρμογή τους που έχουν να κάνουν με το κόστος τους, την καθαρότητά τους, την συμβατότητά τους και άλλα.[25]

Υγρά Για Τη Διεργασία «Azeotrope Breaking»

Η διεργασία διαχωρισμού αζεοτροπικών μειγμάτων αποτελεί ένα περίπλοκο και δύσκολο αντικείμενο στις διεργασίες απόσταξης ή μεμβρανών και απαιτεί τη χρήση παραγόντων εκχυλίσεως. Τα ιοντικά υγρά έρχονται να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στο πεδίο αυτό ως πιθανοί παράγοντες εκχυλίσεως χάρη σε ιδιότητες που διαθέτουν όπως: η θερμική τους σταθερότητα και άρα η αποφυγή της επιμόλυνσης του αποστάγματος, η υψηλή τους εκλεκτικότητα και η δυνατότητα ελέγχου των ιδιοτήτων τους και η δυνατότητα που προσφέρουν ως μη πτητικά να ανακυκλωθούν και να αναγεννηθούν μέσω εξάτμισης, ξήρανσης ή κρυστάλλωσης. Έρευνες έχουν αποδείξει την πρακτική τους εφαρμογή σε διεργασίες διαχωρισμού με υλικά όπως το $[EMIM]^+[BF_4]^-$, το $[BMIM]^+[Cl]^-$, το $[C_8MIM]^+[BF_4]^-$ και άλλα να συμμετέχουν στο διαχωρισμό μειγμάτων, μεταξύ άλλων, αιθανόλης/νερού, ακετόνης/μεθανόλης και οξικού οξέος/νερού. [25]

Λιπαντικά

Τα ιοντικά υγρά επιδεικνύουν εξαιρετικές ιδιότητες ως λιπαντικά όπως αντοχή στη φθορά και ιδιότητες μείωσης της τριβής. Η υψηλή θερμική τους σταθερότητα και η ρευστότητά τους σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε συνδυασμό με την χαμηλή τους πτητικότητα, τα καθιστούν υλικά κατάλληλα για λιπαντικά [26]. Μεταξύ άλλων, συστήματα όπως το $[C_6EtIM]^+[BF_4]^-$ και το $[C_6EtIM]^+[Tf_2N]^-$ έχουν αποδειχθεί ικανά για διεπιφάνειες χάλυβα/χάλυβα ή χάλυβα/χαλκού[25].

1.4.4 Καινοτόμα Υλικά Από Ιοντικά Υγρά

Νέα Υλικά Για GC, HPLC Και CE

Τα ιοντικά υγρά έχουν προταθεί για εφαρμογές στην αναλυτική χημεία και συγκεκριμένα ως στατικές φάσεις στην αέρια χρωματογραφία (GC), ως πρόσθετα ή ακόμα και ως στατικές φάσεις στην υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC)[27] και ως ηλεκτρολύτες στην τριχοειδή ηλεκτροφόρηση (CE).

Στην αέρια χρωματογραφία έχουν εξεταστεί ανάμεσα σε άλλα δύο νέα σχετικά ιοντικά υγρά τα 1-βένζυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο τριφθορομεθανοσουλφίδιο ή $[BeMIM]^+[CF_3SO_3]^-$ και 1-(4-μεθοξυφαινυλο)-3-μεθυλιμιδαζόλιο τριφθορομεθανοσουλφίδιο $[MPMIM]^+[CF_3SO_3]^-$ με ικανοποιητικές αποδόσεις διαχωρισμού οργανικών συστατικών.

Πληθώρα ιοντικών υγρών έχουν επίσης ερευνηθεί ως πρόσθετα στην κινητή φάση του HPLC επιδεικνύοντας εξαιρετικά αποτελέσματα, επιτρέποντας τον έλεγχο του χρόνου κατακράτησης ορισμένων ενώσεων και συμβάλλοντας σε έναν αποτελεσματικότερο διαχωρισμό άλλων. [25][28]

Αντιμικροβιακοί Παράγοντες Και Βιοκτόνα

Η πρώτη αναφορά στις αντιμικροβιακές ιδιότητες των ιοντικών υγρών έγινε το 1979 με πρωταγωνιστή το 1-δεκυλο-2-μεθυλιμιδαζόλιο με τα ιόντα των αλογόνων Cl^- , Br^- που εμπόδισε την ανάπτυξη μικροβίων όπως το E.Coli. Έκτοτε έρευνες έχουν διεξαχθεί και για άλλα ιοντικά υγρά, όπως τα άλατα του 3-αλκοξυλμέθυλο-1-μεθυλιμιδαζόλιο με το $[Cl]^-$, $[BF_4]^-$ και το $[PF_6]^-$ που επέδειξαν επίσης αντιμικροβιακές ιδιότητες. Στο πλαίσιο των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών, έχει αποδειχθεί η εφαρμογή τους ως συντηρητικών ιστών με αποτελέσματα καλύτερα από εκείνα της φορμαλδεΐδης. [25]

1.4.5 Εφαρμογές Ιοντικών Υγρών Στη Βιοϊατρική

Τα ιοντικά υγρά βρίσκουν εφαρμογές στην βιοϊατρική, μεταξύ άλλων, ως διαλύτες, καταλύτες, αντιμικροβιακοί και αντικαρκινικοί παράγοντες [29] και στον τομέα της γονιδιακής θεραπείας. Για λόγους συντομίας, παρακάτω γίνεται αναφορά σε μία εξ αυτών.

Πολυμερισμένα Ιοντικά Υγρά Με βάση Το Ιμιδαζόλιο Ως Φορείς Γονιδίων

Ερευνητικό έργο έχει παραχθεί στην κατεύθυνση της βιοϊατρικής και συγκεκριμένα στο πλαίσιο της γονιδιακής θεραπείας. Η ανάπτυξη ασφαλών μεταφορέων γονιδίων είναι η βασική προβληματική της θεραπείας αυτής και επί τούτου τα ιοντικά υγρά, χάρη στο σύνολο των ιδιοτήτων που διαθέτουν, εξετάζονται ως πιθανοί μεταφορείς. Έχει ήδη αναπτυχθεί το υδατό-διαλυτό ιοντικό υγρό PV4-Pro που αποδείχθηκε αποτελεσματικό στην συμπύκνωση του DNA του πλασμιδίου και στην προστασία του. Το υλικό αυτό επέδειξε μονάχα βασικές τοξικές επιδράσεις στο κύτταρο και κατάφερε να μεταφέρει το γονίδιο αναφοράς στα κύτταρα αλλά και να ξεκινήσει την έκφραση του γονιδίου χωρίς τη βοήθεια άλλων παραγόντων. Τα παραπάνω αποδεικνύουν τη μεγάλη δυναμική των ιοντικών υγρών και σε βιοϊατρικές εφαρμογές, ενώ περισσότερες έρευνες αναμένονται στον τομέα αυτό. [30]

Η χρήση ιοντικών υγρών στη βιομηχανία είναι πολλά υποσχόμενη και δεν θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι περιορίζεται μονάχα στις παραπάνω εφαρμογές. Τροχοπέδη στην εφαρμογή τους αποτελεί σίγουρα η έλλειψη γνώσεων για τις στοιχειώδεις ιδιότητες των ιοντικών υγρών όπως είναι η βιοαποικοδόμησή τους ή η τοξικότητά τους. Όπως και σε κάθε άλλο υλικό, ζητήματα που επίσης πρέπει να ληφθούν υπόψιν είναι η σταθερότητά τους, το κόστος τους, η δυνατότητα ανακύκλωσής τους, η καθαρότητα τους ή η εμπορική τους διαθεσιμότητα. Ωστόσο η έλλειψη συστηματικών δεδομένων για τις φυσικές ιδιότητές τους, η απαίτηση σε μεγάλη καθαρότητα λόγω του υγροσκοπικού τους χαρακτήρα αλλά και οι αμφιβολίες γύρω από το πόσο ανήκουν τελικά στην “πράσινη” χημεία είναι τρία σημεία μεγάλου ενδιαφέροντος, παρά το συνεχώς αυξανόμενο αριθμό ερευνών γύρω από αυτά. Παρα ταύτα, το δυναμικό των συστημάτων αυτών παραμένει ανεξάντλητο και μελλοντικά το πεδίο των ιοντικών υγρών θα εμπλουτιστεί με περισσότερες εφαρμογές αφού περισσότερες έρευνες θα δουν το φως της δημοσιότητας.[25]

1.4.6 Η Ρόφηση CO₂ Από Ιοντικά Υγρά

Η αδιαμφισβήτητη ανάγκη για πράσινες τεχνολογίες και για μείωση της συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα απαιτεί τη συνεχή επιδίωξη νέων και αποδοτικότερων τεχνολογιών για τον έλεγχο των εκπομπών CO₂ και την παγκόσμια αντικατάσταση των συμβατικών οργανικών διαλυτών από νέους φιλικούς προς το περιβάλλον. Κάποιες κατηγορίες ιοντικών υγρών αναγνωρίζονται ως μέσα διαχωρισμού αιχμής εμφανίζοντας μεγάλη ικανότητα ρόφησης CO₂ και εκλεκτικότητα και μπορούν να ξεπεράσουν πολλά προβλήματα που ενέχουν οι τωρινές διεργασίες και οι υπάρχοντες διαλύτες ρόφησης. Τα ιοντικά υγρά ταξινομούνται μεταξύ των ελκυστικότερων υποψήφιων ροφητών για δέσμευση και διαχωρισμό CO₂ από τα καυσαέρια μετά την καύση [31], ικανοποιώντας ταυτόχρονα και τις επιθυμητές περιβαλλοντικές πτυχές της τεχνολογίας συλλογής CO₂ μετά την καύση (PCC), όπως η μείωση του παρασιτικού ενεργειακού φορτίου, η μειωμένη χρήση νερού και η (σχεδόν) μηδενική έκλυση διαλυτών στο περιβάλλον και αναγνωρίζονται ως νέοι πράσινοι διαλύτες σε συνδυασμό με υψηλές ικανότητες διοξειδίου του άνθρακα. Έχει ήδη αποδειχθεί ότι τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαχωρισμούς αερίων, κυρίως δέσμευσης CO₂ από μείγμα N₂ ή CH₄. Όσον αφορά στη φυσική διαλυτότητα, έχει αποδειχθεί ότι το CO₂ έχει τη μεγαλύτερη διαλυτότητα αερίου, συνδυασμένη με μία καλή εκλεκτικότητα, απ'όλα τα ερευνημένα αέρια σε ιοντικά υγρά. Η ανάκτηση του διαλυμένου CO₂ από ένα ιοντικό υγρό μπορεί, όπως συμβαίνει και με άλλους διαλύτες, να πραγματοποιηθεί αυξάνοντας τη θερμοκρασία άρα μειώνοντας την διαλυτότητα του CO₂ και/ή αντιστρέφοντας την διεργασία της απορρόφησης. Σε κάποιες κατηγορίες ιοντικών υγρών, η απορρόφηση του CO₂ βασίζεται στη φυσική διάλυση, ενώ σε άλλες η δέσμευση πραγματοποιείται μέσω χημικής αντίδρασης. Επιπλέον, φαίνεται πως η απόδοση της δέσμευσης CO₂ εξαρτάται κυρίως από το ανιόν του ιοντικού υγρού με το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος επίσης να παίζει κάποιον ρόλο στην διαλυτότητα του αερίου[5][32]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχουν συγκεκριμένα ανιόντα και κατιόντα που προσφέρουν την υψηλότερη απόδοση δέσμευσης CO₂, ενώ φαίνεται ότι η διαλυτότητα ενός αερίου στα ιοντικά υγρά σχετίζεται άμεσα με τον μολαρικό όγκο του ιοντικού υγρού και την ενέργεια εξάτμισης[33]. Τα περισσότερα ιοντικά υγρά έχουν υψηλές ενέργειες εξάτμισης και ιοντικά υγρά με μεγαλύτερα ανιόντα έχουν και μεγαλύτερους μολαρικούς όγκους, οδηγώντας έτσι σε υψηλότερη διαλυτότητα του CO₂. Επίσης, έχει επιβεβαιωθεί ότι με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος εντείνονται οι δυνάμεις διασποράς του κατιόντος και αλληλεπιδρά εντονότερα με το CO₂ οδηγώντας και πάλι σε αύξηση της διαλυτότητας.[33]

Εξαιτίας των ισχυρών και πολύπλοκων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων των υγρών αυτών, τα ιοντικά υγρά επιδεικνύουν μη μετρήσιμη τάση ατμών μέχρι και το σημείο θερμικής διάσπασής τους, η οποία γενικά συμβαίνει για θερμοκρασίες άνω των 300°C[34]. Έτσι, όντας μη πτητικά, χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά για την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα, το CO₂ μπορεί να αποδεσμευτεί χωρίς απώλεια του διαλύτη. Η απορρόφηση CO₂ από τα ιοντικά υγρά μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική. Σε πολλές

κατηγορίες ιοντικών υγρών, η διαλυτότητα του CO₂ σε θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε χαμηλές πιέσεις, είναι συγκρίσιμη με μερικές από τις χαμηλότερες τιμές διαλυτότητας σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Παρ'όλα αυτά η διαλυτότητα αυτή αλλά και η εκλεκτικότητα των ιοντικών υγρών στο CO₂ μπορεί να ρυθμιστεί μέσω του σχεδιασμού βελτιστοποιημένων ιοντικών υγρών[35] για συγκεκριμένους διαχωρισμούς και διεργασίες, επιλέγοντας κατάλληλα την χημική δομή των ιόντων. Στην κατεύθυνση αυτή πολλά υποσχόμενη είναι και η περίπτωση μιγμάτων ιοντικών υγρών με δύο κατιόντα[36]. Τα ιοντικά υγρά αποτελούν μια εξέχουσα κατηγορία προηγμένων διαλυτών φιλικών στο περιβάλλον για χρήση σε τεράστιο εύρος εφαρμογών είτε ως ανεξάρτητα μέσα διαχωρισμού είτε ως υποστηριζόμενες μεμβράνες.

Εκτός από τη χρήση τους στη δέσμευση CO₂ από τα καυσαέρια μετά την καύση όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όπου ο διαχωρισμός CO₂ / N₂ κυριαρχεί, τα ιοντικά υγρά διερευνώνται για χρήση επίσης στην προ-καύση και καύση οξειδίων καυσίμου καθώς και σε διεργασίες γλύκανσης φυσικού αερίου. Σε σχέση με την τελευταία διεργασία, για παράδειγμα, η ανάγκη για δέσμευση του CO₂ εντείνεται με την μείωση των «καθαρών» πηγών φυσικού αερίου. Παρά την φήμη του ως καθαρό καύσιμο, το φυσικό αέριο είναι συνήθως επιμολυσμένο με ένα σύνολο ανεπιθύμητων μορίων, κυρίως CO₂ και H₂S. Ενώ το επίπεδο της επιμόλυνσης είναι πολύ χαμηλό όταν το αέριο (sweet gas) προέρχεται από συγκεκριμένες πηγές, παραμένει υψηλό σε άλλες (sour gas). Καθώς οι πηγές αερίου που δεν περιέχουν τα παραπάνω συστατικά είναι περιορισμένες, θα ασκηθούν μελλοντικά πιέσεις για χρήση του «sour gas». Επιπλέον, επειδή το CO₂ που περιέχεται στο αέριο μειώνει την αξία του καυσίμου, η μεγάλη του ποσότητα στο «sour gas» απαιτεί την αφαίρεση του πριν την διεργασία της καύσης. Η χαμηλότερη αξία καυσίμου του «sour gas», σε συνδυασμό με τη σχέση του CO₂ και του φαινομένου του θερμοκηπίου, καθιστά την δέσμευση του CO₂ μία εμπορικά και περιβαλλοντικά σημαντική διεργασία. [34]

Τα ιοντικά υγρά εν γένει εξαιτίας της χαμηλής τους πτητικότητας είναι ιδανικά για να αντικαταστήσουν οργανικούς διαλύτες, οι οποίοι είναι επιβλαβείς. Η χρήση τους είναι σημαντική όχι μόνο ως μέσα δέσμευσης και διαχωρισμού αερίων αλλά και στην ανάπτυξη αποδοτικών και πράσινων μεθόδων διαχωρισμού προϊόντων αντιδράσεων[38]. Η χρήση υπερκρίσιμου CO₂ σε τέτοιου είδους εφαρμογές ως μέσο εξαγωγής είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς το CO₂ είναι καθαρό και ιδιαίτερα διαλυτό σε πολλά ιοντικά υγρά, ενώ ταυτόχρονα τα ιοντικά υγρά δεν διαλύονται καθόλου στην αέρια φάση του CO₂ [38].

Οι Ramdin et al. παρείχαν μια σύνοψη αποτελεσμάτων διαλυτότητας, εκλεκτικότητας και διαχυτότητας CO₂ σε συνήθη ιοντικά υγρά, κυρίως με βάση το ιμιδαζόλιο, σημαντικές πληροφορίες για τις πιο πρόσφατες εξελίξεις στα λεγόμενα task-specific ιοντικά υγρά, όπως επίσης και πληροφορίες για μεμβράνες για το διαχωρισμό αερίων που υποστηρίζονται από ιοντικά υγρά [37]. Οι Bara et al. εστιάζουν στην διεργασία διαχωρισμού CO₂ και παρέχουν σπουδαίες πληροφορίες σχετικά με την διαλυτότητα του μορίου αυτού σε ιοντικά υγρά με βάση το ιμιδαζόλιο αλλά και με τη δυνατότητα δημιουργίας βελτιστοποιημένων ιοντικών υγρών για ρόφηση CO₂[35].

1.4.6.1 Μεμβράνες Που Υποστηρίζονται Από Ιοντικά Υγρά (SILMs)

Οι μεμβράνες διαχωρισμού που υποστηρίζονται από ιοντικά υγρά (Supported Ionic Liquids Membranes) αποτελούν μια νέα τεχνολογία που συγκεντρώνει τα τελευταία χρόνια μεγάλο ενδιαφέρον και προτάθηκε για πρώτη φορά το 2002[39]. Το πλεονέκτημα που έχουν κάποιες κατηγορίες ιοντικών υγρών όπου εμφανίζουν χαμηλό ιξώδες και της μη πτητικότητάς τους ανοίγει πρόσφορο έδαφος για τη δημιουργία ενός νέου είδους μεμβρανών διαχωρισμού. Γενικά, οι μεμβράνες που υποστηρίζονται από κάποιο υγρό δημιουργούνται μέσω του εμποτισμού ενός πορώδους πολυμερούς ή ενός ανόργανου υποστηρικτή σε μία υγρή φάση, που είναι είτε εκλεκτική σε μία διεργασία διαχωρισμού ή περιέχει ένα μόριο φορέα ικανό να διευκολύνει την μεταφορά ενός διαπερατού είδους. Το μειονέκτημα στην παραπάνω τεχνολογία είναι ότι η υγρή φάση εξατμίζεται με τον χρόνο, γεγονός που εύκολα αντιμετωπίζεται χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά. Οι καλύτεροι συνδυασμοί ιδιοτήτων στην τεχνολογία των SILMs είναι ανώτεροι πολλών άλλων πολυμερικών μεμβρανών. Στην πρακτική τους εφαρμογή, οι SILMs έχουν πολλά μειονεκτήματα. Η επεξεργασία φυσικού αερίου με μεμβράνες συνήθως πραγματοποιείται σε υψηλές πιέσεις και οι παρούσες τεχνολογίες SILM δεν έχουν την κατάλληλη αντοχή. Απ'την άλλη πλευρά, η δέσμευση του CO₂ συμβαίνει σε ατμοσφαιρικές πιέσεις και είναι ένας πιο ρεαλιστικός στόχος διαχωρισμού για SILMs. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμα θέματα που έχουν να κάνουν με την σταθερότητα του υγρού και την επίδραση της επιμόλυνσης ενώσεων του θείου. [35]

1.4.6.2 Συστήματα Ιοντικών Υγρών

Βιβλιογραφικά έχει σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρηθεί ότι μείγματα ιοντικών υγρών όπως τα [Emim]⁺[BF₄]⁻ και [Emim]⁺[Tf₂N]⁻ εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα CO₂ σε σχέση με τα καθαρά ιοντικά υγρά. Συχνά μείγματα βελτιώνουν την διαλυτότητα μέσω της ταυτόχρονης ρόφησης διοξειδίου του άνθρακα τόσο χημικά όσο και φυσικά. Οι έρευνες γύρω από τα μείγματα ιοντικών υγρών που προορίζονται για την παραπάνω εφαρμογή είναι πολυάριθμες και περιλαμβάνουν πληθώρα συστημάτων λαμβάνοντας υπόψη τον τόσο την τοξικότητα των ιοντικών υγρών όσο και το κόστος τους[39].

Συνοπτικά, το σύνολο των ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του συνολικού κόστους διαχωρισμού, μειώνοντας τόσο την ηλεκτρική και θερμική ενέργεια της διεργασίας όσο και την ενέργεια που απαιτείται για επαναδημιουργία του διαλύτη[40]. Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης τους ως διαλυτών έγκειται στο υψηλό ιξώδες ορισμένων ιοντικών υγρών, γεγονός όμως που αντιμετωπίζεται αναδιαμορφώνοντας την δομή και σχεδιάζοντας τελικά ιοντικά υγρά με τις επιθυμητές ιδιότητες για τη συγκεκριμένη εφαρμογή[40]. Στην κατεύθυνση αυτή, πατέντες έχουν επιτευχθεί τα τελευταία χρόνια με νέα ιοντικά υγρά για ρόφηση του CO₂[41][43].

Πέραν της ροφητικής τους ικανότητας, τα ιοντικά υγρά, χάρη στη φύση τους ως διαλύτες αλλά και καταλύτες, μπορούν να συμβάλλουν επιπλέον στον μετριασμό των επιπέδων του CO₂ στην ατμόσφαιρα, αν χρησιμοποιηθούν για την μετατροπή του αερίου αυτού σε

χρήσιμες οργανικές δομές όπως γραμμικά και κυκλικά ανθρακικά άλατα, μονοξείδιο του άνθρακα, μεθανόλη και άλλα[40]. Η μετατροπή αυτή με χρήση ιοντικών υγρών έχει ήδη επιτευχθεί μέσω χημικών, θερμοχημικών, φωτοχημικών, βιοχημικών και ηλεκτροχημικών αναγωγικών μεθόδων[40].

1.5 Υπολογιστική Μελέτη Ιοντικών Υγρών – Δυσκολίες Και Προκλήσεις Που Ενέχει Η Μοριακή Τους Προσομοίωση

Τα ιοντικά υγρά φέρουν ιδιαίτερες προκλήσεις για την μοριακή προσομοίωση και μοντελοποίησή τους που μπορούν να αποδοθούν στη διττή οργανική και ιοντική τους φύση, στις ισχυρές και σύνθετες αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων και στην ηλεκτρονιακή τους δομή [42] και στην πολύπλοκη δυναμική που τα χαρακτηρίζει, η οποία σε πολλές περιπτώσεις είναι παρόμοια με αυτή των πολυμερών και υπέρψυκτων υγρών.

Τα φαινόμενα αυτά οδηγούν σε ανάγκη μεγάλων χρόνων προσομοίωσης για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων τους, αυξάνοντας το υπολογιστικό κόστος προσομοίωσης. Τα ιόντα των ιοντικών υγρών αναπτύσσουν μεταξύ τους περίπλοκες αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνουν, εκτός από ηλεκτροστατικές (χάρη στην παρουσία ιόντων), και van der Waals αλληλεπιδράσεις (χάρη στην αλληλεπίδραση των αλκυλομάδων τους) αλλά και άλλες αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου που καθιστούν δύσκολη τη μοντελοποίησή τους [42]. Τέλος, η ηλεκτρονιακή δομή των ιόντων δεν είναι εύκολο να περιγραφεί υπολογιστικά και ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στις κλασικές μεθόδους όπου η κατανομή φορτίου αποτελεί δεδομένο εισόδου στον υπολογισμό και ενδέχεται να επιδρά σημαντικά στην ποιότητα της προσομοίωσης[42]. Ταυτόχρονα, η μεγάλη ποικιλομορφία στην χημική δομή των ιόντων εμποδίζει την ανάπτυξη γενικευμένων δυναμικών αλληλεπίδρασης που να μπορούν εφαρμοστούν σε μεγάλο εύρος οικογενειών ιοντικών υγρών.

Η ανάγκη ωστόσο για την διερεύνηση των μικροσκοπικών μηχανισμών, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τη μακροσκοπική συμπεριφορά των ιοντικών υγρών αλλά και η αναγκαιότητα για πρόβλεψη των ιδιοτήτων των διαφόρων κατηγοριών ιοντικών υγρών καθιστούν μεγάλης σημασίας για την εφαρμογή υπολογιστικών μεθόδων μοριακής προσομοίωσης για την μέλετη τους.

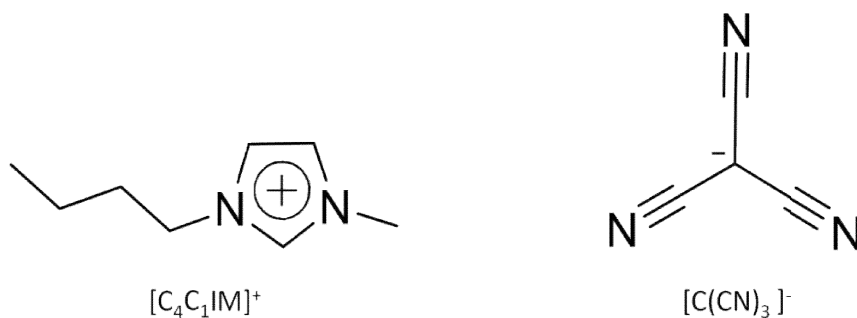
Υπάρχει μεγάλος αριθμός υπολογιστικών μελετών των ιοντικών υγρών και ιδιαίτερα σε αυτά με κατιόντα με βάση το ιμιδαζόλιο.[43] Γενικά στην περίπτωση των ιοντικών υγρών, υπάρχουν έντονες και πολύπλοκες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.[44] Κατά συνέπεια, η πρόβλεψη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους με υπολογιστικές μεθόδους συχνά απαιτεί την ενσωμάτωση πολώσιμων δυναμικών για την περιγραφή των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων. Οι Borodin et al. χρησιμοποίησαν ένα πολύ περίπλοκο και υπολογιστικά ακριβό πολώσιμο μοριακό δυναμικό για τη μελέτη διάφορων ιοντικών υγρών όπως τα: $[C_2C_1im]^+[NTf_2]^-$, $[C_4C_1im]^+[NTf_2]^-$, $[C_4C_1im]^+[PF_6]^-$ και άλλα[45]. Η ενσωμάτωση της πόλωσης και της ανταλλαγής φορτίου έχει ουσιαστική επιρροή στις υπολογιστικές τιμές των φυσικών ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών [46][47].

Μια εναλλακτική προσέγγιση που εφαρμόζεται ευρέως στις κλασικές μοριακές προσομοιώσεις σε έρευνες ιοντικών υγρών και που υιοθετείται από την παρούσα εργασία είναι η χρήση μειωμένων μερικών φορτίων. Η παραπάνω προσέγγιση αποτελεί συχνά έναν αποτελεσματικό τρόπο ενσωμάτωσης φαινομένων πόλωσης και βελτίωσης των προβλέψεων των δυναμικών ιδιοτήτων που υποτιμούνται συστηματικά σε μοριακές προσομοιώσεις με συνολικό φορτίο ίσο με την μονάδα. Η χρήση μειωμένου συνολικού φορτίου για τα ιόντα υποστηρίζεται από τα αποτελέσματα κβαντομηχανικών υπολογισμών [47][46] αλλά και από θεωρητικές μελέτες. Αποτελέσματα εφαρμογής μειωμένων μερικών φορτίων με βάση κβαντομηχανικούς υπολογισμούς σε συσσωματώματα ιόντων, έχουν οδηγήσει σε προβλέψεις για τη διαχυτότητα των ιόντων [46] παρόμοιες με αυτές των πολώσιμων δυναμικών[47] και σε πολύ καλή συμφωνία με πειραματικές μετρήσεις.

Ενδεικτικά, άλλες υπολογιστικές μελέτες περιλαμβάνουν ιοντικά υγρά, όπως το τετραφθοροβορικό 1-N-αμινο-αλκυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο, που εστιάζουν στην ρόφηση διοξειδίου του άνθρακα και σε συστήματα όπως τα $[C_4C_1im]^+[PF_6]^-$, $[C_4C_1im]^+[BF_4]^-$, $[C_4C_1im]^+[CF_3SO_3]^-$, $[C_4C_1im]^+[NTf_2]^-$, 1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο νιτρικό ιόν $[C_4C_1im]^+[NO_3]^-$ και $[C_4C_1im]^+[OAc]^-$ για πλήθος άλλων εφαρμογών[48]–[50].

1.6 Το Υπό Μελέτη Σύστημα Και Οι Βασικοί Στόχοι

Το σύστημα που μελετάται στην παρούσα εργασία είναι το ιοντικό υγρό 1-βούτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο, τρικυανομεθανίδιο ($[bmim]^+[TCM]^-$). Αποτελείται από το συνδυασμό των εξής δύο ιόντων:



Εικόνα 1.2: Οι δομές κατιόντος $[Bmim]^+$ αριστερά και ανιόντος $[TCM]^-$ δεξιά που μελετήθηκαν

Το σύστημα με ανιόν το $[TCM]^-$ είναι πολλά υποσχόμενο για ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Παρουσιάζει πολύ καλή θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα ενώ παράλληλα έχει έντονο απεντοπισμό (delocalization) φορτίου που οδηγεί σε ασθενή δεσμό ιόντων και κατά συνέπεια σε χαμηλό ιξώδες και θερμοκρασία τήξης. Τα ιοντικά υγρά, συγκεκριμένα με βάση το ιμιδαζόλιο, θεωρούνται εξαιρετικά για χρήση σε πολυάριθμες χημικές διεργασίες και τεχνολογικές εφαρμογές όπως σε διαχωρισμούς αερίων και αλειφατικών υδρογονανθράκων [28][35][51], ως λιπαντικές ουσίες σε σκληρές επικαλύψεις [25] και σε κεραμικά και ως ηλεκτρολύτες σε φωτοβολταϊκά κελιά ή μπαταρίες [20][52]. Αυτή η οικογένεια ιοντικών υγρών έχει πρόσφατα αναγνωριστεί ως μία από τις πιο ελκυστικές για

χρήση ως ροφητικές ουσίες για την αιχμαλώτιση CO₂ και το διαχωρισμό του από απαέρια μετά την καύση[46].

Γενικά, ο μεγαλύτερος αριθμός μελετών μέχρι τώρα αφορά σε μοριακές προσομοιώσεις σε χαμηλές πιέσεις στην περιοχή του νόμου του Henry[54][55][56]. Η μέθοδος Widom προσφέρει τη δυνατότητα για τον προσδιορισμό των σταθερών Henry σε συνθήκες άπειρης αραιώσης. Έχει χρησιμοποιηθεί σε παρελθούσες ερευνητικές εργασίες όπως η έρευνα των Kerlé et al. [53] για τον υπολογισμό του μ_{ex} και των σταθερών Henry k_H μειγμάτων $[C_n\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ με αέρια όπως το CO₂ ή η έρευνα των Shah and Maginn[54] για τον υπολογισμό των σταθερών Henry του νερού, του αιθανίου, του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων στο ιοντικό σύστημα $[\text{bmim}]^+[\text{PF}_6]^-$ σε συνδυασμό με τη μέθοδο EE (Expanded Ensemble) που είναι κατάλληλη για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού σε υψηλές συγκεντρώσεις διαλύτη. Οι τελευταίοι τροποποίησαν τη μέθοδο Widom για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων ώστε οι ενθέσεις να πραγματοποιούνται μονάχα σε ελεύθερο όγκο μεταξύ των μορίων. Ακόμη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί σε συστήματα ιοντικών υγρών χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Monte Carlo και τη μέθοδο Widom από τους Ghobadi et al. [55] για τον υπολογισμό της σταθεράς Henry σε μείγματα $[\text{bmim}]^+[\text{PF}_6]^-$, $[\text{bmim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{bmim}]^+[\text{Br}]^-$, $[\text{bmim}]^+[\text{NO}_3]^-$, $[\text{bmim}]^+[\text{BF}_4]^-$ με CO₂ και SO₂. Η μέθοδος επίσης έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των σταθερών Henry στην οικογένεια των υπό μελέτη ιοντικών υγρών με βάση το TCM, $[C_n\text{mim}]^+[\text{TCM}]^-$, n=2, 4, 6, 8 για πολλά αέρια όπως CO₂, N₂, CH₄, Ar, O₂, SO₂, H₂S και CO και σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος[56][57].

Οι εργασίες μοριακών προσομοιώσεων για την μελέτη της ρόφησης αερίων σε μεγάλο εύρος πιέσεων είναι πολύ λίγες. [58][59]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρείται η μελέτη της επίδρασης του CO₂ στο ιοντικό υγρό και ο υπολογισμός θερμοδυναμικών, δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων όπως επίσης και η εξαγωγή ισοθέρμων ρόφησης του CO₂ από το ιοντικό αυτό υγρό. Παράλληλα, εξετάστηκε με λεπτομέρεια η θερμοκρασιακή επίδραση στο σύστημα αυτό αλλά και η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Τα παραπάνω πραγματοποιούνται με μεθόδους μοριακής προσομοίωσης εφαρμόζοντας ένα βελτιστοποιημένο δυναμικό [46], χρησιμοποιώντας κυρίως τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής και μία μέθοδο πολλαπλών σταδίων[60] με χρήση της μεθόδου Widom για τον υπολογισμό των ισοθέρμων ρόφησης, για τις οποίες γίνεται αναλυτική αναφορά στα κεφάλαια 2 και 3.

1.7 Δομή Της Εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη μελέτη της επίδρασης του CO₂ στο ιοντικό υγρό $[\text{Bmim}]^+[\text{TCM}]^-$ μέσω μοριακών προσομοιώσεων κυρίως Μοριακής Δυναμικής και μία μέθοδο πολλαπλών σταδίων με χρήση της μεθόδου Widom για την εξαγωγή των ισοθέρμων ρόφησης.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται επιγραμματικά θεμελιακά στοιχεία του θεωρητικού υποβάθρου της μεθόδου, οι βασικές αρχές της μεθόδου της Μοριακής Δυναμικής και οι παράμετροι που κανείς καλείται να σχεδιάσει ώστε αυτή να είναι επιτυχής. Επιπλέον, γίνεται μία σύντομη, κατά το δυνατόν, αναφορά στη στατιστική μηχανική και τα στατικά σύνολα που χρησιμοποιούνται στην παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και μια συνοπτική περιγραφή μεθόδων για τον υπολογισμό της ρόφησης και την εξαγωγή ισοθέρων ρόφησης.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται και αναλύεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κατά την υπολογιστική διαδικασία για την μοριακή προσομοίωση των συστημάτων η οποία περιλαμβάνει τη δημιουργία αρχικών δομών, τις λεπτομέρειες διεξαγωγής των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής και η μεθοδολογία υπολογισμού των ισοθέρων ρόφησης.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύονται τα αποτελέσματα των παραπάνω διαδικασιών που αφορούν σε θερμοδυναμικές, δομικές και δυναμικές ιδιότητες του συστήματος αλλά και τα αποτελέσματα ρόφησης. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται αποτελέσματα πυκνότητας και μεταβολής όγκου, συναρτήσεων ακτινικής κατανομής, συντελεστή διάχυσης, ιξώδους, ισοθερμοκρασιακού συντελεστή συμπίεστικότητας και οι ισόθερμες ρόφησης.

Τέλος, το τελευταίο κεφάλαιο αυτής της διπλωματικής εργασίας επικεντρώνεται στα συμπεράσματα της εν λόγω εργασίας και στις μελλοντικές προοπτικές έρευνας στο πεδίο αυτό.

2 Κεφάλαιο 2: Βασικά Στοιχεία Υποβάθρου Μοριακών Προσομοιώσεων

Διάφορες μέθοδοι μοριακής προσομοίωσης μπορούν να εφαρμοστούν ανάλογα με τα υλικά υπό μελέτη και τις κλίμακες μήκους και χρόνου που σχετίζονται με το συγκεκριμένο επιστημονικό πρόβλημα. Οι μέθοδοι αυτές κυμαίνονται από *ab initio* κβαντομηχανικές μεθόδους, ατομιστικές προσομοιώσεις όπως Monte Carlo και Μοριακή Δυναμική (ΜΔ), έως μεσοσκοπικές μεθόδους όπως είναι οι Langevin Dynamics, Brownian Dynamics, Dissipative Particle Dynamics, Multi-particle Collision Dynamics, Dynamic Density Functional Theory, Hybrid Particle-Field Molecular Dynamics, Lattice Boltzmann, αλλά και προσομοιώσεις πολλαπλών κλιμάκων με συνδυασμό των προηγούμενων μεθόδων. Με την εφαρμογή των μοριακών προσομοιώσεων μπορούν να μελετηθούν οι μοριακοί μηχανισμοί οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την παρατηρούμενη συμπεριφορά των υλικών και να προβλεφθεί ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων όπως θερμοδυναμικές, δομικές, τοπικής δυναμικής, ισορροπίας φάσεων, ρεολογικές, μηχανικές, ιδιότητες διαπερατότητας και εκλεκτικότητας.

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται κάποια βασικά στοιχεία στατιστικής μηχανικής και της μεθόδου της μοριακής δυναμικής που χρησιμοποιήθηκε κατά κύριο λόγο κατά τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Πραγματοποιείται επίσης, συνοπτική αναφορά σε υπολογιστικές μεθόδους για την μελέτη φαινομένων ρόφησης.

2.1 Στατιστική Μηχανική

Από τις μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να εξαχθούν οι μακροσκοπικές ιδιότητες ενός συστήματος. Η σύνδεση μεταξύ μικροσκοπικών χαρακτηριστικών και μακροσκοπικών ιδιοτήτων ενός φυσικού συστήματος με πολλούς βαθμούς ελευθερίας είναι εφικτή μέσω της στατιστικής μηχανικής, η οποία παρέχει την απαραίτητα θεωρητική βάση.

2.1.1 Στατιστικά Σύνολα

Η θερμοδυναμική κατάσταση ενός συστήματος καθορίζεται από ένα μικρό αριθμό παραμέτρων όπως θερμοκρασία, πίεση και αριθμός σωματιδίων N .

Η κατάσταση ενός μοριακού συστήματος καθορίζεται από τις ατομικές συντεταγμένες και τις ορμές, που μπορούν να αναπαρασταθούν ως συντεταγμένες σε ένα πολυδιάστατο χώρο, τον λεγόμενο χώρο φάσεων. Για ένα σύστημα N σωματιδίων, ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας είναι $6N$ ($3N$ συντεταγμένες και $3N$ ορμές) και ορίζουν έναν πολυδιάστατο χώρο φάσεων, $6N$ διαστάσεων. [61][62][63] Ένα συγκεκριμένο σημείο στο χώρο φάσεων, συμβολίζεται με \mathbf{r} , περιγράφει την μικροκατάσταση του συστήματος. Η χρονική εξέλιξη της μικροσκοπικής κατάστασης του συστήματος μπορεί να αναπαρασταθεί από μία χρονική

ακολουθία σημείων, τα οποία ορίζουν μια γραμμή στο φασικό χώρο, η οποία εκφράζει την τροχιά, δηλαδή την δυναμική εξέλιξη, του συστήματος.

Ένα στατιστικό σύνολο (ensemble) αποτελείται από ένα πλήθος των σημείων στο χώρο φάσεων ενός υλικού συστήματος. Σε ένα στατιστικό σύνολο ισορροπίας (equilibrium ensemble) τα σημεία αυτά αντιστοιχούν σε μια συγκεκριμένη θερμοδυναμική κατάσταση και είναι κατανομημένα στο χώρο φάσεων σύμφωνα με μια συγκεκριμένη πυκνότητα πιθανότητας. Η μοριακή δυναμική παράγει μία διαδοχή των σημείων στο χώρο φάσεων σε σχέση με το χρόνο και αυτά τα σημεία ανήκουν στο ίδιο στατιστικό σύνολο και αντιστοιχούν σε διαφορετικές απεικονίσεις και ορμές του συστήματος. Τα σημεία αυτά αποτελούν διαφορετικές μικροκαταστάσεις του συστήματος, οι οποίες υπόκεινται στους ίδιους μακροσκοπικούς περιορισμούς, αλλά μπορεί να διαφέρουν ως προς τις θέσεις και τις ορμές των ατόμων του συστήματος.

Στην παρούσα εργασία μας χρησιμοποιήθηκαν τα εξής στατιστικά σύνολα[64]:

- Μικροκανονικό σύνολο (NVE): Η θερμοδυναμική κατάσταση χαρακτηρίζεται από σταθερό αριθμό ατόμων N , σταθερό όγκο V και σταθερή ενέργεια, E . Περιγράφει ένα απομονωμένο σύστημα, το οποίο δεν μπορεί να ανταλλάξει ενέργεια ή μάζα με το περιβάλλον του και επομένως η ενέργειά του παραμένει σταθερή.
- Κανονικό Σύνολο (NVT): Η θερμοδυναμική κατάσταση χαρακτηρίζεται από σταθερό αριθμό ατόμων N , σταθερό όγκο V και σταθερή θερμοκρασία T .
- Ισοβαρές-Ισόθερμο Σύνολο (NPT): Η θερμοδυναμική κατάσταση χαρακτηρίζεται από σταθερό αριθμό ατόμων N , σταθερό όγκο V και σταθερή πίεση P .

Το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο είναι μια συλλογή μικροκαταστάσεων που χαρακτηρίζονται από ίδιες τιμές αριθμού σωματιδίων N , όγκου V και ενέργειας E . Το σύνολο θεωρείται απομονωμένο και δεν μπορεί να ανταλλάξει ενέργεια ή σωματίδια με το περιβάλλον του, επομένως η ενέργειά του διατηρείται.

Το κανονικό στατιστικό σύνολο είναι μια συλλογή μικροκαταστάσεων που χαρακτηρίζονται από ίδιες τιμές αριθμού σωματιδίων N , όγκου V και θερμοκρασίας T . Η επίτευξη της σταθερής θερμοκρασίας μπορεί να γίνει αντιληπτή αν κανείς φανταστεί ότι το σύστημα που περιγράφει το σύνολο αυτό βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με ένα λουτρό (δεξαμενή θερμότητας) θερμοκρασίας T , στο οποίο είναι εμβαπτισμένο. Το σύστημα μπορούμε να υποθέσουμε ότι είναι χωρισμένο με διάθερμα αδιαπέρατα τοιχώματα από τη δεξαμενή, έτσι ώστε να επιτρέπεται η ανταλλαγή θερμότητας αλλά όχι η ροή σωματιδίων μεταξύ συστήματος και δεξαμενής, ενώ το υπερσύστημα (σύστημα + δεξαμενή) είναι απομονωμένο από το περιβάλλον του μέσω ενός αδιαβατικού τοιχώματος[65].

Στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο, για να διατηρήσει κανείς την πίεση του συστήματος σταθερή πρέπει να επιτρέψει στον όγκο να μεταβάλλεται. Στην περίπτωση αυτή το σύστημα είναι εμβαπτισμένο σε λουτρό θερμότητας θερμοκρασίας T ενώ παράλληλα το όριο του μεταβάλλεται με ένα ισότροπο έμβολο που συμπιέζει ή διαστέλλει το σύστημα ομοιογενώς αντίστοιχα με την διακύμανση της εσωτερικής πίεσης. Σε ένα τέτοιο σχήμα, τελικά, η μέση εσωτερική πίεση ισούται με την πίεση που επιβάλλεται εξωτερικά. Η στιγμιαία εκτίμηση της πίεσης προκύπτει από την ολική δύναμη που ασκείται

από τα μόρια στους τοίχους του κουτιού και η μέση τιμή αυτής της ποσότητας αποτελεί την παρατηρούμενη τιμή της εσωτερικής πίεσης. [66]

2.2 Αλγόριθμοι Θερμοστατών

Ο θερμοστάτης, στην περίπτωση των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής, επιτρέπει τη διατήρηση ενός σταθερού μέσου όρου θερμοκρασίας ίσο με την επιθυμητή θερμοκρασία για το υπό μελέτη σύστημα. Ο θερμοστάτης συνήθως χρησιμοποιείται για παράδειγμα για την επίτευξη των θερμοδυναμικών συνθηκών, τη μελέτη διεργασιών και ιδιοτήτων που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, την απαγωγή της θερμότητας σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής εκτός ισορροπίας, ή την αποφυγή ενεργειακών διακυμάνσεων λόγω της συσσώρευσης αριθμητικών σφαλμάτων κατά την προσομοίωση μοριακής δυναμικής.

Η λειτουργία του θερμοστάτη επηρεάζει τη στιγμιαία θερμοκρασία του συστήματος, η οποία καθορίζεται από τις ταχύτητες των ατόμων του συστήματος[67].

Υπάρχουν θερμοστάτες που επιτρέπουν θερμοκρασιακή διακύμανση και άλλοι που διατηρούν τη θερμοκρασία πιο αυστηρά στην επιθυμητή τιμή. Οι πρώτοι είναι πιο πιθανό να προσομοιώσουν τη δυναμική του συστήματος σωστά σε σχέση με τους δεύτερους[67].

Ακολουθεί πίνακας με τους θερμοστάτες που χρησιμοποιούνται στη Μοριακή Δυναμική. Στον πίνακα παρατίθενται οι θερμοστάτες που χρησιμοποιούνται γενικά στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής [67].

Πίνακας 3: Αλγόριθμοι θερμοστατών που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στη Μοριακή Δυναμική

Όνομασία Αλγορίθμου	Περιγραφή	Μέθοδος
Αλγόριθμος Andersen	Μη ντετερμινιστικός και χρονικά μη αντιστρεπτός	Επιτρέπει τη διακύμανση της Θερμοκρασίας (stochastic coupling)
Αλγόριθμοι Hoover-Evans και Woodcock	Ντετερμινιστικοί	Δεν επιτρέπουν τη διακύμανση της θερμοκρασίας
Αλγόριθμος Berendsen	Μη ντετερμινιστικός και χρονικά μη αντιστρεπτός	Επιτρέπει τη διακύμανση της Θερμοκρασίας (weak coupling)
Αλγόριθμος Nosé-Hoover	Ντετερμινιστικός και χρονικά αντιστρεπτός	Επιτρέπει τη διακύμανση της Θερμοκρασίας (extended system method)

2.3 Αλγόριθμοι Βαροστατών

Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της πίεσης είναι οι εξής: Nosé-Hoover, Andersen, Berendsen και Parrinello-Rahman. Η λογική που ακολουθούν οι τρεις πρώτοι είναι παρόμοια με αυτήν των αντίστοιχων αλγορίθμων θερμοστατών. Ο αλγόριθμος Parrinello-Rahman χρησιμοποιεί τη λογική του αλγορίθμου Nosé-Hoover, επιτρέποντας επιπροσθέτως την αλλαγή του κουτιού προσομοίωσης.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται ο Nosé-Hoover ως θερμοστάτης και βαροστάτης ταυτόχρονα και κατ'επέκταση επιλέγεται να αναφερθούν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με αυτόν.

Ο αλγόριθμος αυτός χρησιμοποιεί τη μέθοδο του Επεκταμένου Συστήματος (Extended System Method). Δημιουργήθηκε αρχικά από τον Nosé και τροποποιήθηκε στη συνέχεια περισσότερο από τον Hoover. Χρησιμοποιείται ευρέως ως μία από τις πιο ακριβείς και αποτελεσματικές μεθόδους για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στις μοριακές προσομοιώσεις. Με τον αλγόριθμο αυτόν η ενέργεια (Χαμιλτονιανή) του συστήματος διακυμαίνεται ενώ η ενέργεια του συστήματος και του λουτρού θερμότητας διατηρείται. Ο αλγόριθμος εισάγει έναν παραπάνω βαθμό ελευθερίας, s , που ορίζει την κατάσταση του λουτρού θερμότητας. Το λουτρό θερμότητας ελέγχει την θερμοκρασία ενός δεδομένου συστήματος και επιτρέπει την θερμική αλληλεπίδραση μεταξύ τους, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή κινητικής ενέργειας.

2.4 Δειγματοληψία Από Σύνολα

Το αξίωμα της εργοδικής υπόθεσης καθιστά εφικτό τον προσδιορισμό των μακροσκοπικών ιδιοτήτων ως χρονικών μέσων όρων από τη μοριακή δυναμική. Σύμφωνα με το αξίωμα αυτό, εάν το σύστημα αφεθεί να εξελιχθεί για άπειρο χρόνο θα περάσει από όλες τις πιθανές μικροκαταστάσεις του φασικού χώρου [64]. Έτσι για μία ιδιότητα H θα ισχύει:

$$\langle H \rangle_{ensemble} = \langle H \rangle_{time}$$

Όπου $\langle H \rangle_{ensemble}$ είναι η μέση τιμή της μετρούμενης ιδιότητας H στο στατιστικό σύνολο και $\langle H \rangle_{time}$ η μέση τιμή της ιδιότητας H στη διάρκεια του χρόνου.

Δεδομένης της εργοδικής υπόθεσης, οι δύο κύριες στατιστικές προσεγγίσεις, η στατιστική κατά Gibbs και η στατιστική κατά Boltzmann, είναι ισοδύναμες.

Έστω ότι έχουμε ένα μονοσυστατικό σύστημα. Χρησιμοποιώντας το συμβολισμό \mathbf{r} για ένα συγκεκριμένο σημείο στο χώρο φάσεων, υποθέτουμε ότι μπορούμε να γράψουμε την στιγμιαία τιμή μιας ιδιότητας H ως συνάρτηση $H(\mathbf{r})$. Όταν το σύστημα εξελίσσεται στο χρόνο, $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$, και κατά συνέπεια η $H = H(\mathbf{r}(t))$. Η πειραματικά παρατηρούμενη

μακροσκοπική ιδιότητα H_{obs} είναι στην πραγματικότητα ο χρονικός μέσος όρος της $H(\mathbf{r})$: [63]

$$H_{obs} = \langle H \rangle_{time} = \langle H(\mathbf{r}(t)) \rangle_{time} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} H(\mathbf{r}(t)) dt$$

Οι εξισώσεις κίνησης του Newton που διέπουν αυτήν την χρονική εξέλιξη, ενός κλασσικού συστήματος αποτελούν ένα σύστημα συνήθων διαφορικών εξισώσεων. Η επίλυση αυτού του συστήματος με μια υπολογιστική μέθοδο και ικανοποιητική ακρίβεια, είναι εφικτή για ένα σύστημα μερικών εκατοντάδων χιλιάδων σωματιδίων, όχι όμως και για ένα σύστημα στο μακροσκοπικό επίπεδο (πχ 10^{23} σωματίδια). Στη μοριακή δυναμική το σύστημα εξισώσεων λύνεται βηματικά, υιοθετώντας ένα βήμα ολοκλήρωσης, δt , των εξισώσεων κίνησης. Για δεδομένο χρόνο παρατήρησης απαιτείται συγκεκριμένος αριθμός βημάτων $\tau_{obs} = t_{obs} / \delta t$. Έτσι η παραπάνω εξίσωση γράφεται ως:

$$H_{obs} = \langle H \rangle_{time} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} H(\mathbf{r}(\tau))$$

Στην άθροιση, το τ αποτελεί απλά έναν δείκτη που διατρέχει τα χρονικά βήματα. Η εξίσωση αυτή θυμίζει την αντικατάσταση του χρονικού μέσου όρου από τον μέσο όρο του στατιστικού συνόλου (ensemble average) που προτάθηκε από τον Gibbs, δεδομένης της εργοδικής υπόθεσης [63].

Εύλογα, μπορεί κανείς να αναρωτηθεί εάν η τροχιά που δημιουργεί η προσομοίωση, για δεδομένο υπολογιστικό χρόνο α) εξερευνά μία ικανοποιητική περιοχή του χώρου φάσεων ώστε οι υπολογιζόμενοι μέσοι όροι των ιδιοτήτων να είναι σωστοί, και β) κατά πόσο είναι ευσταθής, δηλαδή για διαφορετικές αρχικές συνθήκες (ατομικές θέσεις και ταχύτητες) και ίδιες θερμοδυναμικές συνθήκες δίνει στατιστικά ίδια αποτελέσματα. Οι τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες, αλλά και οι διαθέσιμοι υπολογιστικοί πόροι και η διαρκώς εξελισσόμενη τεχνολογία τους, εξασφαλίζουν την δυνατότητα διεξαγωγής αποτελεσματικών προσομοιώσεων ΜΔ για την περιγραφή σύνθετων συστημάτων με ικανοποιητική ακρίβεια και αξιοπιστία [63].

2.5 Μοριακή Δυναμική

Η Μοριακή Δυναμική (Molecular Dynamics) αποτελεί μία ντετερμινιστική μέθοδο μοριακών προσομοιώσεων για την παραγωγή της δυναμικής τροχιάς ενός συστήματος στο χώρο φάσεων, που αποτελείται από N σωματίδια, ολοκληρώνοντας τις εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα [68]. Για να εφαρμόσει κανείς την τεχνική αυτή χρειάζεται να γνωρίζει τις αρχικές συνθήκες που αφορούν στις ταχύτητες και τις συντεταγμένες των ατόμων, το μοντέλο που περιγράφει τη δυναμική ενέργεια του συστήματος και τις οριακές συνθήκες που θα εφαρμοστούν.

Ακολουθούν, συνοπτικά, τα βήματα που περιγράφουν την τεχνική αυτή.

1. Αντιστοιχούνται ταχύτητες σε όλα τα άτομα
2. Υπολογίζονται οι δυνάμεις σε όλα τα άτομα
3. Χρησιμοποιείται ο 2ος νόμος του Νεύτωνα για τον υπολογισμό της επιτάχυνσης
4. Υπολογίζονται οι ταχύτητες του επόμενου χρονικού βήματος
5. Υπολογίζονται οι νέες συντεταγμένες με βάση τις νέες ταχύτητες
6. Επαναλαμβάνεται το σχήμα από το βήμα 2.

Αποτέλεσμα της παραπάνω βηματικής διαδικασίας είναι η παραγωγή της τροχιάς του συστήματος που προσομοιώνεται [69]. Στο σύστημα δηλαδή εισάγονται οι αρχικές συνθήκες και στη συνέχεια αυτό αφήνεται να εξελιχθεί χρονικά μέσω των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται, εξελισσόμενο προς τη θερμοδυναμική του ισορροπία.

2.5.1 Αριθμητική Ολοκλήρωση

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για την επίλυση των κλασικών εξισώσεων κίνησης για ένα σύστημα N μορίων που αλληλεπιδρά μέσω ενός δυναμικού U . Αυτές οι εξισώσεις μπορούν να γραφτούν με ποικίλους τρόπους. Εάν θεωρήσουμε ένα σύστημα ατόμων, με καρτεσιανές συντεταγμένες r_i η εξίσωση κίνησης γίνεται:

$$m_i \cdot a_i = m_i \cdot \ddot{r}_i = F_i$$

όπου m_i είναι η μάζα του ατόμου i και a_i

$$F_i = -\nabla U$$

η δύναμη που δέχεται το άτομο.

Για Καρτεσιανές συντεταγμένες η εξίσωση γίνεται:

$$r_i = \frac{p_i}{m_i}$$

όπου p_i η ορμή του ατόμου i

Ο υπολογισμός της τροχιάς των ατόμων απαιτεί τη λύση ενός συστήματος από $3N$ διαφορικών εξισώσεων δευτέρου βαθμού ή ισοδύναμα ένα σύστημα $6N$ διαφορικών εξισώσεων πρώτου βαθμού. Παρακάτω, ακολουθεί μια σειρά τεχνικών αριθμητικής επίλυσης των εξισώσεων αυτών.

Οι αριθμητικές αυτές τεχνικές περιλαμβάνουν αλγόριθμους οι οποίοι πρέπει να ικανοποιούν ένα σύνολο ιδιοτήτων ώστε να κριθούν κατάλληλοι για τον υπολογισμό κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης[63]:

- Να είναι γρήγοροι και να απαιτούν μικρή μνήμη
- Να επιτρέπουν τη χρήση μεγάλου χρονικού βήματος δt
- Να αναπαράγουν την πραγματική τροχιά με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια
- Να ικανοποιούν τους νόμους διατήρησης ορμής και ενέργειας και να είναι χρονικά αντιστρεπτοί

- Να είναι απλοί ως προς τη δομή τους και να προγραμματίζονται εύκολα

Σε κάθε περίπτωση αλγορίθμου είναι απαραίτητο να καθοριστεί το χρονικό βήμα της ολοκλήρωσης. Ένα μικρό βήμα ολοκλήρωσης θα μπορούσε να αυξήσει την ακρίβεια της αριθμητικής λύσης της εξίσωσης, αλλά θα απαιτούσε πολύ περισσότερο υπολογιστικό χρόνο για την εξαγωγή της επιθυμητής τροχιάς. Τουναντίον, ένα πολύ μεγάλο χρονικό βήμα θα μπορούσε να οδηγήσει σε μεγάλες διακυμάνσεις της ενέργειας ή ακόμα και σε αποσταθεροποίηση της προσομοίωσης[68].

2.5.1.1 Μέθοδοι Πεπερασμένων Διαφορών

Μία τυπική μέθοδος επίλυσης στις συνήθεις διαφορικές εξισώσεις είναι η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών. Η γενική ιδέα της μεθόδου αυτής είναι η εξής: δεδομένων των μοριακών θέσεων και ταχυτήτων σε χρόνο t επιχειρείται η πρόβλεψη τους σε έναν επόμενο χρόνο $t + \delta t$.

Οι εξισώσεις επιλύονται βηματικά και η επιλογή του χρόνου ολοκλήρωσης δt εξαρτάται μερικώς από τη μέθοδο επίλυσης και την επιθυμητή ακρίβεια. Γενικά θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερος από τον τυπικό χρόνο που χρειάζεται το σωματίδιο/άτομο για να διανύσει απόσταση ίση με τη διάμετρό του. [63]

2.5.1.2 Ο Αλγόριθμος Verlet

Ο αλγόριθμος Verlet βασίζεται στην εξής σχέση:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t)$$

Όπου οι ταχύτητες έχουν εξαλειφθεί μέσω του αναπτύγματος Taylor γύρω από το $r(t)$:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \left(\frac{1}{2}\right) \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + \left(\frac{1}{2}\right) \delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots$$

Για τον υπολογισμό των ταχυτήτων που συνεισφέρουν στην κινητική ενέργεια ο αλγόριθμος χρησιμοποιεί τη σχέση:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}$$

Για τη διαχείριση των ταχυτήτων έχουν προταθεί εναλλακτικοί αλγόριθμοι με βάση τον Verlet όπως ο half-step leap frog αλγόριθμος [63].

Ο αλγόριθμος Verlet είναι χρονικά αντιστρεπτός, συμπλεκτικός (διατηρεί τον όγκο στο χώρο φάσεων) και έχει αποδειχθεί αποτελεσματικός στη διατήρηση της ενέργειας ιδιοτήτων ακόμα και αν χρησιμοποιούνται μεγάλα χρονικά βήματα[63]. Είναι ο πιο ευρέως

χρησιμοποιούμενος αλγόριθμος στις μοριακές προσομοιώσεις, χάρη στην ευστάθεια και στην ακρίβειά του.

2.5.1.3 Πολλαπλό Βήμα Ολοκλήρωσης (Multiple Timestep)

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για την μείωση του υπολογιστικού χρόνου που απαιτεί μία προσομοίωση. Ένας από αυτούς είναι η μέθοδος του multiple timestep. Με τη μέθοδο αυτή κανείς μπορεί να μειώσει το υπολογιστικό κόστος της προσομοίωσης χρησιμοποιώντας διαφορετικό χρόνο ολοκλήρωσης για διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας. Πιο συγκεκριμένα, δυνάμεις που σχετίζονται με κινήσεις υψηλών συχνοτήτων όπως η έκταση (stretching) των δεσμών, ενημερώνονται με μικρό βήμα, ενώ δυνάμεις που μεταβάλλονται με χαμηλές συχνότητες, όπως οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, ενημερώνονται με μεγαλύτερο βήμα. Σε κάθε περίπτωση, η εξαγωγή των ιδιοτήτων ενδιαφέροντος υπολογίζονται με βάση το μεγαλύτερο χρονικό βήμα [68].

Ένα σχήμα εφαρμογής του multiple timestep είναι το λεγόμενο r-RESPA (Reversible Reference System Propagator Algorithm). Παρόλο που ο αλγόριθμος r-RESPA είναι αρκετά απλός, η εφαρμογή του χρειάζεται προσοχή ώστε ο καθορισμός των χρόνων ολοκλήρωσης για τους διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας να μην μεταβάλει τα αποτελέσματα (δηλ. από αυτά που λαμβάνονται με τη χρήση ενός μοναδικού μικρού βήματος ολοκλήρωσης) [70].

2.5.2 Πεδίο Δυνάμεων

Το πεδίο δυνάμεων ή δυναμικό αλληλεπίδρασης που εφαρμόζεται σε ένα σύστημα μοριακής δυναμικής εκφράζεται από μία μαθηματική συνάρτηση ικανή να περιγράψει την ενέργεια μιας συγκεκριμένης απεικόνισης ενός συστήματος. Οι παράμετροι της συνάρτησης αυτής προκύπτουν από κβαντομηχανικούς υπολογισμούς ή προσαρμογή τους σε πειραματικά μετρούμενες ιδιότητες των συστημάτων [69].

Η συνολική ενέργεια του συστήματος (E) συνήθως θεωρείται ως άθροισμα επιμέρους όρων που εκφράζουν διαφορετικές συνεισφορές αλληλεπιδράσεων:

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{angles}} + E_{\text{dihed}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{ES}}$$

Ο όρος E_{bond} χρησιμοποιείται για να περιγράψει την συνεισφορά της ενέργειας δεσμών, ο όρος E_{angles} περιγράφει την ενέργεια της γωνίας των δεσμών, ο όρος E_{dihed} δηλώνει την ενέργεια των διέδρων γωνιών μεταξύ των ατόμων, ο όρος E_{vdW} περιγράφει την ενέργεια των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων/ατόμων, και ο όρος E_{ES} περιγράφει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων/ατόμων. Οι πρώτοι τρεις όροι περιγράφουν τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις και οι τελευταίοι δύο τις μη δεσμικές.

Η εξίσωση αυτή διαμορφώνεται και παραμετροποιείται ώστε να αναπαριστά ρεαλιστικά θερμοδυναμικές ιδιότητες, τα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά ή/και την δυναμική του υπό εξέταση συστήματος. Επιπρόσθετοι όροι μπορούν να εισαχθούν στην παραπάνω σχέση για την περιγραφή περισσότερων συνεισφορών ενέργειας ανάλογα με το εκάστοτε σύστημα. Τέλος, το πεδίο δυνάμεων συνολικά αξιολογείται και επιλέγεται κυρίως με βάση δύο γνώμονες: την ακρίβεια που προσφέρει στην πρόβλεψη ιδιοτήτων και το υπολογιστικό κόστος που απαιτεί. Η γενικότητα του πεδίου, το κατά πόσον δηλαδή μπορεί να εφαρμοστεί και σε πλήθος συστημάτων με συστηματικό και συνεπή τρόπο, αποτελεί ένα επίσης σημαντικό ζητούμενο [68].

2.5.3 Περιοδικές Οριακές Συνθήκες

Η προσομοίωση μακροσκοπικών συστημάτων αποτελεί ένα δύσκολο πρόβλημα αν κανείς σκεφτεί τον αριθμό των μορίων που θα καλούνταν να προσομοιώσει. Οι περιοδικές οριακές συνθήκες εξυπηρετούν την αναπαράσταση ενός άπειρου συστήματος μέσω της χρησιμοποίησης ενός σχετικά μικρού τμήματος του συστήματος αυτού. Τα μόρια του συστήματος αυτού υπόκεινται σε ένα σύνολο περιοδικών περιορισμών μέσα σε ένα κυβικό κουτί.

Το κυβικό κουτί αντιγράφεται στο χώρο με σκοπό την δημιουργία ενός απείρου πλέγματος. Στη διάρκεια της προσομοίωσης, καθώς ένα μόριο κινείται στο αρχικό κουτί, η περιοδική του εικόνα σε κάθε ένα από τα γειτονικά κουτιά κινείται με ακριβώς τον ίδιο τρόπο. Κατά συνέπεια, όταν ένα μόριο φεύγει από το κεντρικό κουτί, μία από τις εικόνες του θα μπει μέσα από την αντίθετη πλευρά. Δεν υπάρχουν τοίχοι στο όριο του κεντρικού κουτιού και κανένα μόριο στην επιφάνεια. Αυτό το κουτί απλώς αναπαριστά ένα βολικό σύστημα αξόνων για τη μέτρηση των συντεταγμένων των N μορίων. Για να γίνει εύληπτη η παραπάνω θεωρία, κανείς μπορεί να υποθέσει το εξής: έστω ότι το σωματίδιο 1 διασχίζει το όριο του κουτιού, οι εικόνες του 1 από τα αντίγραφα του κεντρικού κουτιού, A, B, Γ και ούτω καθεξής, θα διασχίσουν επίσης τα αντίστοιχα όρια τους. Τοιουτοτρόπως, η αριθμητική πυκνότητα του κεντρικού κουτιού (και άρα όλου του συστήματος) διατηρείται. [63]

Η επιβολή περιοδικών οριακών συνθηκών εξυπηρετεί την αποφυγή των συγκρούσεων των μορίων με τα τοιχώματα.

2.5.4 Ο Υπολογισμός Των Αλληλεπιδράσεων Μικρής Εμβέλειας (short-range)

Η εφαρμογή των περιοδικών οριακών συνθηκών επιβάλλει τη χρήση της σύμβασης της ελάχιστης απόστασης για τον σωστό υπολογισμό της ενέργειας. Με τον τρόπο αυτό υπολογίζονται μόνο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πιο κοντινών γειτονικών εικόνων των μορίων. Για τον υπολογισμό της μη δεσμικής δυναμικής ενέργειας, συνήθως χρησιμοποιείται η τεχνική σφαιρικής αποκοπής στους υπολογισμούς, δηλαδή στον υπολογισμό συνεισφέρουν μόνο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων που βρίσκονται σε μικρότερη απόσταση από την R_c .

Το δυναμικό Lennard- Jones δίνεται από την εξής σχέση:

$$U^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Όπου τα ε και σ είναι Lennard-Jones παράμετροι και εξαρτώνται από τον τύπο των ατόμων με ε το βάθος πηγαδιού του δυναμικού Lennard-Jones, σ η πεπερασμένη απόσταση στην οποία το δυναμικό μεταξύ των σωματιδίων είναι μηδέν και r_{ij} απόσταση μεταξύ των ατόμων.

Και η τεχνική σφαιρικής αποκοπής:

$$U_{\alpha\pi} = \begin{cases} U^{LJ}(r), & r \leq R_c \\ 0, & r > R_c \end{cases}$$

Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται διότι καθώς η απόσταση των ατόμων αυξάνει η αλληλεπίδρασή τους γίνεται ασθενέστερη τείνοντας στο μηδέν για σχετικά μεγάλες αποστάσεις. Συνέπεια της επιβολής της απόστασης ή ακτίνας αποκοπής είναι η ασυνέχεια του δυναμικού πεδίου. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να διορθωθεί χρησιμοποιώντας μια εξίσωση (switching function) που μπορεί να κλιμακώσει ομαλά τις αλληλεπιδράσεις van der Waals στο μηδέν στην απόσταση αποκοπής (r_{cutoff}).

Στην περίπτωση του δυναμικού Lennard-Jones μία ασφαλής τιμή για το R_c είναι η $R_c \geq 2.5\sigma$. Δύναται το δυναμικό αλληλεπίδρασης για $r > R_c$ να είναι μικρό, ωστόσο η συνεισφορά των ατόμων αυτών στη συνολική ενέργεια δεν είναι αμελητέα καθώς η τιμή της αυξάνεται ασυμπτωτικά με την αύξηση του μεγέθους του συστήματος. Συνεπώς είναι δυνατόν να εφαρμοστεί μια διόρθωση αποκοπής (tail correction) του δυναμικού που στην περίπτωση του δυναμικού Lennard Jones [68]:

$$U_{\text{tail}} = \frac{8}{3} \pi \rho \varepsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{R_c} \right)^3 \right]$$

όπου ρ η πυκνότητα του συστήματος, ε το βάθος πηγαδιού του δυναμικού Lennard-Jones, σ η πεπερασμένη απόσταση στην οποία το δυναμικό μεταξύ των σωματιδίων είναι μηδέν και R_c η ελάχιστη ακτίνα αποκοπής.

2.5.5 Ο Υπολογισμός Των Μακράς Εμβέλειας Αλληλεπιδράσεων (long-range)

Με την επιβολή της απόστασης αποκοπής, το άθροισμα των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φορτισμένων ατόμων του συστήματος δεν συγκλίνει όπως αυτό των μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεων.

Το δυναμικό Coulomb περιγράφεται από την εξής σχέση:

$$U^{\text{Coulomb}}(r) = \frac{q_i q_j}{4 \pi \varepsilon_0 r}$$

όπου τα μερικά φορτία εκφράζονται μέσω του q_i, ϵ_o είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Οι αλληλεπιδράσεις Coulomb λόγω του όρου $\frac{1}{r}$ σε αντίθεση με τον όρο $\frac{1}{r^6}$ των van der Waals συγκλίνουν πιο αργά στο μηδέν από ότι το δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones.

Υπάρχουν διάφορες εναλλακτικές μέθοδοι για τη διαχείριση των αλληλεπιδράσεων αυτών, που ονομάζονται μακράς εμβέλειας (long range), όπως η μέθοδος reaction field, που θεωρεί όλα τα μόρια από μία απόσταση και μετά ως ένα διηλεκτρικό συνεχές και απαιτεί τη γνώση(ή μία εκτίμηση) της διηλεκτρικής σταθεράς του συστήματος. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την διαχείριση των αλληλεπιδράσεων αυτών είναι η μέθοδος Ewald και οι διαφοροποιήσεις της που βασίζονται στην θεωρία της particle mesh μεθόδου όπως είναι οι: Particle-Particle/Particle-Mesh (PPPM), Particle Mesh Ewald (PME) και η Smooth Particle Mesh Ewald (SPME)[68].

2.6 Μέθοδοι Υπολογισμού Ρόφησης

Στις χαμηλές πιέσεις, οι σταθερές του νόμου του Henry μπορούν να υπολογιστούν με τη μέθοδο Widom ή αλλιώς μέθοδο ενθέσεων δοκιμαστικών σωματιδίων[71][72] από την οποία το χημικό δυναμικό ενός συστατικού σε ένα ρευστό μπορεί να υπολογιστεί μέσω μοριακών προσομοιώσεων. Το χημικό δυναμικό μ_a ενός είδους δίνεται εξ ορισμού από τη θερμοδυναμική από τις παρακάτω ισοδύναμες εξισώσεις:

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial N_a} \right)_{TPN_{b \neq a}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{TVN_{b \neq a}} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_a} \right)_{EVN_{b \neq a}}$$

όπου G , F και S είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz και η εντροπία αντίστοιχα. Υποθέτουμε ένα σύστημα N ατόμων που καταλαμβάνει όγκο V σε σταθερή θερμοκρασία T . Χωρίς άρση της γενικότητας υποθέτουμε κυβικό κουτί ακμής L και όγκου $V = L^d$ όπου d η διαστατικότητα του υπό μελέτη συστήματος ($d = 3$).

Η μέθοδος αυτή υπολογίζει την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz F ή της ενέργειας Gibbs για τη μεταφορά ενός σωματιδίου από το άπειρο στο εξεταζόμενο σύστημα ή ισοδύναμα για την απομάκρυνσή του [73].

Η σχέση που περιγράφει την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{\Lambda^{dN} N!} \right) - k_B T \ln \left\{ \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] \right\} \\ = F_{id}(N, V, T) + F_{ex}(N, V, T)$$

Όπου το Λ είναι το de Broglie θερμικό μήκος κύματος και ισούται με $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi k_B m T}}$, \mathbf{s} οι συντεταγμένες που δίνονται από τη σχέση $\mathbf{s} = \mathbf{r}^N / \Lambda$ και U είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης [73].

Επιπλέον για αρκετά μεγάλο αριθμό N ισχύει ότι:

$$\mu = -k_B T \ln \left(Q_{N+1} / Q_N \right)$$

όπου Q_N η συνάρτηση διαμερισμού.

Ισοδυναμεί με την εξίσωση:

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{Q_{N+1}}{Q_N} \right) = -k_B T \ln \left(\frac{V / \Lambda^d}{N + 1} \right) - k_B T \ln \left\{ \frac{\int d\mathbf{s}^{N+1} \exp [-\beta U(\mathbf{s}^{N+1})]}{\int d\mathbf{s}^N \exp [-\beta U(\mathbf{s}^N)]} \right\} = \mu_{ig} + \mu_{ex}$$

όπου μ^{ex} το χημικό δυναμικό περίσσειας. Η πτητικότητα των συστατικών μπορεί να υπολογιστεί μέσω του μ_i^{ex} ως εξής:

$$\mu_i^{ex} = k_B T \ln \left(\frac{\beta f_i}{\rho_{mol} x_i} \right)$$

όπου $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $k_B = \frac{R}{N_{Avo}}$ είναι η σταθερά Boltzmann, ρ_{mol} η γραμμομοριακή πυκνότητα του συστήματος. Ο υπολογισμός του μ_i^{ex} μπορεί να γίνει από το NPT στατιστικό σύνολο με βάση την εξίσωση: [74]

$$\exp(-\beta \cdot \mu_i^{ex}) = \frac{\langle V \exp\{-\beta [\Delta U_{test}^{inter}]\} \rangle}{\langle V \rangle}$$

όπου ΔU_{test}^{inter} είναι η αλλαγή στην διαμοριακή ενέργεια του συστήματος που επιφέρει η ένθεση ενός δοκιμαστικού μορίου. Το σωματίδιο αυτό δεν εντίθεται πραγματικά. Η τιμή του ΔU κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης υπολογίζεται εισάγοντας ένα δοκιμαστικό σωματίδιο ("test particle") στο σύστημα σε τυχαίες θέσεις. Η μέση τιμή αυτής της διαφοράς ενέργειας υπολογίζεται από ένα σύνολο τυχαίων ενθέσεων φανταστικών σωματιδίων. [61]

Η μέθοδος Widom μπορεί να εφαρμοστεί για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού σε υπάρχουσες τροχιές που έχουν εξαχθεί από MD ή MC. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους των μορίων του ρευστού ή την αύξηση της πυκνότητάς του καθώς σε αυτές τις περιπτώσεις δεν επιτυγχάνεται επαρκής δειγματοληψία [72].

Η θερμοδυναμική της ρόφησης σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί πλήρως από τον προσδιορισμό ισοθέρμων ρόφησης. Οι ισόθερμες ρόφησης μπορούν να εξαχθούν με προσομοιώσεις στο στατιστικό σύνολο Gibbs υπό σταθερή πίεση [78],

θεωρώντας δύο συνυπάρχουσες φάσεις υπό συνθήκες ισορροπίας και επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την απευθείας προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων μεταξύ ρευστών.

Εναλλακτικά, οι ισόθερμες ρόφησης μπορούν να υπολογιστούν θεωρώντας το πολυσυστατικό ρευστό υπό ισόθερμες-ισοβαρείς συνθήκες ($N_1 N_2 N_3 \dots N_c PT$) και τον υπολογισμό των πτητικότητων. Στην περίπτωση που το ένα συστατικό είναι πλήρως αδιάλυτο στη ρευστή φάση των υπολοίπων (π.χ. μη πτητικό αν η ρευστή φάση είναι αέριο), υπολογίζονται οι πτητικότητες $f_i, i = 2, \dots, c$ από τα αντίστοιχα μ_i^{ex} [77].

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης πραγματοποιείται με εφαρμογή ενός επαναληπτικού σχήματος προσομοιώσεων ΜΔ υπό σταθερή σύσταση, υπολογισμό της πτητικότητας και διεξαγωγή εκ νέου προσομοιώσεων ΜΔ υπό διορθωμένη πίεση, μέχρι να υπάρξει σύγκλιση [75][76][60].

Για την περίπτωση μελέτης της ρόφησης μεγάλων μορίων σε πυκνά συστήματα και πολύ υψηλών πιέσεων, απαιτείται η εφαρμογή πιο σύνθετων μεθόδων [81], [82], [91]–[94], [83]–[90].

3 Κεφάλαιο 3: Μεθοδολογία

Η ομάδα των ιοντικών υγρών με βάση το ιμιδαζόλιο αποτελεί μία από τις πιο ελκυστικές οικογένειες ιοντικών υγρών για χρήση στον τομέα της ρόφησης του CO₂. Αν και η πρακτική εφαρμογή τους ενδεχομένως απέχει πολύ από την υλοποίησή της και εγείρονται ακόμα αμφιβολίες γύρω από αυτήν, η διαλυτότητα του CO₂ στα ιοντικά αυτά συστήματα είναι αδιαμφίσητη. Οι έρευνες γύρω από το πεδίο αυτό, τόσο πειραματικές όσο και υπολογιστικές, θα εντυπωσίαζαν ως προς τον αριθμό τους. Στην προσπάθεια σύνταξης μιας πολύ σύντομης επισκόπησης των υπάρχουσών εξελίξεων στον παραπάνω τομέα, αναφέρονται με ευλάβεια τα παρακάτω.

Τα αποτελέσματα ρόφησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας συγκρίνονται με άλλα της διεθνούς βιβλιογραφίας που δημοσιεύτηκαν το 2014 μέχρι σήμερα και αφορούν συγκεκριμένα στο υπό μελέτην σύστημα. Οι Kim et al. [77] προχώρησαν σε πειραματικό υπολογισμό δεδομένων ισοθέρμων ρόφησης CO₂ σε τρία ιοντικά υγρά, ανάμεσα στα οποία συγκαταλέγεται και το υπό μελέτην σύστημα της παρούσας διπλωματικής εργασίας (1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο με ανιόντα τα: θειοκυανικό, δικυαναμίδιο, τρικυανομεθανίδιο ή [bmim]⁺[SCN]⁻, [bmim]⁺[N(CN)₂]⁻ και [bmim]⁺[C(CN)₃]⁻). Σχεδόν παράλληλα με την έρευνα αυτή, οι Zubeir et al. [78] προχώρησαν επίσης σε πειραματικό υπολογισμό τον ισοθέρμων ρόφησης στο [bmim]⁺[C(CN)₃]⁻. Δύο χρόνια αργότερα, η έρευνα των Lerpe et al. [79], τόσο υπολογιστική όσο και πειραματική, επικεντρώθηκε σε σύστημα ιοντικών υγρών για τη μελέτη της επίδρασης του ανιόντος στη ρόφηση CO₂ με μείγμα αναφοράς το 1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο με ανιόντα τα: οξικό άλας και το τρικυανομεθανίδιο ή [bmim]⁺[OAc]⁻ και [bmim]⁺[C(CN)₃]⁻. Τα αποτελέσματα ρόφησης της συγκεκριμένης έρευνας ωστόσο είναι επίσης πειραματικά. Τέλος, έρευνα από τους Ayad et al. [80] το 2018 παρέχει πειραματικά αποτελέσματα δεδομένων ρόφησης για τα συστήματα [bmim]⁺[TCM]⁻, 1-βούτυλο-4-μεθυλοπυριδίνιο τρικυανομεθανίδιο ή [bmpy]⁺[TCM]⁻ και 1-βούτυλο-3-μεθυλοπυρρολιδίνιο τρικυανομεθανίδιο ή [bmpyr]⁺[TCM]⁻.

Το σύστημα που μελετήθηκε με μεθόδους μοριακής προσομοίωσης στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι το ιοντικό υγρό [C₄mim]⁺[TCM]⁻ και τα μίγματά του με CO₂ σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις 0.1, 0.2 και 0.4 $\frac{mol\ CO_2}{mol\ Ιοντικού}$ και σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 298.15K, 363.15K και 398.15K.

3.1 Το Πεδίο Δυνάμεων

Το πεδίο δυνάμεων που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει την δυναμική ενέργεια των συστημάτων υπό μελέτη δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$U = \sum_{\text{bonds}} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \sum_{n=1}^4 k_\chi (1 + \cos(n\chi - \delta)) + \sum_{\text{impropers}} k_\psi (\psi - \psi_0)^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} \right) - \left(\frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \right] + \frac{q_{ij} q_{ij}}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \right\}$$

Όπου τα b , θ , χ και ψ εκφράζουν το μήκος του δεσμού, τη γωνία του δεσμού, τη δίεδρη γωνία και τις μη κανονικές δίεδρες (impropers) αντίστοιχα, και ο δείκτης 0 αναφέρεται σε τιμές ισορροπίας. Η παράμετρος n στο δυναμικό των δίεδρων γωνιών αναφέρεται στην πολλαπλότητα της δίεδρης γωνίας, ενώ η παράμετρος δ είναι η αλλαγή της φάσης του δίεδρου δυναμικού κατά τη διάρκεια μιας ολόκληρης περιστροφής. Τα μερικά φορτία εκφράζονται μέσω του q_i , ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού, και τα ϵ και σ είναι Lennard-Jones παράμετροι και εξαρτώνται από τον τύπο των ατόμων.

Το πεδίο δυνάμεων που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση του εν λόγω συστήματος είναι πλήρως ατομιστικό και βασίστηκε στη βιβλιογραφική αναφορά [46]. Ακριβείς τιμές για τις εν λόγω συνεισφορές ενέργειας μπορούν να βρεθούν στις υποστηρικτικές πληροφορίες της παραπάνω αναφοράς [81]. Επιπλέον, χρειάζεται να σημειωθεί ότι το πεδίο δυνάμεων που χρησιμοποιήθηκε είναι βελτιστοποιημένο για το συγκεκριμένο σύστημα και τα φορτία του κατιόντος $[\text{Cnmim}]^+$ και του ανιόντος $[\text{TCM}]^-$ ήταν ίσα με την τιμή +0.75 και την τιμή -0.75 αντίστοιχα, όπως υποδείχθηκε από τα αποτελέσματα κβαντομηχανικών υπολογισμών σε ένα και δύο ζευγάρια ιόντων [46]. Η χρήση μειωμένων μερικών φορτίων αποτελεί έναν έμμεσο τρόπο να ληφθούν υπόψη φαινόμενα πολωσιμότητας και να καταστεί δυνατή η αξιόπιστη πρόβλεψη των δυναμικών ιδιοτήτων στα συστήματα αυτά, οι οποίες συνήθως υποεκτιμώνται από τα μη πολώσιμα δυναμικά αλληλεπίδρασης. Η μείωση του φορτίου σε μικρότερες τιμές υποστηρίζεται από κβαντομηχανικούς υπολογισμούς [100][101][82]–[85][46] και πειράματα στα οποία παρατηρήθηκαν φαινόμενα μεταφοράς φορτίου (charge transfer effects) αλλά και από θεωρητικές μελέτες [86][107] που συνδέουν τη χρήση μειωμένων φορτίων με φαινόμενα πολωσιμότητας.

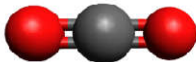
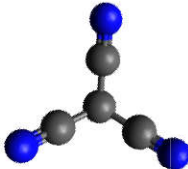
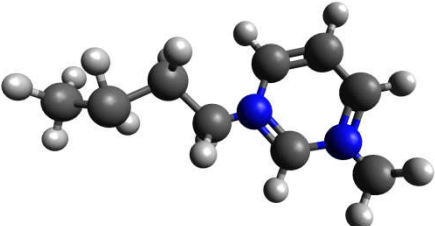
Το μοντέλο που επιλέχθηκε για την αναπαράσταση του διοξειδίου του άνθρακα είναι το EPM2 με βάση την αναφορά [87], οι παράμετροι για το οποίο φαίνονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 4: Πίνακας τιμών των παραμέτρων για το μόριο του CO₂ με βάση το μοντέλο EPM2

ϵ_{c-c}	28.129K	σ_{o-o}	3.033Å	l_{c-o}	1.149 Å
σ_{c-c}	2.757 Å	ϵ_{c-o}	47.588	k_θ	1236 kJ/mol/rad ²
ϵ_{o-o}	80.507	σ_{c-o}	2.892 Å	q_c	+0.6512 e

Παρακάτω ακολουθούν εικόνες των χημικών δομών των ιόντων που συναποτελούν το υπό μελέτη ιοντικό υγρό και το CO₂.

Πίνακας 5: Απεικόνιση της χημικής δομής του CO₂ και των υπό μελέτη ιόντων

Διοξείδιο του άνθρακα	
Τρικυανομεθανίδιο	
1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο	

3.2 Δημιουργία Αρχικών Δομών Και Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

3.2.1 Καθαρό Ιοντικό Υγρό

Οι αρχικές δομές που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των υπό μελέτη συστημάτων δημιουργήθηκαν με χρήση του προγράμματος MAPS (Materials and Process Simulations) [88] και με τη βοήθεια του εργαλείου του εν λόγω προγράμματος, Amorphous Builder [89][90]. Οι δομές αποτελούνταν από 200 ζευγάρια ανιόντων και κατιόντων στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υπό μελέτη (298.15K, 363.15K και 398.15K). Στη συνέχεια ακολούθησαν μοριακές προσομοιώσεις με το λογισμικό μοριακής προσομοίωσης LAMMPS ως εξής:

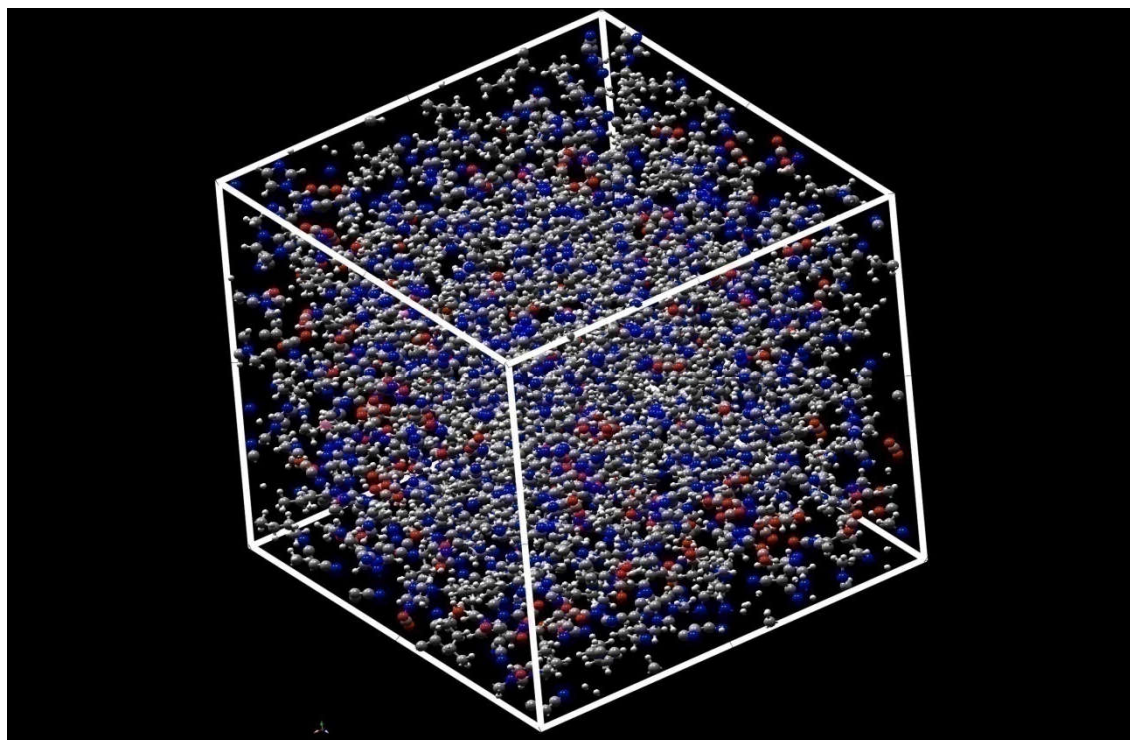
- 1) Ελαχιστοποίηση ενέργειας μέσω της μεθόδου συζυγών κλίσεων (conjugate gradients) του συστήματος 200 ζευγαριών ανιόντων και κατιόντων με σκοπό την απομάκρυνση στενών επαφών των ατόμων που ενδεχομένως δημιουργήθηκαν κατά την δημιουργία των δομών.
- 2) Έπειτα προσομοίωση στο NVT στατιστικό σύνολο για 5ns. Το βήμα χαλάρωσης της θερμοκρασίας ορίστηκε στα 100 fs.
- 3) Προσομοίωση στο NPT στατιστικό σύνολο για 25 ns της δομής που προέκυψε από το βήμα 2) και σε πίεση 1 atm με εξωτερικό βήμα ολοκλήρωσης 2 fs. Ο βαροστάτης και ο θερμοστάτης του βήματος αυτού ήταν ο Nosé-Hoover. Το βήμα χαλάρωσης

της θερμοκρασίας ορίστηκε στα 100 fs και το βήμα χαλάρωσης της πίεσης στα 1000 fs.

- 4) Προσομοίωση στο NVT στατιστικό σύνολο για 20ns της δομής που προέκυψε από το βήμα 3). Ο θερμοστάτης του βήματος αυτού ήταν ο Nosé-Hoover και το βήμα χαλάρωσης της θερμοκρασίας ορίστηκε στα 100 fs.
- 5) Προσομοίωση στο NVE στατιστικό σύνολο για 30ns της δομής που προέκυψε από το βήμα 4) και στη μέση ενέργεια του εξισορροπημένου τμήματος της τροχιάς αυτής.

3.2.2 Μίγματα Ιοντικού Υγρού Με CO₂

Για τη δημιουργία των αρχικών δομών των μιγμάτων του ιοντικού υγρού με το CO₂ χρησιμοποιήθηκαν τελικές δομές του ιοντικού υγρού που προέκυψαν από τις NPT προσομοιώσεις. Η τελική απεικόνιση αυτών εισάχθηκε στο πρόγραμμα MAPS.



Εικόνα 3.1: Παράδειγμα απεικόνισης ιοντικού υγρού στους 398K με σύσταση CO₂ 0.4 μετά την εφαρμογή των δύο πρώτων βημάτων που αναφέρθηκαν. Το λευκό κουτί υποδηλώνει το κουτί προσομοίωσης.

Στη δομή αυτή και μέσω της επιλογής Matrix Model του υπολογιστικού εργαλείου Amorphous Builder προστέθηκαν τα μόρια του CO₂. Ο υπολογισμός των μορίων του CO₂ που προστέθηκαν σε σύστημα 200 ανιόντων και 200 κατιόντων έγινε με τη βοήθεια της εξίσωσης[78]:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}}{\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{m_{\text{IL}}}{M_{\text{IL}}}}$$

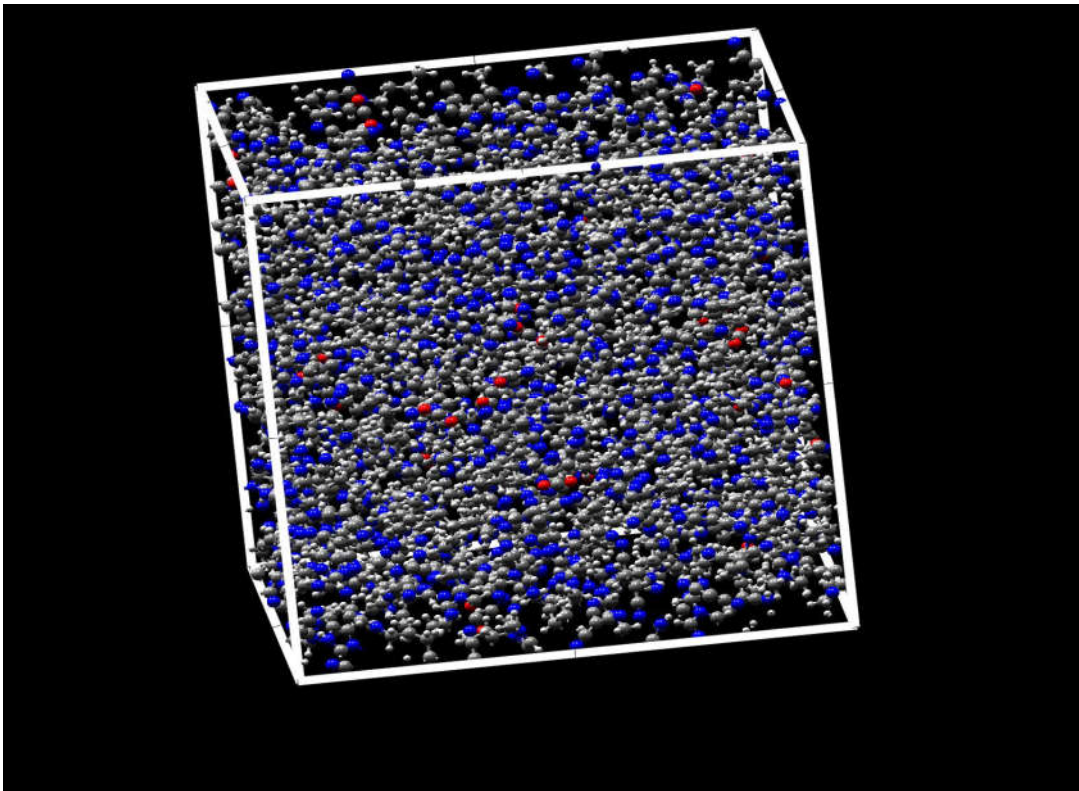
Όπου m_{IL} η μάζα του ιοντικού υγρού, M_{IL} το μοριακό βάρος του ιοντικού υγρού, m_{CO_2} η μάζα του CO_2 , M_{CO_2} το μοριακό βάρος του CO_2 και x_{CO_2} το γραμμομοριακό κλάσμα του CO_2 στο μίγμα.

Οι συστάσεις του CO_2 που μελετήθηκαν ήταν 0.1, 0.2 και 0.4 και τα θερμοκρασιακά σημεία ήταν τα 298.15K, 363.15K και 398.15K. Από την παραπάνω εξίσωση και με βάση τις μοριακές συστάσεις που ήταν επιθυμητό να μελετηθούν, με δεδομένη τη μάζα του συστήματος και το μοριακό του βάρος υπολογίστηκε η απαιτούμενη μάζα CO_2 για κάθε σύσταση.

Ο αριθμός των μορίων βρίσκεται με χρήση της εξίσωσης:

$$N = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} N_A$$

όπου N_A η σταθερά Avogadro



Εικόνα 3.2: Παράδειγμα συστήματος 200 ζευγαριών ανιόντος και κατιόντος και 22 μορίων CO_2 στους 298.15K. Το λευκό κουτί υποδηλώνει το κουτί προσομοίωσης.

Παρακάτω ακολουθεί πίνακας με τον αριθμό των μορίων CO_2 που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των συστάσεων αυτών.

Πίνακας 6: Αντιστοιχία συγκέντρωσης CO₂ και αριθμού μορίων CO₂

Συγκέντρωση CO ₂	Αριθμός Μορίων CO ₂
0.1	22
0.2	50
0.4	134

Για την προσομοίωση των μιγμάτων πραγματοποιήθηκε σε κάθε σύσταση και θερμοκρασία αρχικά ελαχιστοποίηση ενέργειας μέσω της μεθόδου συζυγών κλίσεων (conjugate gradients). Έπειτα προσομοίωση στο NVT στατιστικό σύνολο για 5 ns με εξωτερικό βήμα ολοκλήρωσης 2 fs με σκοπό τη χαλάρωση του συστήματος και διαδοχικά προσομοίωση στο NPT στατιστικό σύνολο για 25 ns πραγματοποιώντας διόρθωση της πίεσης, με βάση μία διαδικασία πολλαπλών βημάτων που περιγράφεται στο εδάφιο 3.3. Ο βαροστάτης και ο θερμοστάτης του βήματος αυτού ήταν ο Nosé-Hoover. Το βήμα χαλάρωσης της θερμοκρασίας ορίστηκε στα 100 fs και το βήμα χαλάρωσης της πίεσης στα 1000 fs.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις στο NVT στατιστικό σύνολο για 20ns χρησιμοποιώντας τον Nosé-Hoover ως θερμοστάτη στην τροχιά και στη μέση πυκνότητα που προέκυψαν από το προηγούμενο βήμα και έπειτα προσομοίωση στο NVE στατιστικό σύνολο για 30 ns στην τροχιά και στη μέση ενέργεια που προέκυψαν από το προηγούμενο βήμα.

3.2.3 Λεπτομέρειες Προσομοιώσεων

Η διεξαγωγή των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό LAMMPS. Εφαρμόστηκε απόσταση αποκοπής (cut off distance) για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις στα 12 Å και διόρθωση (tail correction) για van der Waals για τις μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις, ενώ για τις ηλεκτροστατικές εφαρμόστηκε η μέθοδος particle-mesh Ewald και υπολογίστηκαν κάθε 2 fs. Ο αλγόριθμος rRESPA χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή πολλαπλού βήματος ολοκλήρωσης για την επιτάχυνση των προσομοιώσεων. Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις υπολογίστηκαν κάθε 0.5 fs ενώ οι van der Waals 1fs. Οι παράμετροι του δυναμικού για τα ανόμοια άτομα υπολογίζονταν με βάση τους κανόνες ανάμειξης Lorentz-Berthelot.

Οι παραπάνω μοριακές προσομοιώσεις εξήχθησαν στην δομή υπερυπολογιστών ARIS GRNET[112] χρησιμοποιώντας 3 nodes, δηλαδή 60CPUs (3nodesx 20CPUpernode). Η επιλογή του βέλτιστου αριθμού nodes και tasks, τόσο για την αποφυγή αλόγιστης χρήσης υπολογιστικών πόρων, όσο και για την επίτευξη της βέλτιστης υπολογιστικής ταχύτητας, έγινε έπειτα από συγκριτική προτυποποίηση («bench marking»). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για τα συγκεκριμένα μεγέθη συστημάτων 28ns προσομοίωσης απαιτούνται 24 ώρες σε 60CPU.

3.3 Υπολογιστική Διαδικασία Για Τον Υπολογισμό Των Ισόθερμων Ρόφησης

Από την παραπάνω διαδικασία δημιουργήθηκαν εννιά διαφορετικές δομές, τρεις συστάσεις σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Για τα εννιά αυτά διαφορετικά θερμοδυναμικά σημεία ακολουθήθηκε παρόμοια υπολογιστική στρατηγική.

Για τον υπολογισμό των ισόθερμων ρόφησης χρησιμοποιήθηκε μία μέθοδος πολλαπλών σταδίων που αποτελούνταν από διαδοχικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής σε συνδυασμό με την εφαρμογή της μεθόδου ενθέσεων σωματιδίων ή διαφορετικά μεθόδου Widom, η οποία εφαρμόστηκε πρόσφατα και για τον υπολογισμό της ρόφησης αερίων σε τήγμα πολυμερών [60]. Η πτητικότητα που υπολογίζεται μέσω των παραπάνω σχέσεων για το CO₂ στο ιοντικό υγρό ισούται με την πτητικότητα του CO₂ στην αέρια φάση. Η τελευταία είναι πρακτικά καθαρό CO₂, καθώς το ιοντικό υγρό είναι μη πτητικό.

Τα βασικά θεωρητικά στοιχεία της μεθόδου Widom αναφέρονται στο Κεφάλαιο 2.

Για την επίτευξη συνέπειας μεταξύ της συγκέντρωσης του αερίου και της πίεσης ισορροπίας, εφαρμόστηκε ένα επαναληπτικό σχήμα που αποτελούνταν από τα ακόλουθα βήματα. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις στο NPT στατιστικό σύνολο συνολικής διάρκειας 25 ns σε μία πίεση που προέκυψε από πειραματικές μετρήσεις [91]. Έπειτα ακολούθησαν ενθέσεις σωματιδίων κατά Widom σε εξισορροπημένα τμήματα τροχιών που προέκυψαν από το προηγούμενο βήμα για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού του CO₂ ($\mu_{CO_2}^{ex}$) στο σύστημα μέσω της σχέσης:

$$\exp(-\beta\mu_i^{ex}) = \frac{\langle V \exp\{-\beta[\Delta U_{test}^{inter}]\} \rangle}{\langle V \rangle}$$

Όπου $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία, μ_i^{ex} το χημικό δυναμικό περισσείας και ΔU_{test}^{inter} είναι η αλλαγή στην διαμοριακή ενέργεια του συστήματος που επιφέρει η ένθεση ενός δοκιμαστικού μορίου. Ο αριθμός των ενθέσεων και η επιλογή του τμήματος της τροχιάς που επιλέχθηκε για την εφαρμογή αυτών καθορίστηκε, σε κάθε περίπτωση συστήματος και θερμοδυναμικού σημείου, ώστε να υπάρχει επαρκής δειγματοληψία.

Ο υπολογισμός της τάσης διαφυγής του CO₂ στο μείγμα CO₂-ιοντικού υγρού εξήχθη μέσω του υπολογισμού του χημικού δυναμικού ως εξής [75]:

$$f_i = N_{CO_2} k_B T \frac{1}{\langle V \rangle} \exp\left(\frac{\mu^{ex}}{RT}\right)$$

όπου N_{CO_2} ο αριθμός των μορίων του CO₂ στο ιοντικό υγρό, k_B η σταθερά Boltzmann, T η μέση θερμοκρασία του συστήματος, V ο μέσος όγκος του συστήματος στο NPT στατιστικό σύνολο και μ^{ex} το χημικό δυναμικό περισσείας.

Η συνολική πίεση που αντιστοιχεί στην τάση διαφυγής του CO₂ υπολογίστηκε με χρήση της καταστατικής πίεσης Peng-Robinson. Αυτή η νέα τιμή πίεσης χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση μιας νέας προσομοίωσης στο NPT στατιστικό σύνολο διάρκειας 25 ns. Η

παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε έως ότου η πίεση που προέκυπτε από την καταστατική εξίσωση με βάση την τάση διαφυγής που υπολογιζόταν από τις ενθέσεις κατά Widom στις τροχιές Μοριακής Δυναμικής, ερχόταν σε σύγκλιση σε διαδοχικά επαναληπτικά βήματα.

Η εφαρμογή της μεθόδου Widom μέσω υπολογιστικού κώδικα FORTRAN εφαρμόστηκε στα εσωτερικά μηχανήματα του εργαστηρίου Μοριακής Θερμοδυναμικής και Μοντελοποίησης Υλικών, του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας.

Η θερμοκρασία των 298.15K εισήγαγε αρκετές δυσκολίες στο χειρισμό των βημάτων που αναφέρθηκαν εξαιτίας της αργής δυναμικής που έχει το σύστημα αυτό στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό σημείο. Η κοινή αλλαγή στη μέθοδο που τελικά εφαρμόστηκε στις συστάσεις της θερμοκρασίας αυτής ήταν στο βήμα 1), όπου ο χρόνος χαλάρωσης της πίεσης ήταν 1000 fs αντί για 500 fs, που εφαρμόστηκε στις άλλες δύο θερμοκρασίες, έπειτα από παρατήρηση ότι η πίεση είχε τεράστιες διακυμάνσεις από το ένα τμήμα της τροχιάς σε άλλο, γεγονός που επηρέαζε σημαντικά την εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων με τη μέθοδο Widom αλλά και υποδείκνυε ανεπαρκή δειγματοληψία για το δεδομένο σύστημα.

4 Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα

4.1 Θερμοδυναμικές Ιδιότητες

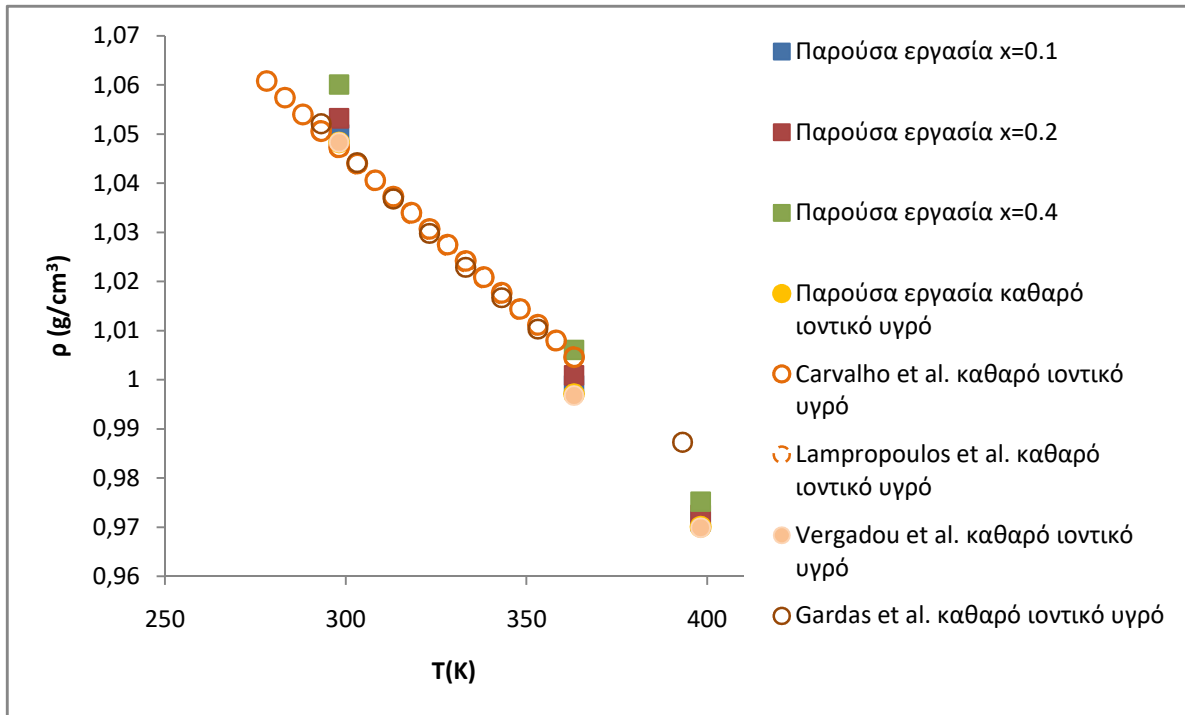
4.1.1 Πυκνότητα Και Μεταβολή Του Όγκου

Η πυκνότητα του συστήματος ιοντικού υγρού-διοξειδίου του άνθρακα εξήχθη από προσομοιώσεις στο NPT στατιστικό σύνολο συνολικής διάρκειας 25ns αφού είχε προηγηθεί ένα πρώτο στάδιο ελαχιστοποίησης ενέργειας και προσομοίωσης στο NVT στατιστικό σύνολο για 5ns. Προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό LAMMPS σε τρεις θερμοκρασίες $T=298.15$, $363.15K$ και $398.15K$ για το καθαρό ιοντικό υγρό στην ατμοσφαιρική πίεση και για τρεις συστάσεις μίγματος με CO_2 σε κάθε θερμοκρασία. Οι υπολογιστικές παράμετροι των προσομοιώσεων αυτών έχουν ήδη αναφερθεί στο εδάφιο 3.2. Η εξαγωγή της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση στο εξισοροπημένο τμήμα της τροχιάς, δηλαδή στο τμήμα εκείνο όπου φαινόταν πως η πυκνότητα έχει μικρές διακυμάνσεις και συγκρίθηκε με αποτελέσματα που προκύπτουν από τη βιβλιογραφία. Συνολικά, η πυκνότητα του συστήματος παρουσίαζε μεγάλη σταθερότητα, καθώς ο όγκος είχε πολύ μικρές διακυμάνσεις.

Στον πίνακα 7 δίνονται οι τιμές της πυκνότητας που υπολογίστηκαν και στο διάγραμμα. Ο υπολογισμός της πυκνότητας για το καθαρό ιοντικό υγρό είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα [10][92][19][91] και προηγούμενες προσομοιώσεις [46]. Στην εικόνα 4.1 δίνονται διαγραμματικά τα αποτελέσματα για την πυκνότητα σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές. Παρατηρείται ότι η προσθήκη CO_2 αυξάνει την πυκνότητα του συστήματος. Η αύξηση αυτή αποτυπώνεται στον πίνακα 8 και στην εικόνα 4.2. Από τον πίνακα γίνεται αντιληπτό, ότι η επίδραση του CO_2 , είναι μεγαλύτερη στη χαμηλή θερμοκρασία με μία σταδιακή πτώση όσο η θερμοκρασία αυξάνεται. Η αύξηση της πυκνότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 είναι εν γένει μεν συστηματική, αλλά είναι αρκετά μικρή. Στο σχετικό συγκριτικό διάγραμμα (Εικόνα 4.2) αποτυπώνεται η τάση αυτή.

Πίνακας 7: Πίνακας συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων πυκνότητας για διαφορετικές θερμοκρασίες και συστάσεις CO_2

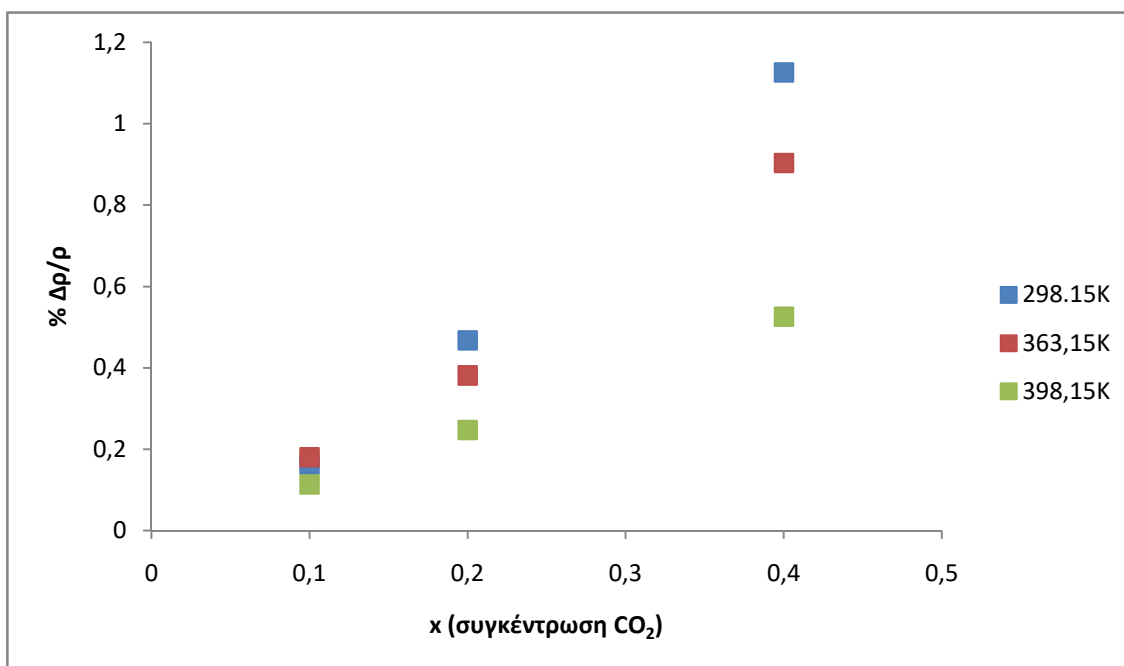
Θερμοκρασία	Πυκνότητα ($\frac{g}{cm^3}$)				
	[Bmim]+[TCM] ($x_{CO_2}=0$)	Vergadou et al work [46]($x_{CO_2}=0$)	Σύσταση CO_2 $x=0.1$	Σύσταση CO_2 $x=0.2$	Σύσταση CO_2 $x=0.4$
298.15K	1.04834 ± 0.00005	1.0483 ± 0.0006	1.05004 ± 0.00006	1.05304 ± 0.00007	1.06014 ± 0.00004
363.15K	0.99718 ± 0.00001	0.9968 ± 0.0001	0.99892 ± 0.00007	1.00086 ± 0.00005	1.00613 ± 0.00004
398.15K	0.97010 ± 0.00008	0.9699 ± 0.0001	0.97128 ± 0.00002	0.97226 ± 0.00002	0.9752 ± 0.0001



Εικόνα 4.1: Συγκριτικό Διάγραμμα αποτελεσμάτων πυκνότητας-θερμοκρασίας. Τα ανοιχτά σύμβολα αντιστοιχούν σε πειραματικές μετρήσεις, ενώ τα πληρωμένα αντιστοιχούν σε τιμές προσομοίωσης. Το σφάλμα εμπίπτει εντός των ορίων των συμβόλων.

Πίνακας 8: Πίνακας με την επί τοις εκατό (%) αύξηση της πυκνότητας σε σχέση με το καθαρό ιοντικό υγρό για διαφορετικές συστάσεις CO₂ και για διαφορετικές θερμοκρασίες.

$\frac{\Delta\rho}{\rho_{\text{καθαρό}}} \cdot \%$			
Θερμοκρασία	Σύσταση CO ₂ x=0.1	Σύσταση CO ₂ x=0.2	Σύσταση CO ₂ x=0.4
298.15K	0.16	0.46	1.12
363.15K	0.18	0.38	0.90
398.15K	0.11	0.24	0.52

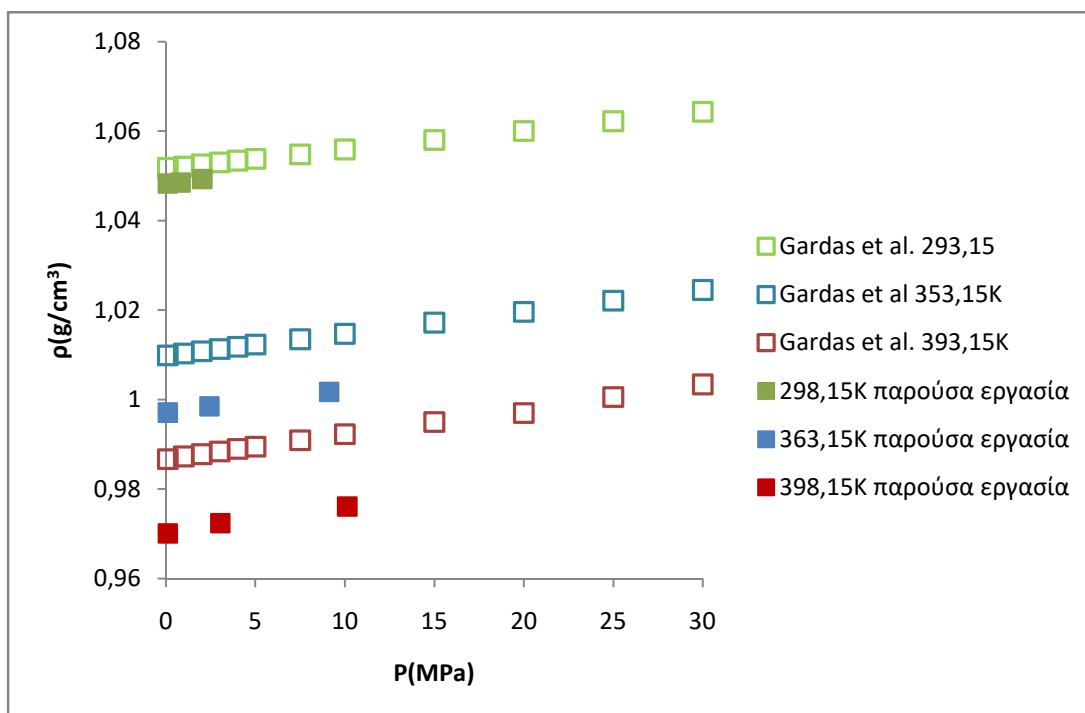


Εικόνα 4.2: Διάγραμμα της επί τοις εκατό αύξησης της πυκνότητας ως συνάρτησης της σύστασης για διάφορες θερμοκρασίες. Το σφάλμα εμπίπτει εντός των ορίων των συμβόλων.

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της πίεσης στην πυκνότητα του ιοντικού υγρού χωρίς την παρουσία CO₂, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις ΜΔ στο NPT στατιστικό σύνολο για όλες τις θερμοκρασίες και για τις πιέσεις που αντιστοιχούν σε αυτές των μιγμάτων ιοντικού υγρού με CO₂ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (βλ. Εδάφιο 4.3). Οι τιμές των εξαγόμενων πυκνοτήτων δίνονται στον πίνακα 9 και διαγραμματικά σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα[10] στην εικόνα 4.3.

Πίνακας 9: Πίνακας συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων πυκνότητας σε σχέση με την πίεση στις τρεις θερμοκρασίες για το καθαρό [Bmim]⁺[TCM]⁻

Θερμοκρασία (K)	Πίεση (MPa)	Πυκνότητα ($\frac{g}{cm^3}$)
298.15	0.1	1.04834 ± 0.00005
	0.8	1.04851 ± 0.00003
	2	1.04989 ± 0.00005
363.15	0.1	0.99718 ± 0.00001
	2	0.99857 ± 0.00007
	9	1.00176 ± 0.00006
398.15	0.1	0.97010 ± 0.00008
	3	0.97242 ± 0.00003
	10	0.97610 ± 0.00001



Εικόνα 4.3: Συγκριτικό διάγραμμα τιμών πυκνότητας για το καθαρό ιοντικό υγρό σε σχέση με την πίεση και για διάφορες θερμοκρασίες. Τα πληρωμένα σύμβολα αντιστοιχούν σε αποτελέσματα προσομοιώσεων, ενώ τα ανοιχτά σε πειραματικές μετρήσεις (Gardas et al). Το σφάλμα εμπίπτει εντός των ορίων των συμβόλων.

Για την περίπτωση των μιγμάτων των ιοντικών υγρών με CO₂, εξήχθη η επί τοις εκατό μεταβολή του όγκου σε σχέση με το καθαρό [bmim]⁺[TCM]⁻ για κάθε θερμοκρασία (Πίνακες 10-12) όσο και η μεταβολή του μοριακού όγκου σε σχέση και πάλι με το καθαρό ιοντικό υγρό.

Πίνακας 10: Πίνακας αποτελεσμάτων όγκου και μεταβολής όγκου σε σχέση με τη σύσταση του CO₂ στους 298.15K

Σύσταση x_{CO_2}	$V(\text{\AA}^3)$	$\frac{\Delta V}{V_{καθαρό}} \cdot \%$
0.1	74049 ± 0.4	1.9
0.2	75767 ± 2	4.3
0.4	80985 ± 3	11.5

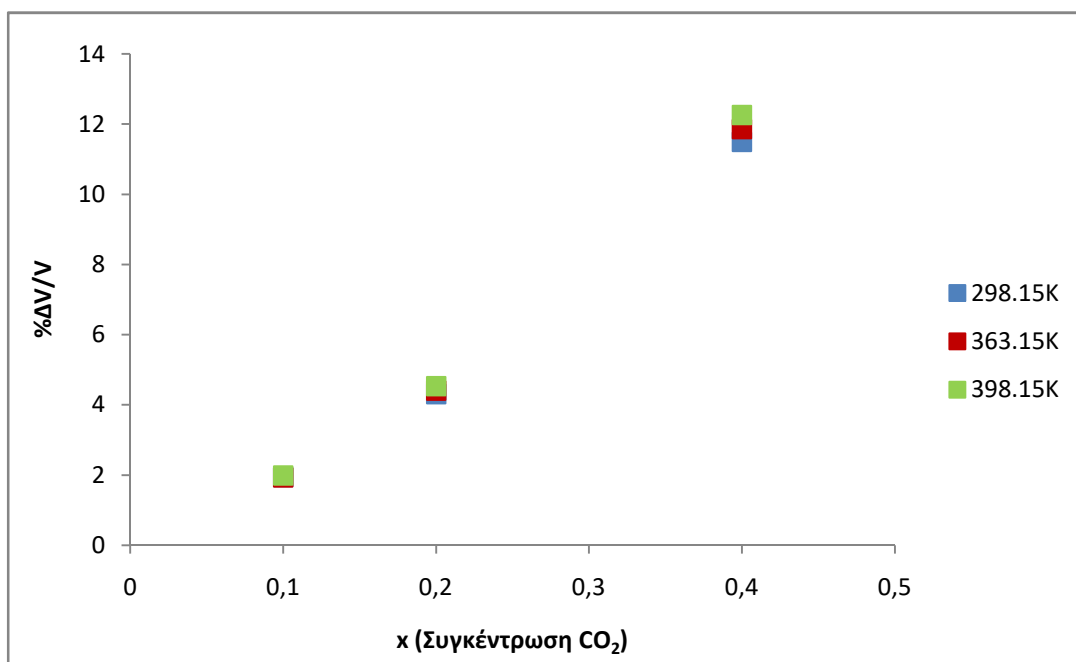
Πίνακας 11: Πίνακας αποτελεσμάτων όγκου και μεταβολής όγκου σε σχέση με τη σύσταση του CO₂ στους 363.15K

Σύσταση x_{CO_2}	$V(\text{\AA}^3)$	$\frac{\Delta V}{V_{\text{καθαρό}}} \cdot \%$
0.1	77840 ± 6	1.9
0.2	79724 ± 2	4.4
0.4	85413 ± 4	11.8

Πίνακας 12: Πίνακας αποτελεσμάτων όγκου και μεταβολής όγκου σε σχέση με τη σύσταση του CO₂ στους 398.15K

Σύσταση x_{CO_2}	$V(\text{\AA}^3)$	$\frac{\Delta V}{V_{\text{καθαρό}}} \cdot \%$
0.1	80055 ± 2	1.9
0.2	82052 ± 1	4.5
0.4	88120 ± 9	12.2

Όπως φαίνεται, τόσο από τους παραπάνω πίνακες όσο και από το συγκριτικό διάγραμμα (Εικόνα 4.4) η επίδραση της συγκέντρωσης του CO₂ στον όγκο του [bmim]⁺[TCM]⁻ είναι σχεδόν ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, καθώς για ίδιες συγκεντρώσεις διοξειδίου και διαφορετικές θερμοκρασίες η επί τοις εκατό μεταβολή του όγκου είναι παρόμοια. Επιπλέον, είναι φανερό ότι η προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα οδηγεί σε αύξηση του όγκου του ιοντικού υγρού, η οποία ιδιαίτερα για τις χαμηλές συγκεντρώσεις CO₂ είναι πολύ μικρή.



Εικόνα 4.4: Επί τοις εκατό αύξηση του όγκου σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO₂. Το σφάλμα εμπίπτει εντός των ορίων των συμβόλων.

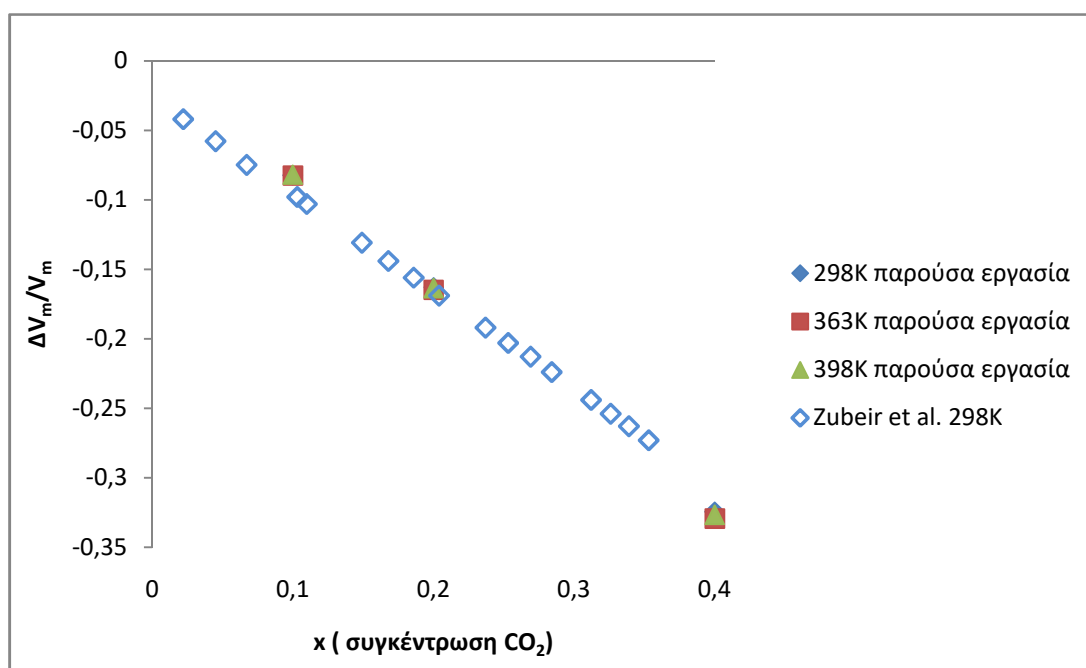
Ο υπολογισμός του μοριακού όγκου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τις παρακάτω σχέσεις:

$$V_{m_{\text{μείγματος}}}(T, P) = (1 - x_{\text{CO}_2}) \cdot \bar{V}_{\text{ιοντικού}} + x_{\text{CO}_2} \cdot \bar{V}_{\text{CO}_2}$$

$$\frac{\Delta V_m}{V_m} = \frac{V_{m_{\text{μείγματος}}}(T, P) - V_{m_{\text{ιοντικού υγρού}}}(T, P_0)}{V_{m_{\text{ιοντικού υγρού}}}(T, P_0)}$$

όπου x_{CO_2} η σύσταση του CO_2 , P_0 ατμοσφαιρική πίεση, $\bar{V}_{\text{ιοντικού}}$ ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του ιοντικού υγρού, \bar{V}_{CO_2} ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του CO_2 , $V_{m_{\text{μείγματος}}}$ ο γραμμομοριακός όγκος του μίγματος και $V_{m_{\text{ιοντικού υγρού}}}$ ο γραμμομοριακός όγκος του καθαρού ιοντικού υγρού.

Στην εικόνα 4.5 φαίνεται το διάγραμμα της μεταβολής του γραμμομοριακού όγκου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO_2 σε σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα[91]. Η μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου του ιοντικού υγρού που υπολογίστηκε είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, με την μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου να είναι αρνητική, όπως αναμενόταν και από άλλα ιοντικά υγρά [93], ενώ δεν υπάρχει κάποια σημαντική μεταβολή του όγκου του μείγματος με την αύξηση του CO_2 πιθανώς εξαιτίας της χαμηλής τιμής του μοριακού όγκου του CO_2 [94][95]. Παρόμοια συμπεριφορά έχει μελετηθεί σε άλλα ιοντικά υγρά όπως τα $[\text{C}_n\text{mim}]^+[\text{BF}_4]^-$, $[\text{C}_n\text{mim}]^+[\text{PF}_6]^-$, $[\text{C}_n\text{mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ [96][97].



Εικόνα 4.5: Διάγραμμα μείωσης του μοριακού όγκου του ιοντικού υγρού στις τρεις συστάσεις του CO_2 . Τα πληρωμένα σύμβολα αντιστοιχούν σε τιμές προσομοίωσης ενώ το ανοιχτό σύμβολο σε πειραματικές τιμές.

Η κλίση της ευθείας του διαγράμματος στους 298.15K α υπολογίστηκε ίση με:

$$\alpha = 0.806$$

Στην βιβλιογραφική αναφορά [91] η σταθερά αυτή υπολογίστηκε ίση με:

$$\alpha_{\text{πειρ.}} = 0.7174$$

Όπως διαπιστώνεται τόσο από το διάγραμμα των υπολογιστικών αποτελεσμάτων, όσο και από το διάγραμμα των πειραματικών αποτελεσμάτων παρατηρείται, ότι η μεταβολή του μοριακού όγκου δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία[91].

Έχει γενικά παρατηρηθεί ότι όταν CO₂ διαλύεται σε ιοντικά υγρά, ιδιαίτερα σε υπερκρίσιμες συνθήκες, έχει πολύ μικρότερο μερικό γραμμομοριακό όγκο σε σχέση με άλλους διαλύτες και σε σχέση με το ίδιο το CO₂ στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, με τον μερικό γραμμομοριακό όγκο να είναι τόσο μικρός στην περίπτωση της διάλυσης του CO₂ στα ιοντικά υγρά που να μπορεί να θεωρηθεί ότι καταλαμβάνει χώρο, ο οποίος είναι σχεδόν ισοδύναμος με το άθροισμα του όγκου που αντιστοιχεί στις ακτίνες van der Waals [120]. Μελέτες σε άλλα ιοντικά υγρά [98][99][100], επιβεβαιώνουν ότι, σε αντίθεση με τους συμβατικούς διαλύτες, δεν υπάρχει ιδιαίτερη διαστολή του όγκου με την προσθήκη CO₂ και η γραμμομοριακή πυκνότητα του ιοντικού υγρού αυξάνει σημαντικά.

4.1.2 Ισοθερμοκρασιακός Συντελεστής Συμπιεστότητας

Ο ισοθερμοκρασιακός συντελεστής συμπιεστότητας είναι ένα μέτρο για την εκτίμηση της μεταβολής του σχετικού όγκου του υγρού με την μεταβολή της πίεσης.

Ο υπολογισμός του ισοθερμοκρασιακού συντελεστή συμπιεστότητας γίνεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης από τις διακυμάνσεις του όγκου που προκύπτουν από προσομοιώσεις στο NPT στατιστικό σύνολο.

$$\kappa_T = \frac{1}{k_B T} \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle}$$

Όπου k_B είναι η σταθερά Boltzmann, T η μέση θερμοκρασία του συστήματος, $\langle V^2 \rangle$ η μέση τιμή του τετραγώνου του όγκου του συστήματος, $\langle V \rangle^2$ το τετράγωνο της μέσης τιμής του όγκου του συστήματος και $\langle V \rangle$ η μέση τιμή του όγκου του συστήματος.

Ο πίνακας 13 περιέχει τα αποτελέσματα του ισοθερμοκρασιακού συντελεστή συμπιεστότητας για τα μίγματα.

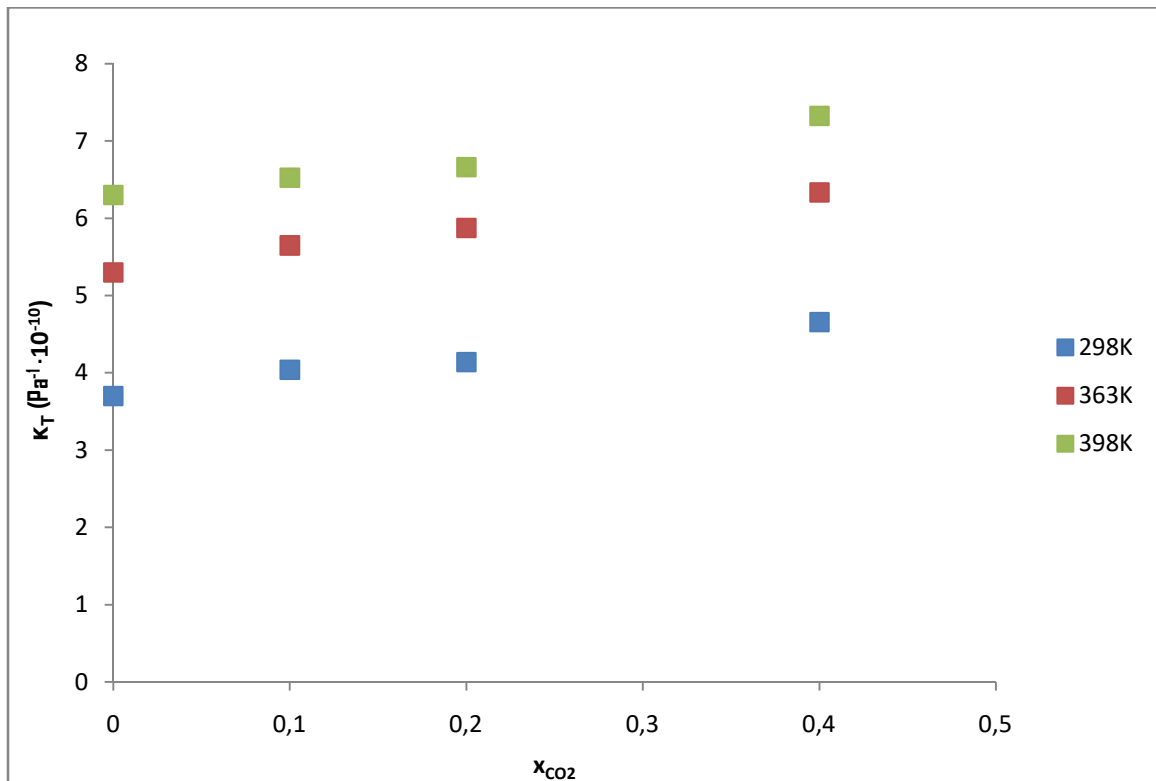
Πίνακας 13: Πίνακας αποτελεσμάτων ισοθερμοκρασιακού συντελεστή συμπίεστότητας του μίγματος στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και συστάσεις CO₂

Ισοθερμοκρασιακός συντελεστής συμπίεστότητας $\kappa_T \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$			
	298.15K	363.15K	398.15K
0.1	4.0	5.6	6.5
0.2	4.1	5.8	6.6
0.4	4.6	6.3	7.3

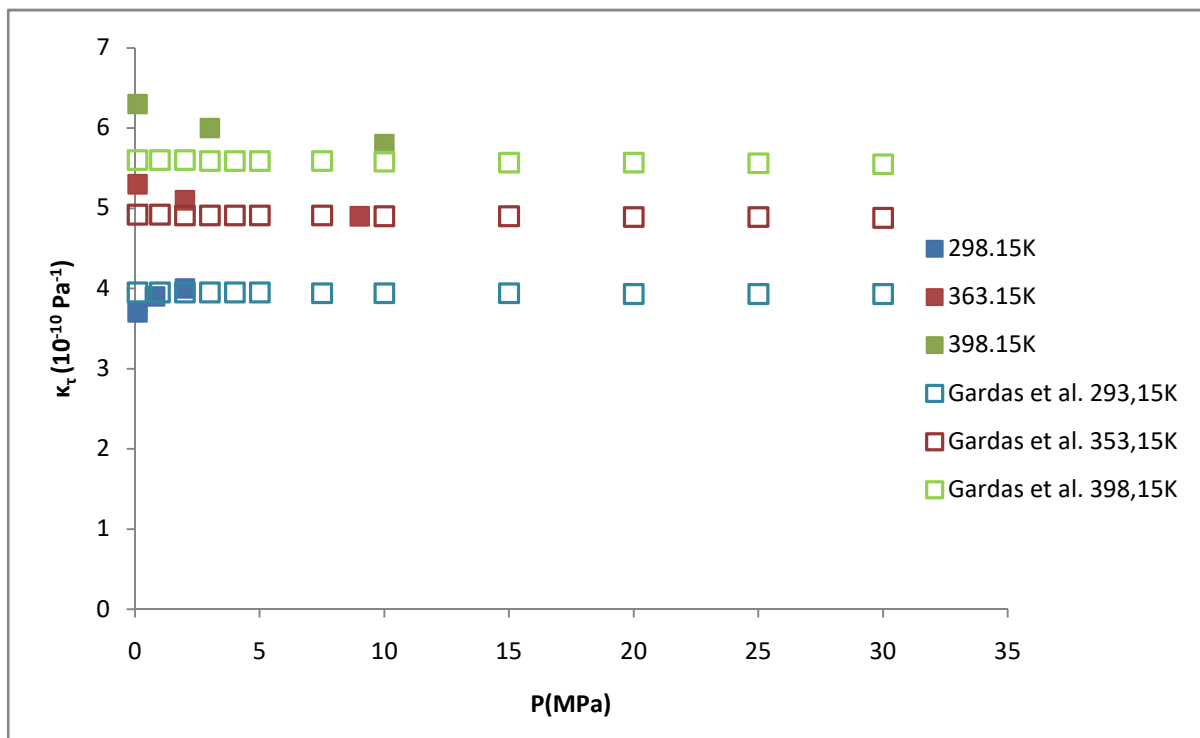
Πίνακας 14: Πίνακας αποτελεσμάτων ισοθερμοκρασιακού συντελεστή συμπίεστότητας του καθαρού ιοντικού υγρού σε σχέση με την πίεση στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες

Θερμοκρασία(K)	Πίεση(MPa)	Ισοθερμοκρασιακός συντελεστής συμπίεστότητας $\kappa_T \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$
298.15	0.1	3.7
	0.8	3.9
	2	4.0
363.15	0.1	5.3
	2	5.1
	9	4.9
398.15	0.1	6.3
	3	6.0
	10	5.8

Από τις παραπάνω τιμές παρατηρείται, ότι στη μεγαλύτερη θερμοκρασία προκύπτουν και οι μεγαλύτεροι ισοθερμοκρασιακοί συντελεστές, ενώ ανάλογη είναι και η τάση όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του CO₂ στο μείγμα. Η εξάρτηση του ισοθερμοκρασιακού συντελεστή τόσο από τη θερμοκρασία, όσο και από τη σύσταση του μίγματος αποτυπώνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 4.6) από το οποίο φαίνεται ότι η ισόθερμη συμπίεστότητα αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂. Στο διάγραμμα 4.7, δίνεται η ισόθερμη συμπίεστότητα σαν συνάρτηση της πίεσης σε σύγκριση με δεδομένα που έχουν εξαχθεί από πειραματικές μετρήσεις[10].



Εικόνα 4.6: Διάγραμμα τιμών ισοθερμοκρασιακού συντελεστή συμπιεστότητας- σύστασης CO_2 στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.



Εικόνα 4.7: Διάγραμμα τιμών ισοθερμοκρασιακού συντελεστή συμπιεστότητας - πίεσης στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα πληρωμένα σύμβολα αντιστοιχούν σε υπολογιστικές μετρήσεις ενώ τα ανοιχτά σύμβολα σε πειραματικές.

4.2 Δομικές Ιδιότητες

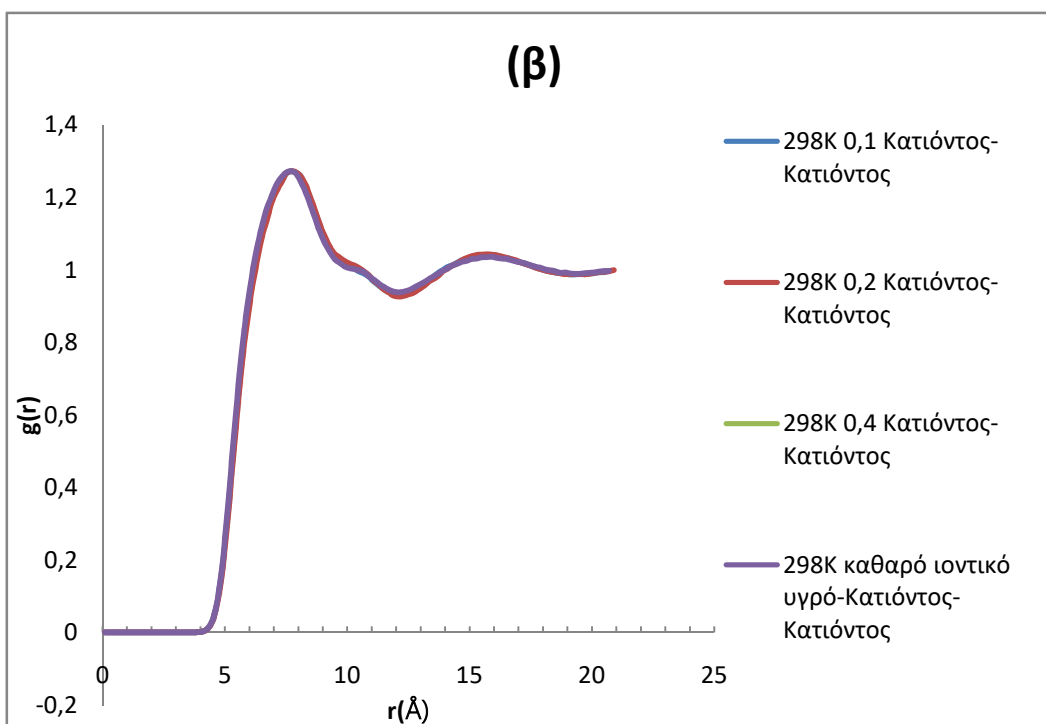
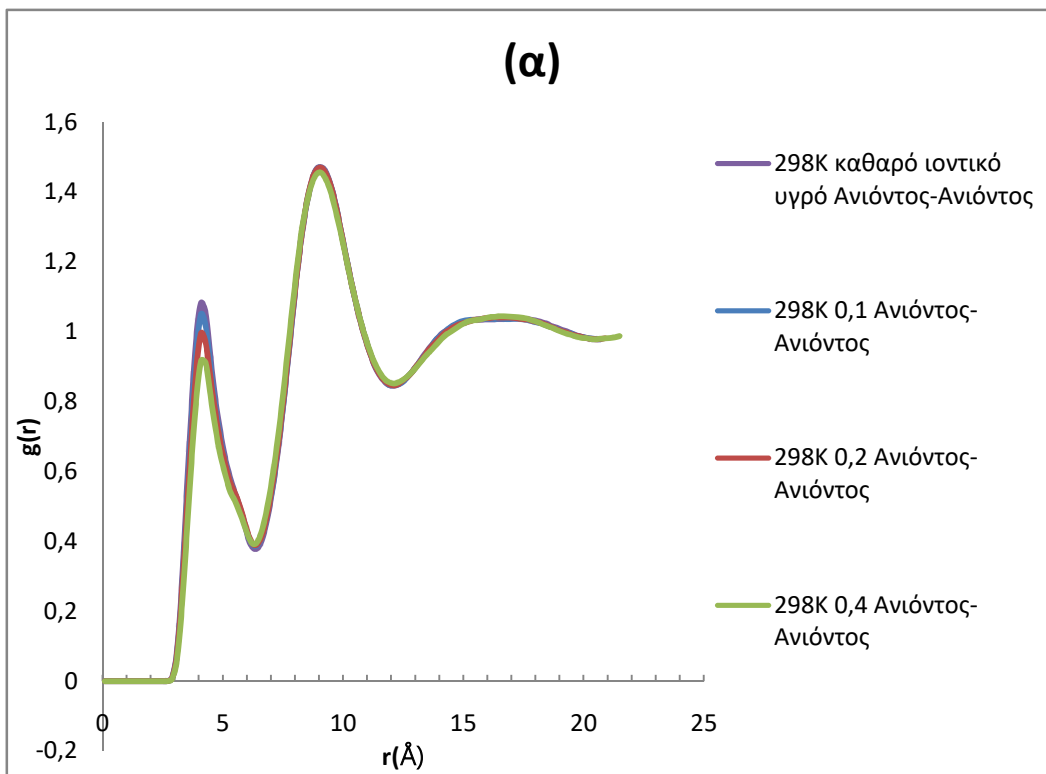
4.2.1 Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής- RDF

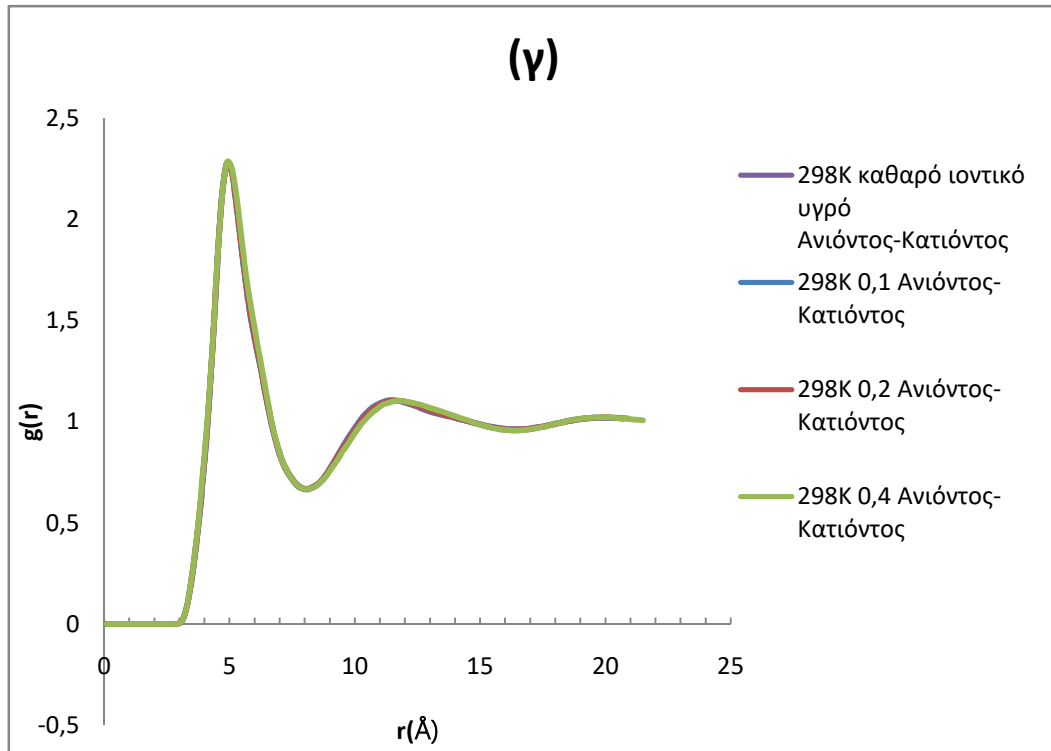
Η στατική δομή των υλικών μπορεί να μελετηθεί κάνοντας χρήση συναρτήσεων ακτινικής κατανομής (Radial Distribution Functions-RDF), οι οποίες περιγράφουν την οργάνωση των σωματιδίων (π.χ ατόμων, μορίων, ιόντων) στον χώρο σε τοπικό επίπεδο. Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής συμβολίζεται με $g(r)$ και ορίζεται έτσι ώστε $g(r)r^2 dr$ να είναι η πιθανότητα ένα σωματίδιο να βρεθεί σε μία απόσταση $r \pm dr$ από ένα άλλο[101]. Για μεγάλες αποστάσεις, ένα σωματίδιο δεν επηρεάζει τις θέσεις των υπολοίπων. Σε αυτές τις αποστάσεις $g(r) = 1$, καθώς η πυκνότητα είναι ομοιόμορφη.

Ο υπολογισμός του $g(r)$ πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας κώδικα σε γλώσσα FORTRAN σε τροχιές που είχαν εξαχθεί από προσομοιώσεις στο NVT στατιστικό σύνολο διάρκειας 20 ns. Οι προσομοιώσεις αυτές εκκινήθηκαν από τη μέση πυκνότητα που προέκυψε από το εξισοροπημένο τμήμα της τροχιάς από NPT στατιστικό σύνολο διάρκειας 25 ns. Οι υπολογιστικές παράμετροι των προσομοιώσεων, όπως και για τις προηγούμενες ιδιότητες, αναφέρονται στο εδάφιο 3.2.

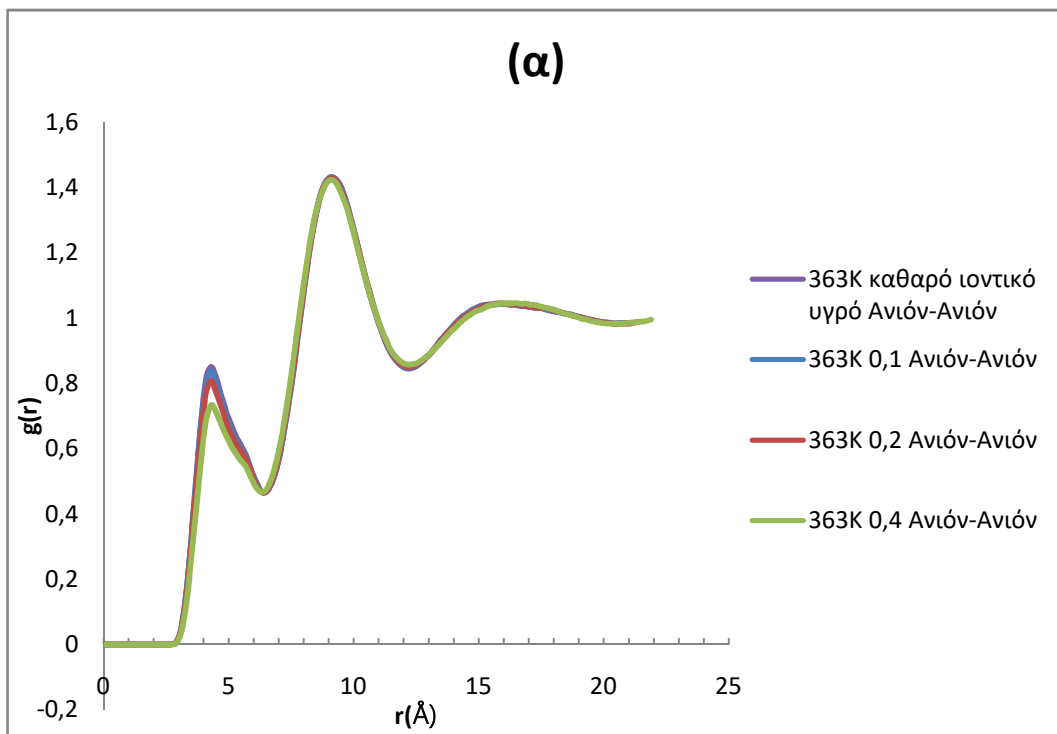
Στα διαγράμματα που ακολουθούν (εικόνες 4.8, 4.9, 4.10) δίνονται οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής μεταξύ των κέντρων μάζας των ιόντων για τις θερμοκρασίες των 298.15K, 363.15K και 398.15K. Γενικά στην περίπτωση των ιοντικών υγρών, λόγω των μεγάλων αλληλεπιδράσεων μεταξύ ιόντων που φέρουν αντίθετα φορτία η εντονότερη κορυφή παρουσιάζεται στα διαγράμματα ακτινικής κατανομής μεταξύ ανιόντος και κατιόντος και σε απόσταση περίπου 5 Å. Το διάγραμμα ανιόντος-ανιόντος παρουσιάζει μία μικρή κορυφή γύρω στα 4 Å και μία αρκετά πιο έντονη κορυφή στα 9 Å. Το διάγραμμα RDF κατιόντος-κατιόντος παρουσιάζει μια μικρής έντασης κορυφή κοντά στα 7.5Å.

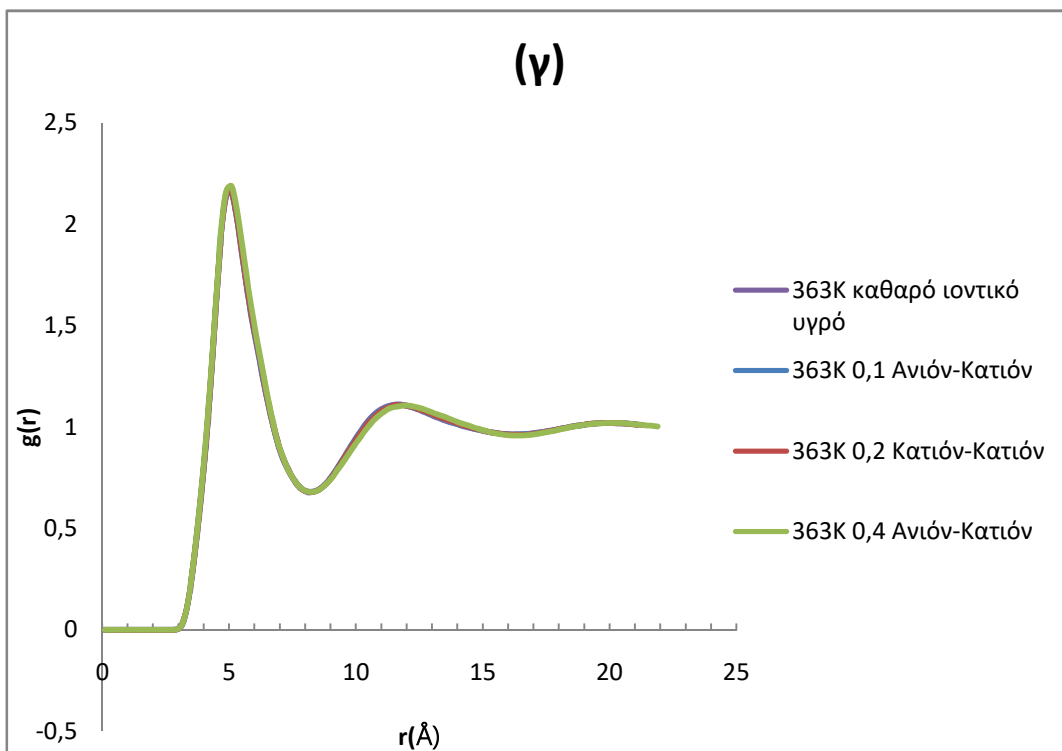
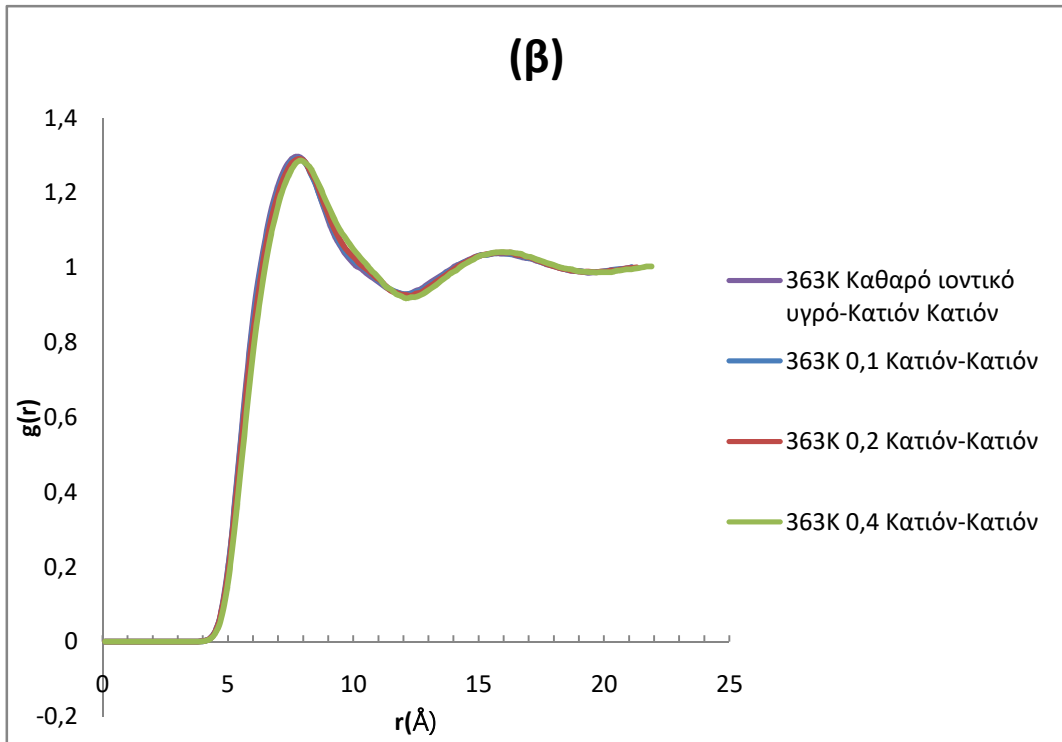
Η παρουσία του CO₂ δεν επηρεάζει τη δομή του ιοντικού υγρού αφήνοντας σχεδόν ανεπηρέαστες τις κορυφές των διαγραμμάτων συνάρτησης ακτινικής κατανομής μεταξύ των κέντρων μάζας των ιόντων, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές [79][39][102]. Οι Huang et al.[103] οι οποίοι μελέτησαν το 1-βούτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο εξαφθορίδιο του φωσφόρου ([bmim]⁺[PF₆]⁻) και την επίδραση του CO₂ σε αυτό υπέδειξαν ότι οι κοιλότητες εντός του ιοντικού υγρού δεν ήταν αρκετά μεγάλες ώστε να «φιλοξενήσουν» ένα μόριο CO₂ με αποτέλεσμα το διοξείδιο να «φιλοξενείται» σε κοιλότητες που δημιουργούνται από μικρές γωνιακές μετατοπίσεις του ανιόντος ([PF₆]⁻). Παρόλα αυτά, οι μετατοπίσεις αυτές δεν επιδρούν σημαντικά στην συνάρτηση ακτινικής κατανομής ανιόντος-κατιόντος. Σύμφωνα με την παραπάνω έρευνα τα μόρια του CO₂ κατανέμονται άνωθεν ή κάτωθεν του ιμιδαζολικού δακτυλίου ή κοντά στην αλκυλική αλυσίδα.



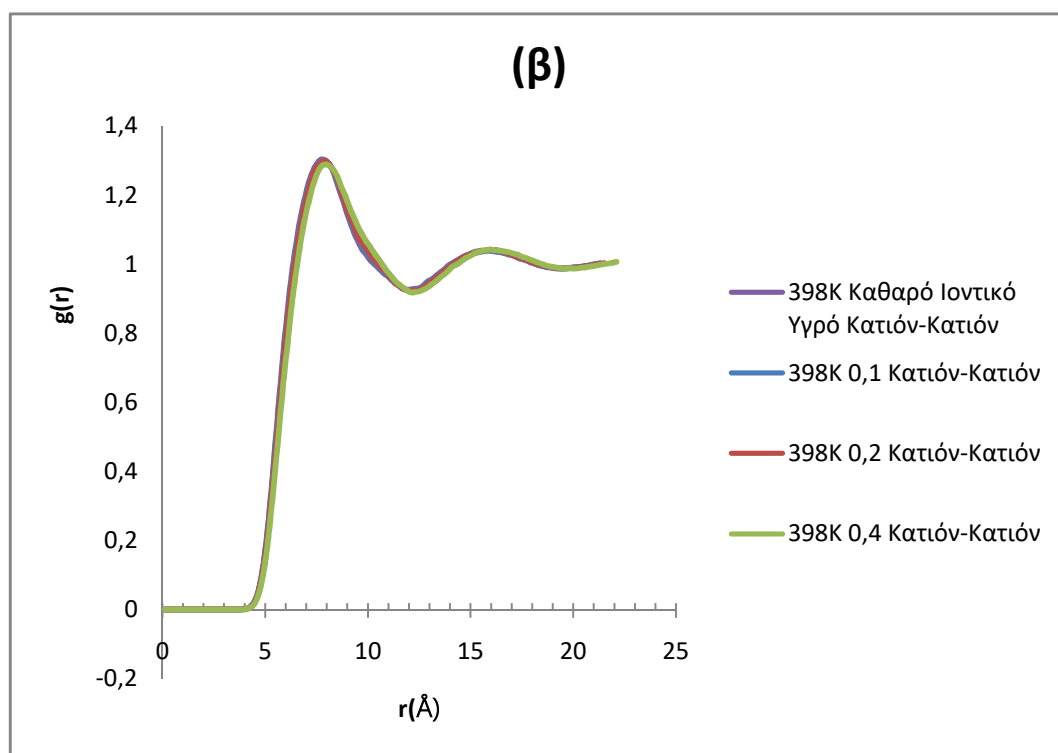
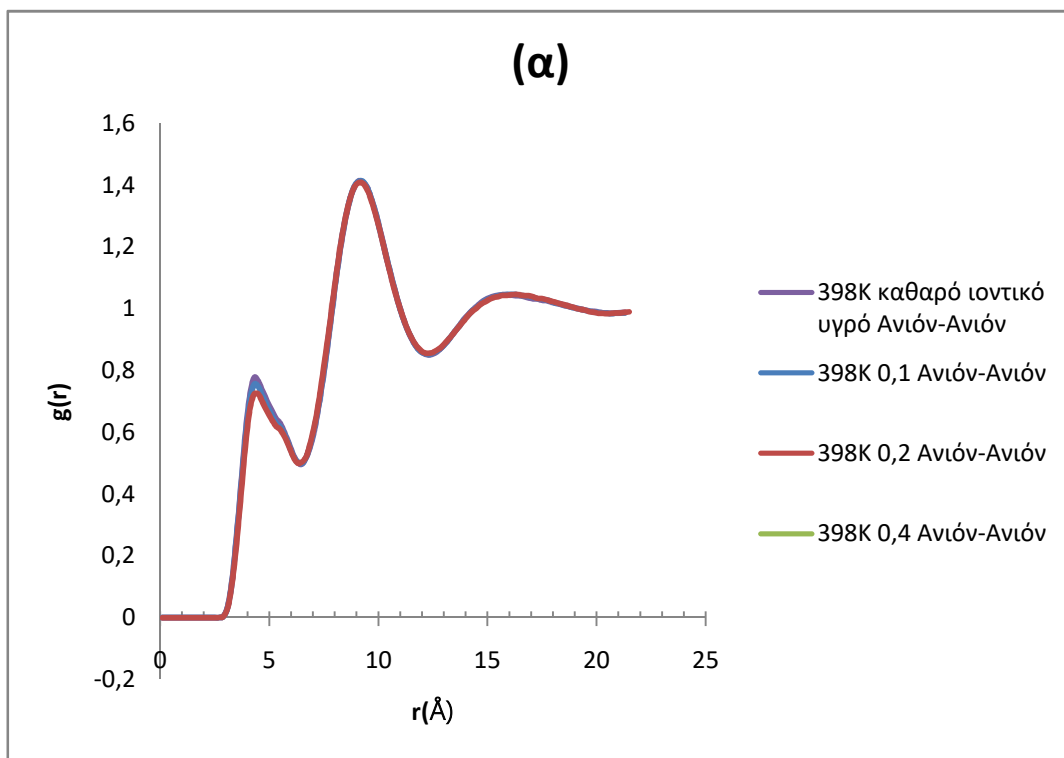


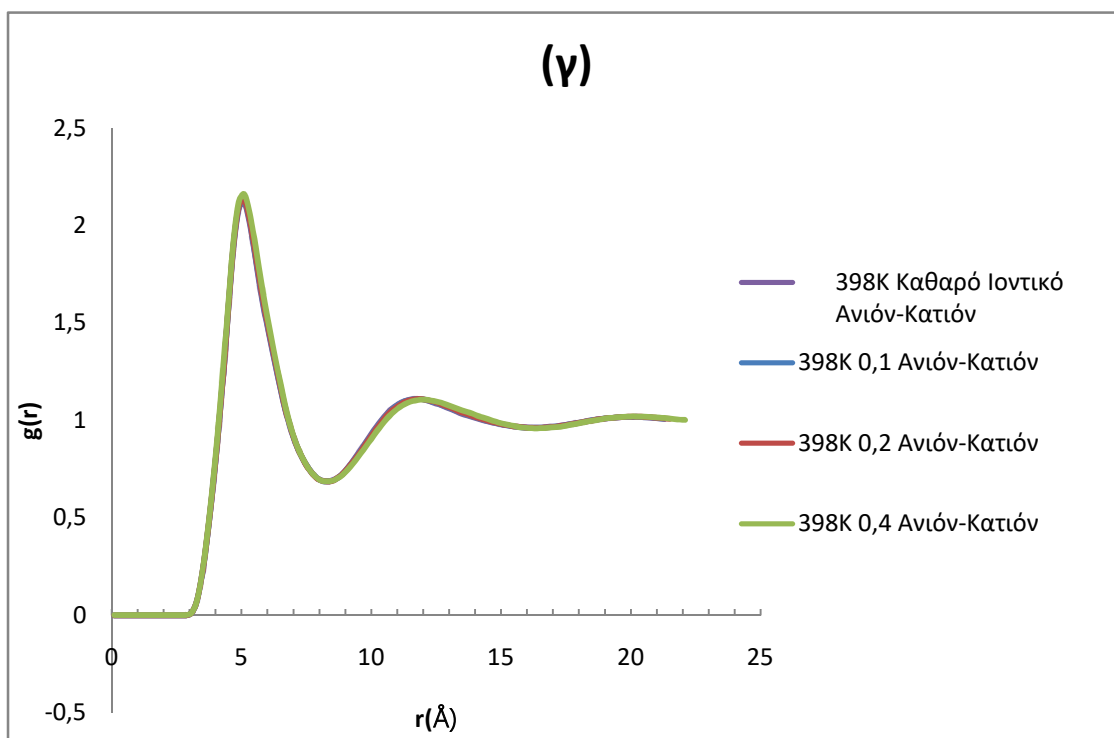
Εικόνα 4.8: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής στους 298.15K μεταξύ των κέντρων μάζας των ιόντων: (α) Ανιόντος-Ανιόντος, (β) Κατιόντος-Κατιόντος και (γ) Ανιόντος-Κατιόντος.





Εικόνα 4.9: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής στους 363.15K μεταξύ των κέντρων μάζας των ιόντων: (α) Ανιόντος-Ανιόντος, (β) Κατιόντος-Κατιόντος και (γ) Ανιόντος-Κατιόντος.



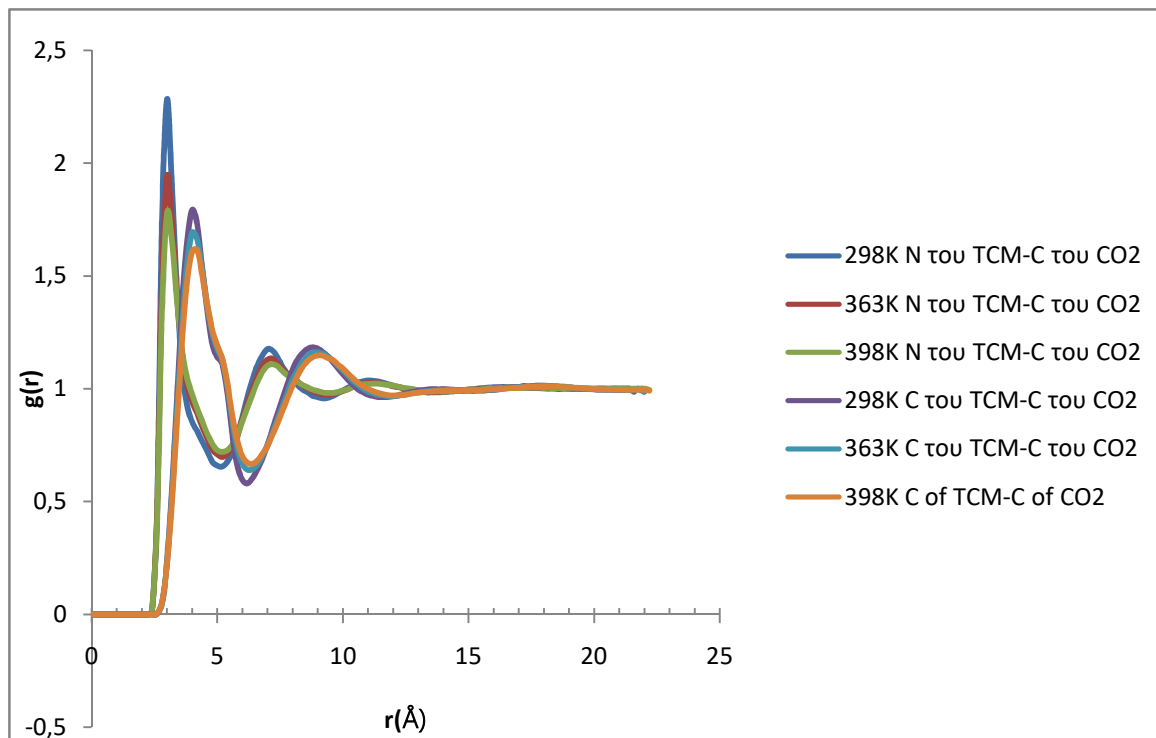


Εικόνα 4.10: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής στους 398,15K μεταξύ των κέντρων μάζας των ιόντων: (α) Ανιόντος-Ανιόντος, (β) Κατιόντος-Κατιόντος και (γ) Ανιόντος-Κατιόντος

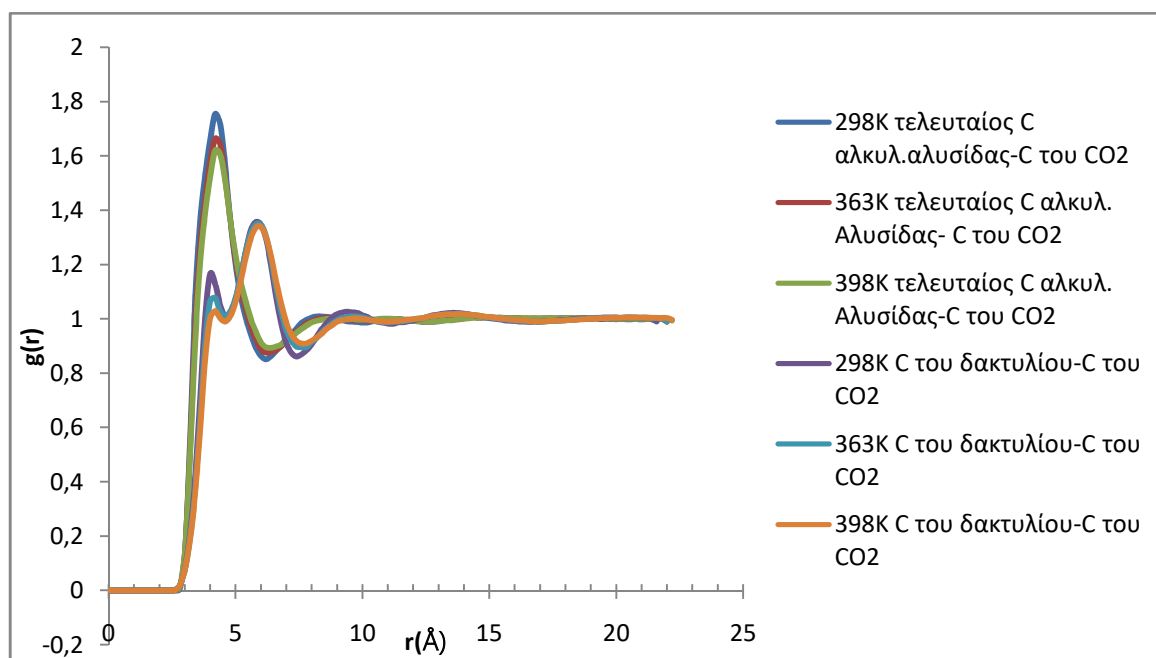
Πέρα από την επίδραση του CO₂ στη συνάρτηση ακτινικής κατανομής, η θερμοκρασιακή εξάρτηση μπορεί επίσης να αναλυθεί στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Παρατηρείται ότι οι θέσεις των κορυφών δεν μετατοπίζονται σε κάθε περίπτωση αλλά μεταβάλλονται μόνο όσον αφορά στην έντασή τους. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι κορυφές στο διάγραμμα RDF ανιόντος-ανιόντος μειώνονται αισθητά ως προς την έντασή τους τόσο στις κοντινότερες αποστάσεις (4 Å) όσο και στις μεγαλύτερες (9 Å). Παρόμοια τάση εμφανίζεται επίσης στο διάγραμμα RDF ανιόντος-κατιόντος. Μια διαφορετική συμπεριφορά παρατηρείται ωστόσο στο διάγραμμα RDF κατιόντος-κατιόντος, όπου φαίνεται πως η κορυφή στα 7.5 Å αυξάνεται ελάχιστα σε ένταση και διευρύνεται.

Όπως προαναφέρθηκε η παρουσία του CO₂ δεν επιδρά σημαντικά στα διαγράμματα RDF του καθαρού ιοντικού υγρού. Η τάση που ακολουθείται στο διάγραμμα RDF ανιόντος-ανιόντος είναι παρόμοια με την επίδραση της θερμοκρασίας, δηλαδή οι κορυφές δεν έχουν μετατοπιστεί αλλά έχουν μειωθεί ως προς την ένταση αυξανόμενης της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο, στο διάγραμμα ακτινικής κατανομής κατιόντος κατιόντος η κορυφή στα 7.5 Å φαίνεται να μετατοπίζεται ελάχιστα προς τα δεξιά καθώς και να διευρύνεται με την αύξηση της παρουσίας του CO₂. Στο διάγραμμα RDF ανιόντος-κατιόντος η κορυφή περί τα 5 Å παραμένει σταθερή, αλλά ελαφρώς αυξάνεται ως προς την ένταση με την αύξηση του CO₂. Σε μακρύτερες αποστάσεις, περίπου στα 12 Å, η κορυφή φαίνεται να μετατοπίζεται προς τα δεξιά και να διευρύνεται προς αυτήν την κατεύθυνση σε σχέση με το καθαρό ιοντικό υγρό.

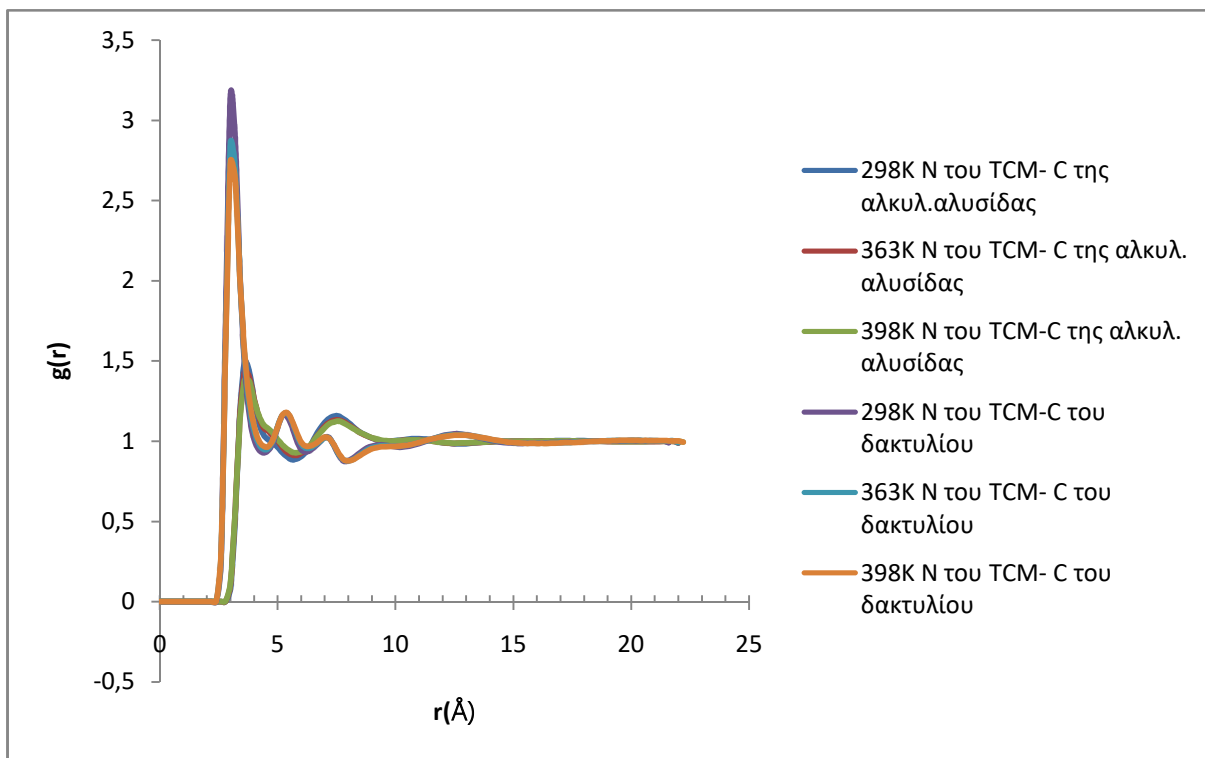
Περισσότερες πληροφορίες σε σχέση με την επίδραση του CO₂ στη δομή του ιοντικού υγρού μπορούν να εξαχθούν και από διαγράμματα RDF μεταξύ συγκεκριμένων ατόμων. Στις σελίδες που ακολουθούν παρατίθενται μερικά ενδιαφέροντα διαγράμματα RDF.



Εικόνα 4.12: Σύγκριση RDF ζευγών: μεταξύ του αζώτου του ανιόντος με τον άνθρακα του CO₂ και του κεντρικού άνθρακα του ανιόντος με τον άνθρακα του CO₂, σε μείγμα με σύσταση CO₂ $x=0.4$.



Εικόνα 4.11: Σύγκριση RDF ζευγών: μεταξύ του τελικού άνθρακα της αλκυλικής αλυσίδας κατιόντος με τον άνθρακα του CO₂ και του άνθρακα του ιμιδαζολικού δακτυλίου του κατιόντος με τον άνθρακα του CO₂, σε μείγμα με σύσταση CO₂ $x=0.4$



Εικόνα 4.13: Σύγκριση RDF ζευγών: μεταξύ του αζώτου του ανιόντος με τον τελικό άνθρακα της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος και του αζώτου του ανιόντος με τον άνθρακα του δακτυλίου του κατιόντος, σε μείγμα σύστασης CO_2 $x=0.4$

Από την **Εικόνα 4.10** συμπεραίνει κανείς ότι το διοξείδιο του άνθρακα βρίσκεται πιο κοντά στα άκρα του ανιόντος, γεγονός που αναμενόταν, σε κάθε περίπτωση, εξαιτίας της μοριακής δομής του ανιόντος. Το παραπάνω μπορεί να διαπιστωθεί παρατηρώντας ότι η πρώτη κορυφή στο διάγραμμα RDF του αζώτου του ανιόντος και του άνθρακα του CO_2 εμφανίζεται πολύ νωρίτερα (2.5 \AA), σε σχέση με την κορυφή του κεντρικού άνθρακα του ανιόντος και του άνθρακα του CO_2 (5 \AA). Επιπλέον, διαφορά παρουσιάζουν και στην ένταση των κορυφών αυτών, με την κορυφή του αζώτου να είναι μεγαλύτερη (> 2) συγκριτικά με την κορυφή του κεντρικού άνθρακα (≈ 1.75). Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται συστηματική μείωση της έντασης των κορυφών και στα δύο διαγράμματα RDF.

Από την **Εικόνα 4.11** εξάγεται το συμπέρασμα ότι το διοξείδιο του άνθρακα βρίσκεται πιο κοντά (κορυφή στο RDF περί τα 4 \AA) στο τέλος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος σε σχέση με τον ιμιδαζολικό δακτύλιο, που εμφανίζει μεγάλη κορυφή στα 6 \AA . Η θερμοκρασιακή εξάρτηση ακολουθεί τον γενικό κανόνα των προηγούμενων διαγραμμάτων.

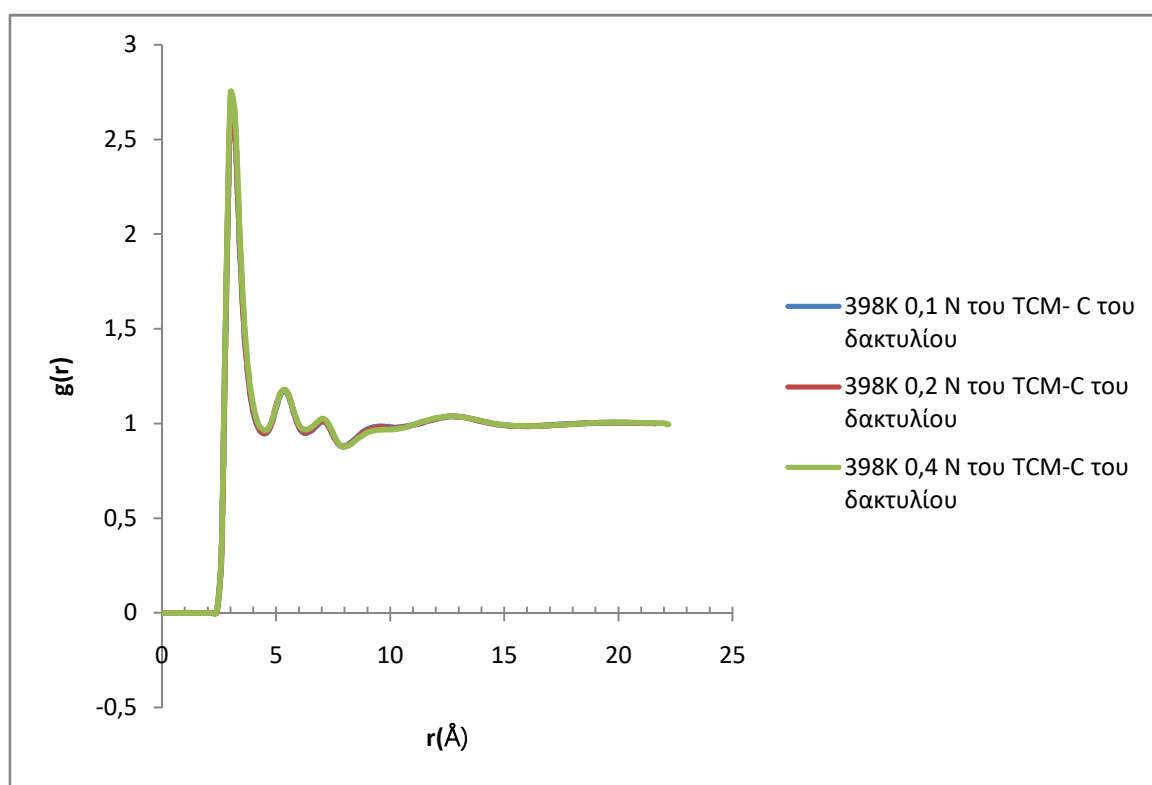
Από τις δύο προηγούμενες εικόνες φαίνεται πως μεγαλύτερη «συσχέτιση» με το CO_2 παρουσιάζει το τέλος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος και τα άκρα του ανιόντος. Από την **Εικόνα 4.10** διαπιστώνεται ότι το CO_2 βρίσκεται πιο κοντά στο ανιόν από ότι στο κατιόν καθώς η πρώτη κορυφή του διαγράμματος RDF του ακριανού αζώτου του ανιόντος με τον άνθρακα του CO_2 εμφανίζεται σε μικρότερη απόσταση (2.5 \AA) και με μεγαλύτερη ένταση από την πρώτη κορυφή του διαγράμματος του τελικού άνθρακα της αλκυλικής

αλυσίδας με τον άνθρακα του CO₂ (5 Å). Η μεγαλύτερη συσχέτιση του CO₂ με ανιόντα έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση άλλων ιοντικών υγρών[103][98].

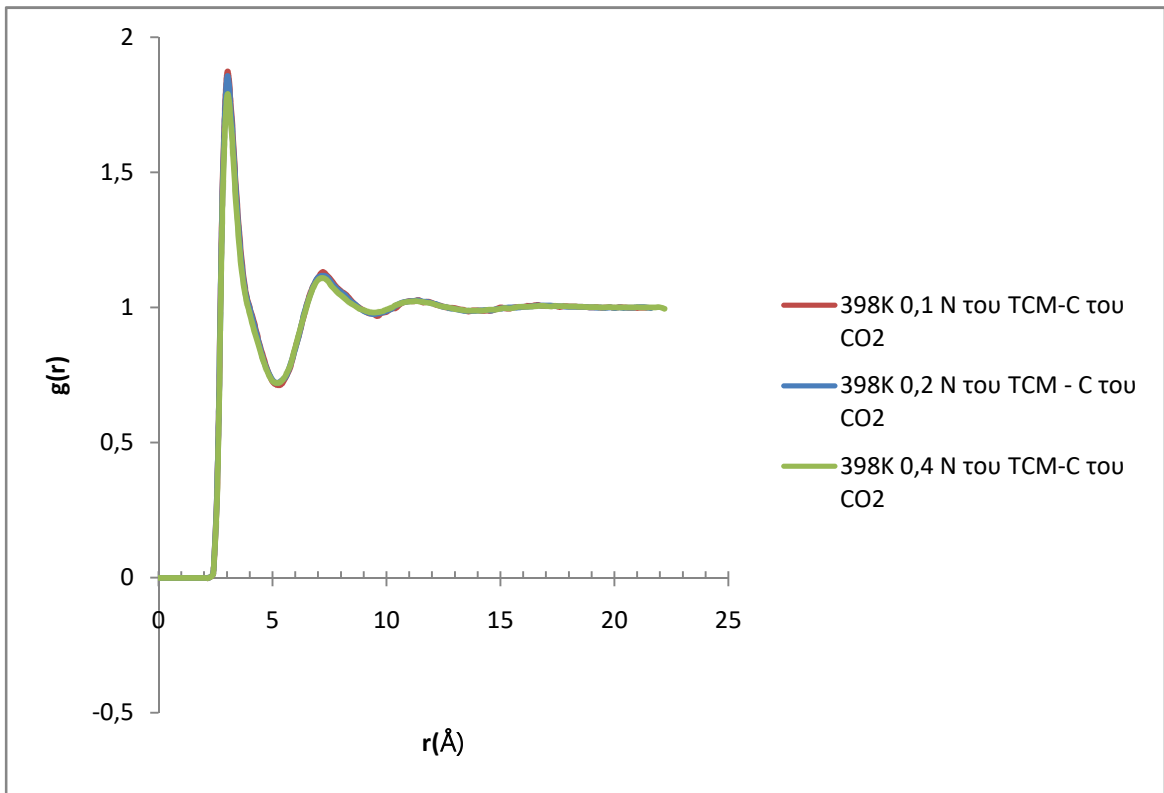
Όσον αφορά στην αλληλεπίδραση των ιόντων, από την **Εικόνα 4.12** φαίνεται ότι το ανιόν βρίσκεται πιο κοντά στον ιμιδαζολικό δακτύλιο παρά στο τέλος της αλκυλικής αλυσίδας.

Από την **Εικόνα 4.14** που ακολουθεί φαίνεται ότι ο ιμιδαζολικός δακτύλιος του κατιόντος και το ανιόν πλησιάζουν με την προσθήκη CO₂ καθώς η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται στο διάγραμμα παρουσιάζει μια μικρή αύξηση αυξανόμενης της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα.

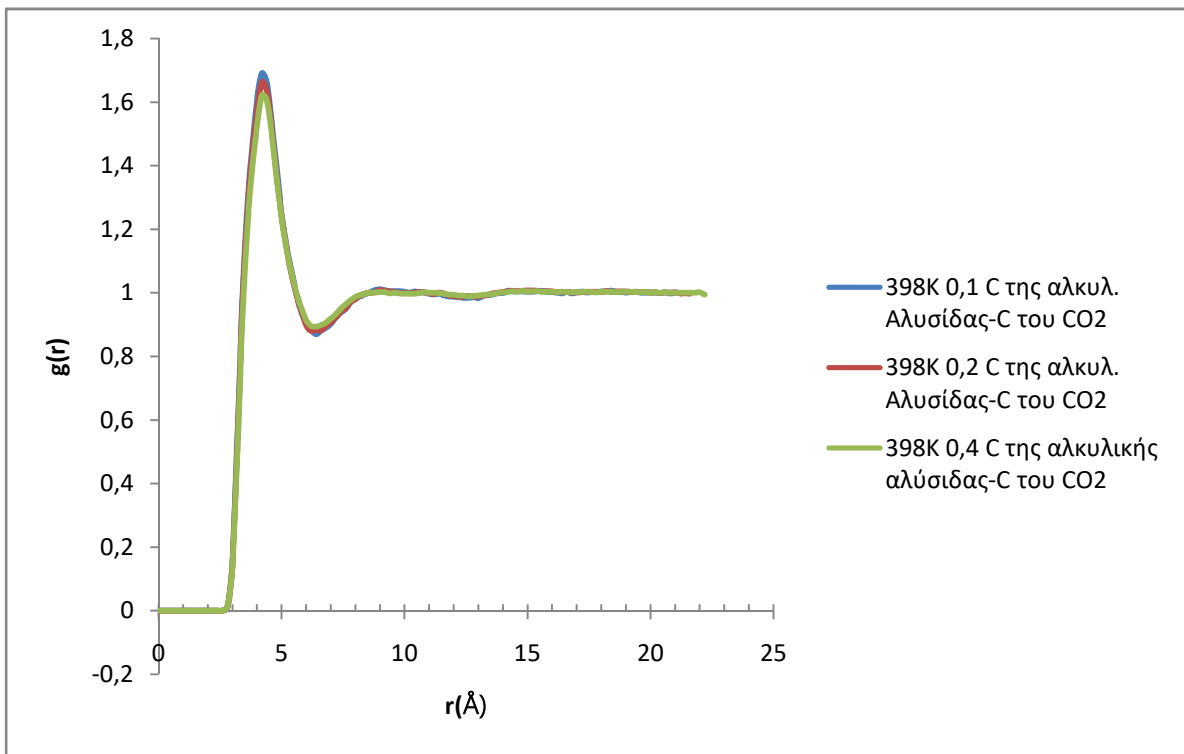
Η **Εικόνα 4.15** όσο και η **Εικόνα 4.16** μας πληροφορούν ότι η προσθήκη CO₂ έχει μια μικρή τάση να απομακρύνει το ανιόν και το κατιόν από αυτό καθώς οι κορυφές των διαγραμμάτων μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂.



Εικόνα 4.14: Σύγκριση RDF αζώτου του ανιόντος και άνθρακα του ιμιδαζολικού δακτυλίου στη θερμοκρασία των 398.15K και στις τρεις συστάσεις



Εικόνα 4.16: Σύγκριση RDF αζώτου του ανιόντος και άνθρακα του CO₂ στη θερμοκρασία των 398.15K και στις τρεις συστάσεις.



Εικόνα 4.15: Σύγκριση RDF τελικού άνθρακα αλκυλικής αλυσίδας και άνθρακα CO₂ στους 398.15K και στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του CO₂

Με βάση την πολύ μικρή επίδραση της παρουσίας του CO₂, ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις, στη δομή του ιοντικού υγρού λόγω των ισχυρών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων, έχει υποστηριχθεί ότι τα ανιόντα και κατιόντα σχηματίζουν ένα δίκτυο και το CO₂ καλύπτει τον υπάρχοντα ελεύθερο όγκο, υπό συγκεκριμένη σχετική θέση ιδιαίτερα σε σχέση με τα ανιόντα [98][104] αλλά πιθανώς και με την αλκυλική ουρά. Μικρές επαναδιατάξεις ίσως λαμβάνουν χώρα ως προς το σχετικό προσανατολισμό των ιόντων, προκειμένου να χωρέσουν τα μόρια του αερίου[120]. Γωνιακές- ακτινικές κατανομές είναι ενδεχομένως πιο κατάλληλες να αναδείξουν αλλαγές που δεν είναι ορατές από τις RDF. Η μεγαλύτερη συνάφεια του CO₂ με τα ανιόντα μπορεί να θεωρηθεί ως απόρροια της κατά Lewis αλληλεπίδρασης οξέος-βάσης, όπως έχει διαπιστωθεί και από μελέτες φασματοσκοπίας [100]. Παρόλα αυτά η ένταση αλληλεπίδρασης ανιόντος-CO₂ δεν έχει συσχετιστεί με την ροφητική ικανότητα σε CO₂ των ιοντικών υγρών [100] και δεν αναγνωρίζεται ως κύρια αιτία αυτής. Η διαλυτότητα του CO₂ στα ιοντικά υγρά παρατηρείται ότι συσχετίζεται με τον γραμμομοριακό όγκο των ιοντικών υγρών, ενώ επιπρόσθετα έχει παρατηρηθεί μια σημαντική μείωση του μερικού γραμμομοριακού όγκου του CO₂ κατά τη διάλυσή του στα ιοντικά υγρά.

Επίσης έχει παρατηρηθεί πειραματικά σε άλλα ιοντικά υγρά [105] ότι υπάρχει μια μέγιστη συγκέντρωση CO₂ και περαιτέρω αύξηση της πίεσης δεν μπορεί να οδηγήσει και σε αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί για το ιοντικό υγρό [bmim]⁺[PF₆]⁻ και για συγκέντρωση $x_{CO_2}=0.6$ και πίεση 8 MPa [105]. Έχει υποστηριχθεί ότι πέραν αυτής της συγκέντρωσης, η δομή των ιόντων θα έπρεπε να αλλάξει σημαντικά προκειμένου να μπορέσει να φιλοξενήσει περισσότερη ποσότητα CO₂ [103].

4.3 Ισόθερμες Ρόφησης

Στην παρούσα εργασία οι ισόθερμες ρόφησης για τα υπό μελέτη συστήματα CO₂- ιοντικών υγρών υπολογιστήκαν με μία μέθοδο πολλαπλών βημάτων που βασίζεται στη μέθοδο Widom και τη διεξαγωγή διαδοχικών προσομοιώσεων MD διορθώνοντας την πίεση, όπως περιγράφηκε στο εδάφιο 3.2.

Τα αποτελέσματα των ερευνών των Zubeir et al.[78] και των Ayad et al. [80] είναι σε σχετικά καλή συμφωνία μεταξύ τους ενώ οι Kim et al. [77] παρουσίασαν αποτελέσματα ελαφρώς χαμηλότερα σε σχέση με τις τιμές των άλλων δύο. Η έρευνα των Lepre et al.[79] περιορίστηκε σε χαμηλότερο εύρος πιέσεων και συγκεντρώσεων CO₂. Η παρούσα υπολογιστική διαδικασία φαίνεται να δίνει αποτελέσματα σε καλή συμφωνία με αυτά που είναι δημοσιευμένα στη διεθνή βιβλιογραφία.

Ακολουθεί πίνακας τιμών με τις τιμές πίεσης που εξήχθησαν κατά την υπολογιστική διαδικασία.

Πίνακας 15: Πίνακας τιμών πίεσης που εξάχθηκαν με τη μέθοδο Widom στις τρεις συστάσεις και στις τρεις θερμοκρασίες

Μέθοδος Widom	P(MPa)		
	298.15K	363.15K	398.15K
Σύσταση CO ₂			
0.1	0.3± 0.2	1.4± 0.3	1.7± 0.1
0.2	0.8± 0.3	2.8± 0.5	3.1± 1.4
0.4	2.4± 0.7	9.1± 1.7	11± 2.5

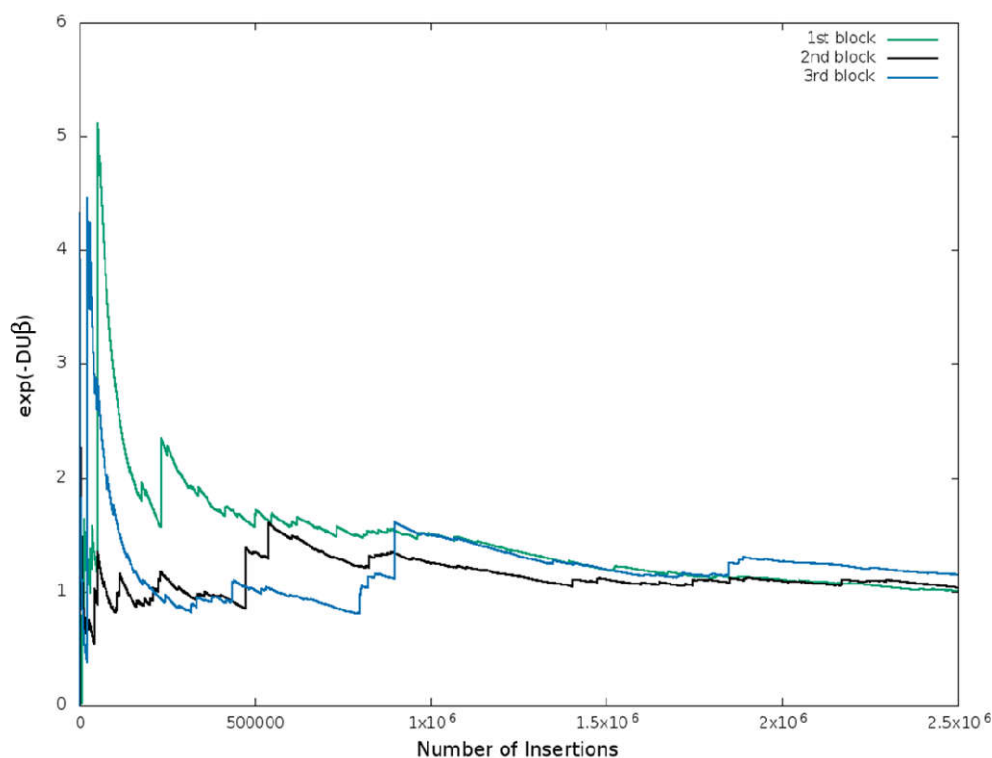
Η εκτίμηση του σφάλματος για τη μέθοδο Widom ήταν εφικτή υπολογίζοντας μέσες τιμές κατά τμήματα (block averaging) από δειγματοληψία σε τρία ανεξάρτητα τμήματα της τροχιάς.

Η εξίσωση για την εξαγωγή του σφάλματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η εξής:

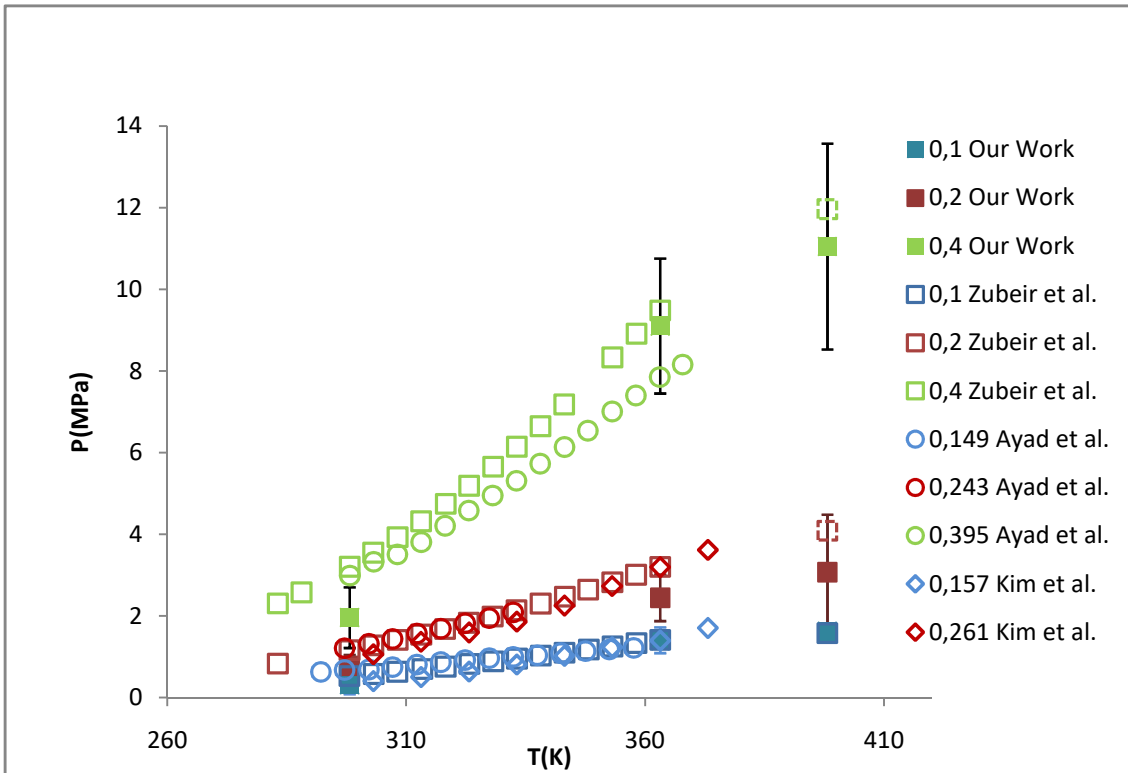
$$\sigma^2 = \frac{1}{N_b - 1} \sum_{i=1}^{N_b} (s_i - \langle S \rangle)^2$$

Όπου N_b ο αριθμός των τμημάτων (blocks), s_i η μέση τιμή της μετρούμενης ιδιότητας στο τμήμα i και $\langle S \rangle$ η μέση τιμή της μετρούμενης ιδιότητας στο σύνολο των τμημάτων.

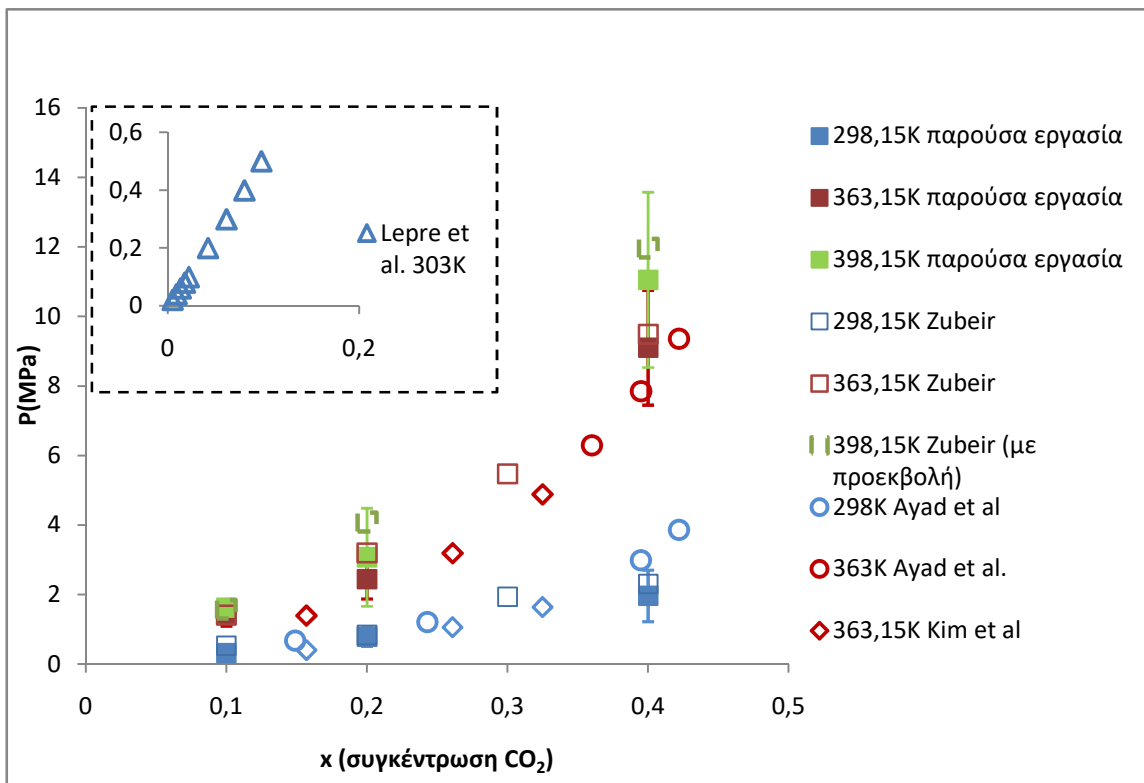
Η τιμή της πητικότητας από το εκάστοτε τμήμα λαμβανόταν ως αληθής αν εμφανιζόταν πλατό στο διάγραμμα του εκθετικού της διαφοράς ενέργειας με τον αριθμό των ενθέσεων.



Εικόνα 4.17: Παράδειγμα εξαγωγής σφάλματος στους 398.15K και σε μείγμα με σύσταση CO₂ x=0.1.



Εικόνα 4.18: Συγκριτικό διάγραμμα τιμών πίεσης και θερμοκρασίας για τις τρεις συγκεντρώσεις CO₂. Τα ανοιχτά σύμβολα προκύπτουν από πειραματικές μετρήσεις ενώ τα πληρωμένα από υπολογιστικές.



Εικόνα 4.19: Συγκριτικό διάγραμμα τιμών πίεσης και σύστασης για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα ανοιχτά σύμβολα προκύπτουν από πειραματικές μετρήσεις ενώ τα πληρωμένα από υπολογιστικές.

Στην εικόνα 4.17 παρουσιάζεται το εκθετικό της διαφοράς της διαμοριακής ενέργειας πριν και μετά την προσθήκη δοκιμαστικών σωματιδίων $\exp(-\Delta U \cdot \beta)$ σε σχέση με τον αριθμό των ενθέσεων για τα τρία τμήματα που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο block average για την εξαγωγή σφάλματος.

Από το παραπάνω διάγραμμα, διαπιστώνεται ότι τα υπολογιστικά αποτελέσματα ρόφησης υποτιμούν ελάχιστα ή και καθόλου σε ορισμένα θερμοδυναμικά σημεία, την πίεση σε σχέση με τους Zubeir et al. Παρόμοια τάση, ωστόσο, φαίνεται πως ακολουθούν τόσο η πειραματική έρευνα των Kim et al., όσο και των Ayad et al. που παρά τις επαυξημένες συγκεντρώσεις σε σχέση με τις υπό εξέταση συγκεντρώσεις των Zubeir et al., εξακολουθούν να παρουσιάζουν τιμές πίεσης χαμηλότερες από την προαναφερθείσα εργασία. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι σε καλή συμφωνία με τους Ayad et al. στις χαμηλές συστάσεις CO₂, αν υποτεθεί από τις ισόθερμες σύστασης 0.149 και 0.243 ότι η αντίστοιχη πειραματική μέθοδος θα έδινε παρεμφερή με τα παρόντα αποτελέσματα για συστάσεις CO₂ ίσες με 0.1 και 0.2.

Όσον αφορά στο σφάλμα της μεθόδου ένθεσης σωματιδίων (Widom) και εν γένει την δυσκολία για σύγκλιση κατά την εφαρμογή της μεθόδου πολλαπλών βημάτων, αυτό ήταν εντονότερο στη χαμηλή θερμοκρασία όπως επίσης και με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂. Επιπλέον, φαίνεται ότι οι πειραματικές τιμές των Zubeir et al. εμπίπτουν εντός του σφάλματος της παρούσας μεθόδου. Η μέθοδος Widom φέρει και απαιτεί έναν μεγάλο αριθμό εξισοροπημένων και ασυσχέτιστων δομών [54][51] και επαρκή δειγματοληψία προκειμένου να εξαχθούν αξιόπιστες τιμές για το χημικό δυναμικό.

4.4 Συντελεστής Αυτο-διάχυσης

Η διάχυση είναι μία δυναμική ιδιότητα που χαρακτηρίζει τη μακροσκοπική κίνηση των μορίων. Μπορούμε να ορίσουμε τη Μέση Τετραγωνική Μετατόπιση (Mean Squared Displacement-MSD) λόγω της τυχαίας κίνησης των μορίων χάρη στις συγκρούσεις τους μεταξύ τους, μέγεθος που περιγράφει το φαινόμενο της διάχυσης.

Ο υπολογισμός του συντελεστή αυτοδιάχυσης έγινε χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Einstein που συνδέει τη μέση τετραγωνική μετατόπιση με την πειραματική διάχυση με χρήση κώδικα σε γλώσσα FORTRAN:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$$

όπου $\mathbf{r}_i(t)$ είναι η θέση του κέντρου μάζας του ιόντος i τη χρονική στιγμή t και οι γωνιώδεις αγκύλες δηλώνουν τη μέση τετραγωνική μετατόπιση όλων των κέντρων μαζών των ιόντων. Οι συντελεστές διάχυσης υπολογίστηκαν στην περιοχή Fick η οποία προσδιορίζεται από το διάγραμμα του $\log(\text{MSD})$ versus $\log(t)$ στην περιοχή που η κλίση της ευθείας αυτής ισούται με τη μονάδα.

Η εξίσωση εφαρμόστηκε σε τροχιές που προέκυψαν από προσομοιώσεις διάρκειας 30ns στο NVE στατιστικό σύνολο στις τρεις θερμοκρασίες 298.15K, 363.15K και 398.15K για το καθαρό ιοντικό υγρό καθώς και για τις τρεις συστάσεις CO₂ 0.1, 0.2 και 0.4. Η προσομοίωση στο NVE στατιστικό σύνολο έγινε αφού προηγήθηκε προσομοίωση στο NVT στατιστικό σύνολο συνολικής διάρκειας 20 ns στη μέση πυκνότητα που προέκυψε από προσομοίωση στο NPT στατιστικό σύνολο συνολικής διάρκειας 25 ns. Η προσομοίωση στο NVE σύνολο πραγματοποιήθηκε στη μέση συνολική ενέργεια της προσομοίωσης στο NVT σύνολο ενώ οι υπολογιστικές παράμετροι είναι ίδιες με εκείνες που αναφέρονται στο εδάφιο 3.2. Παρακάτω ακολουθούν οι πίνακες των σχετικών αποτελεσμάτων.

Πίνακας 16: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων Συντελεστή Αυτοδιάχυσης για το καθαρό ιοντικό υγρό

Καθαρό [bmim] ⁺ [TCM] ⁻	Συντελεστής Αυτοδιάχυσης 10 ⁻¹⁰ ·m ² /s				
	Θερμοκρασία(K)	Ανιόν	Κατιόν	Vergadou et al. Ανιόν[46]	Vergadou et al. Κατιόν[46]
	298.15	0.35	0.34	0.41 ± 0.4	0.34 ± 0.4
	363.15	3.0	2.6	2.9 ± 1	2.7 ± 3
	398.15	5.7	5.2	5.4 ± 3	5.1 ± 1

Πίνακας 17: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων Συντελεστή Διάχυσης στους 298.15K

298.15K	Συντελεστής Αυτοδιάχυσης 10 ⁻¹⁰ ·m ² /s		
Συγκέντρωση CO ₂	Ανιόν	Κατιόν	CO ₂
0.1	0.5	0.45	4.1
0.2	0.66	0.61	5.0
0.4	1.1	1.02	7.2

Πίνακας 18: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων Συντελεστή Αυτοδιάχυσης στους 363.15K

363.15K	Συντελεστής Αυτοδιάχυσης $10^{-10} \cdot \text{m}^2/\text{s}$		
Συγκέντρωση CO_2	Ανιόν	Κατιόν	CO_2
0.1	3.5	3.1	14.9
0.2	3.8	3.4	18.7
0.4	5.1	4.5	25.1

Πίνακας 19: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων συντελεστή αυτοδιάχυσης στους 398.15K

398.15K	Συντελεστής Διάχυσης $10^{-10} \cdot \text{m}^2/\text{s}$		
Συγκέντρωση CO_2	Ανιόν	Κατιόν	CO_2
0.1	6.2	5.6	26.6
0.2	6.8	5.9	27.7
0.4	8.6	7.3	37.0

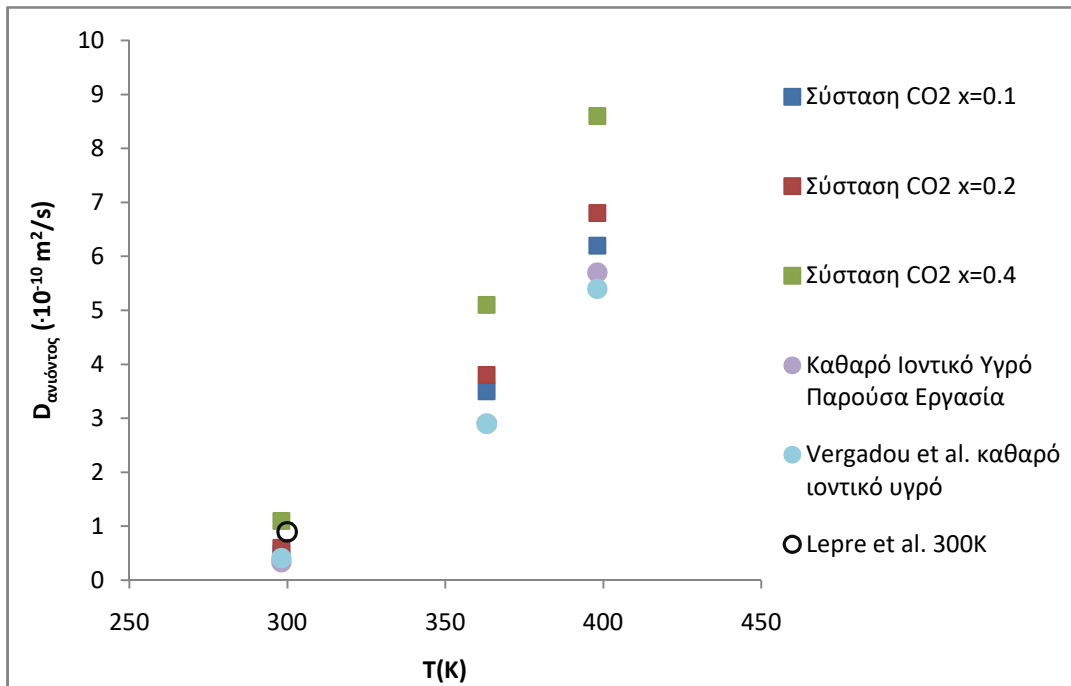
Οι τιμές του συντελεστή αυτοδιάχυσης για το καθαρό ιοντικό είναι σε καλή συμφωνία με προηγούμενες προσομοιώσεις[46] με μικρή απόκλιση ή απόκλιση που εμπίπτει στα όρια του σφάλματος και οι υπολογιστικές προβλέψεις βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις. Το ανιόν σε κάθε θερμοκρασία παρουσιάζει εν γένει μεγαλύτερες τιμές αυτοδιάχυσης σε σύγκριση με το κατιόν, ενώ αυξανόμενης της θερμοκρασίας παρατηρείται σημαντική αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Η τάση αυτή παρατηρείται και με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂, η οποία είναι φανερό ότι οδηγεί σε πολύ μεγαλύτερες τιμές συντελεστή διάχυσης, όπως αναμενόταν και από την βιβλιογραφία.[79]

Συγκέντρωση CO ₂	Επί τοις εκατό αύξηση % του συντελεστή αυτοδιάχυσης					
	298.15K		363.15K		398.15K	
	Ανιόν	Κατιόν	Ανιόν	Κατιόν	Ανιόν	Κατιόν
0.1	49	35	18	19	9	8
0.2	97	79	26	30	19	14
0.4	247	200	70	73	51	40

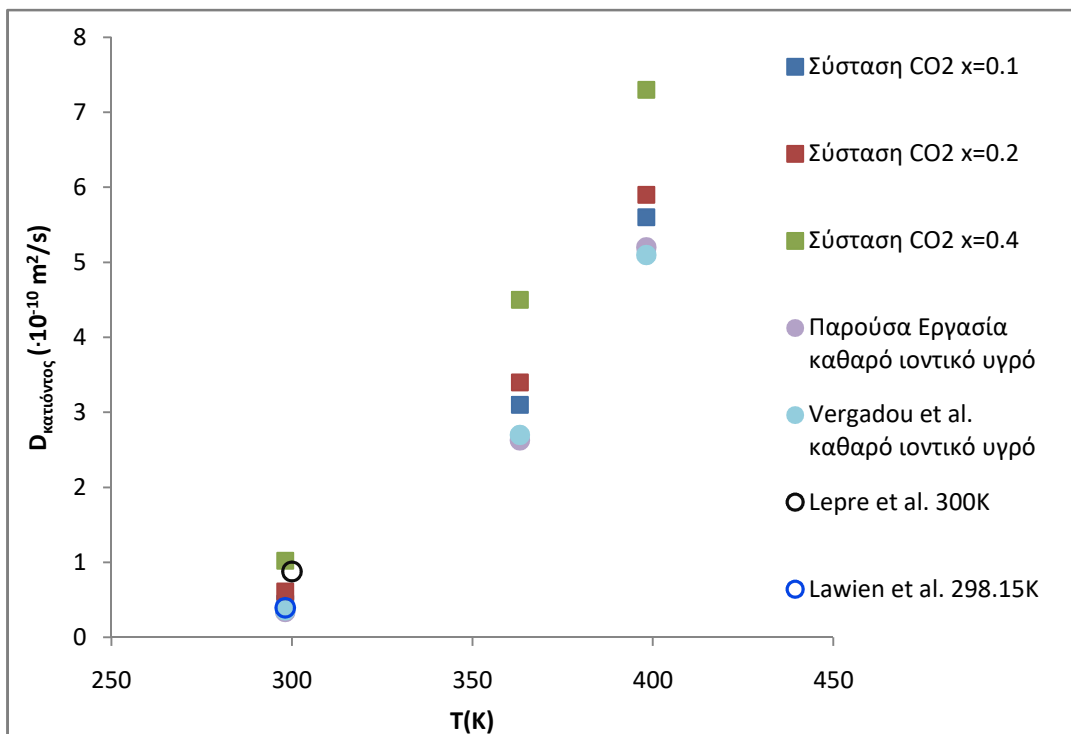
Πίνακας 20: Πίνακας με την επί τοις εκατό αύξηση του συντελεστή αυτοδιάχυσης

Συγκριτικά με το καθαρό ιοντικό υγρό η αύξηση που προκαλείται στις τιμές του συντελεστή είναι πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση της χαμηλής θερμοκρασίας (298.15K) και τείνει να μειώνεται σημαντικά με την αύξησή της όπως φαίνεται από τον **Πίνακα 20**. Επιπροσθέτως, η αύξηση αυτή είναι εμφανώς μεγαλύτερη στην περίπτωση του ανιόντος σε σχέση με το κατιόν. Οι τιμές του συντελεστή αυτοδιάχυσης του CO₂ στο [Bmim]⁺[TCM]⁻ είναι υψηλότερες από αυτές σε άλλα ιοντικά υγρά[97] όπως [Bmim]⁺[PF₆]⁻ και [Bmim]⁺[BF₄]⁻ λόγω του μεγαλύτερου ιξώδους των ιοντικών αυτών υγρών.

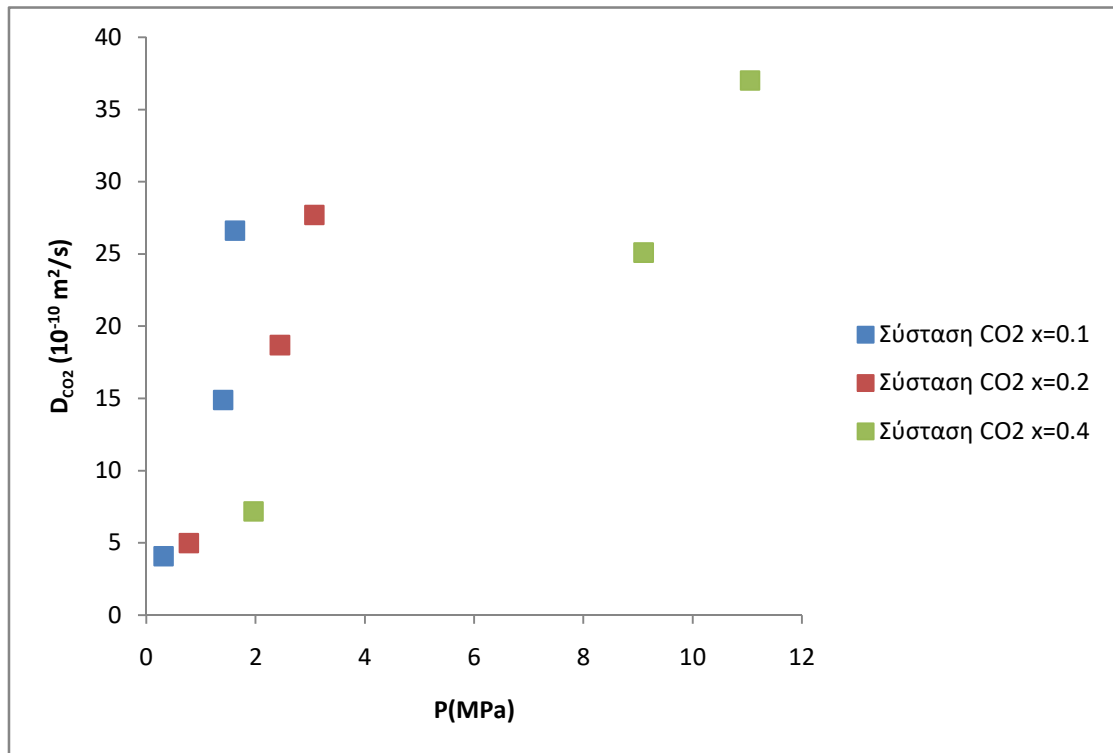
Τα πειραματικά αποτελέσματα που ακολουθούν στα παρακάτω διαγράμματα έχουν εξαχθεί από τις βιβλιογραφικές αναφορές [79][106][78].



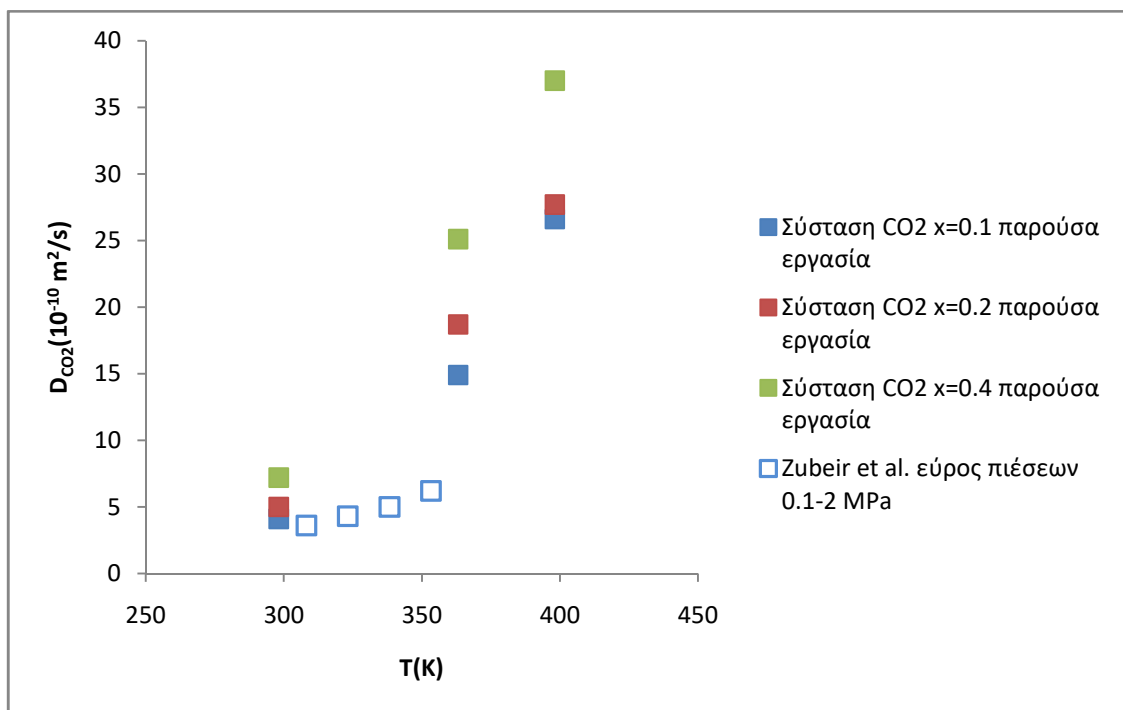
Εικόνα 4.20: Διάγραμμα τιμών συντελεστή διάχυσης σε σχέση με τη θερμοκρασία για τις τρεις συστάσεις CO₂. Τα ανοιχτά σύμβολα αντιστοιχούν σε πειραματικές μετρήσεις ενώ τα πληρωμένα σε υπολογιστικές.



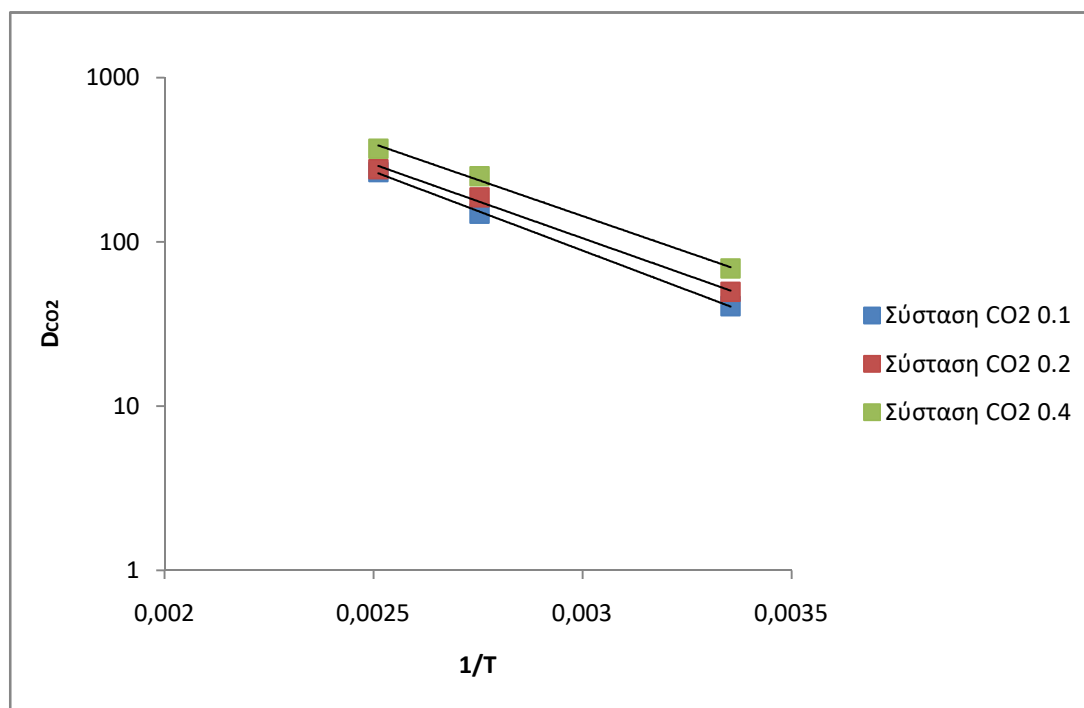
Εικόνα 4.21: Διάγραμμα τιμών συντελεστή διάχυσης κατιόντος σε σχέση με τη θερμοκρασία για τις τρεις συστάσεις CO₂. Τα ανοιχτά σύμβολα αντιστοιχούν σε πειραματικές μετρήσεις ενώ τα πληρωμένα σε υπολογιστικές.



Εικόνα 4.23: Διάγραμμα τιμών συντελεστή διάχυσης CO₂ στις τρεις διαφορετικές συστάσεις και θερμοκρασίες σε σχέση με την πίεση.



Εικόνα 4.22: Διάγραμμα τιμών συντελεστή διάχυσης CO₂ στις τρεις διαφορετικές συστάσεις CO₂ και θερμοκρασίες σε σχέση με την πίεση. Τα πληρωμένα σύμβολα προκύπτουν από υπολογιστικές μετρήσεις ενώ το ανοιχτό προκύπτει από πειραματικές.



Εικόνα 4.24: Διάγραμμα τιμών συντελεστή αυτοδιάχυσης CO₂ σε συνάρτηση με τον λόγο 1/T στις τρεις συστάσεις CO₂.

Για το CO₂, υπολογίστηκε η Ενέργεια Ενεργοποίησης E_a αυτο-διάχυσης με βάση τον νόμο του Arrhenius ο οποίος περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, R η παγκόσμια σταθερά αερίων και T η θερμοκρασία. Η ενέργεια ενεργοποίησης εξάγεται από το λογαριθμικό διάγραμμα του συντελεστή διάχυσης D σαν συνάρτηση του $\frac{1}{T}$.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν ακολουθούν στον παρακάτω πίνακα και βρίσκονται σε καλή συμφωνία με την πειραματική εκτίμηση (13.9 ± 1.7 kJ/mol) που αναφέρεται στην βιβλιογραφία [91] για το ίδιο ιοντικό υγρό από μέσες τιμές συντελεστών αυτοδιάχυσης CO₂ στο εύρος πιέσεων 0.1-2MPa και για θερμοκρασίες 298-353K. Οι εξαγόμενες ενέργειες ενεργοποίησης για το CO₂ είναι παραπλήσιες με αυτές συμβατικών διαλυτών[127] όπως της αιθανόλης (12.1kJ/mol) και του νερού (18.3 kJ/mol).

Πίνακας 21: Πίνακας τιμών ενέργειας ενεργοποίησης E_a στις τρεις συστάσεις CO₂

Σύσταση CO ₂	Ενέργεια Ενεργοποίησης E_a ($\frac{kJ}{mol}$)
0.1	18.4
0.2	17.2
0.4	16.8

4.5 Ιξώδες

Οι υπολογισμοί του ιξώδους έγιναν με χρήση της εξίσωσης Green-Kubo:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle P_{ij}(t) P_{ij}(0) \rangle$$

όπου $P_{ij}(t)$ είναι το ij στοιχείο του τανυστή πίεσης σε χρόνο t ($i \neq j$), V ο μέσος όγκος του συστήματος, k_B η σταθερά Boltzmann και T η μέση θερμοκρασία του συστήματος. Η εξίσωση εφαρμόστηκε σε τροχιές που προέκυψαν από προσομοιώσεις στο NVE στατιστικό σύνολο διάρκειας 20 ns. Ο τανυστής της πίεσης αποθηκευόταν κάθε 2 fs, ενώ οι υπόλοιπες υπολογιστικές παράμετροι περιγράφονται στο εδάφιο 3.2. Ο υπολογισμός του ιξώδους έγινε σε περιοχή όπου εμφανιζόταν πλατό στο ολοκλήρωμα της παραπάνω εξίσωσης σε μια περιοχή όπου η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της πίεσης διακυμαινόταν γύρω από το 0.

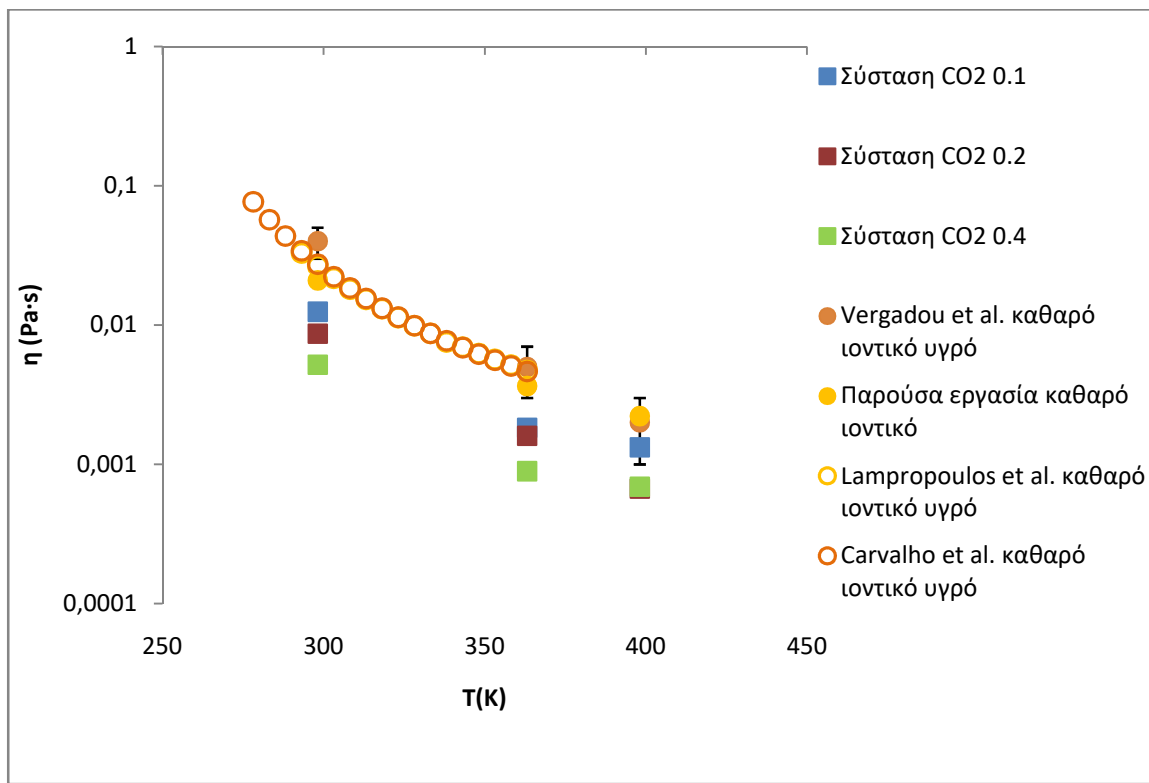
Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας των αποτελεσμάτων ιξώδους που ελήφθησαν.

Πίνακας 22: Πίνακας αποτελεσμάτων ιξώδους η (Pa·s) με εφαρμογή της εξίσωσης Green-Kubo

Σύσταση x_{CO_2}	298.15K	363.15K	398.15K
0.1	0.012	0.0018	0.0013
0.2	0.0086	0.0016	0.00066
0.4	0.0051	0.00089	0.00069
καθαρό ιοντικό υγρό	0.021	0.0036	0.0022

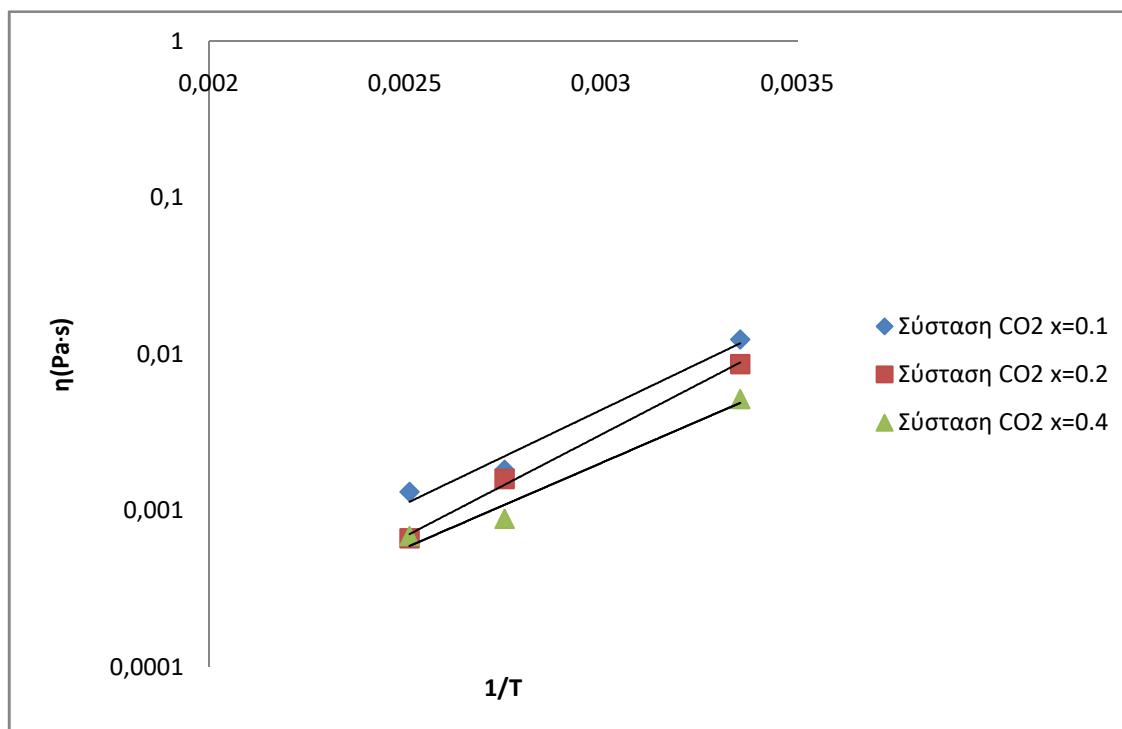
Παρατηρείται από τον Πίνακα 22 ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας και την προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα το ιξώδες μειώνεται. Η τάση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία και με τον υπολογισμό των συντελεστών αυτοδιάχυσης, οι οποίοι δείχνουν γρηγορότερη δυναμική των ιόντων στα μίγματα με το CO_2 (και σε συνάρτηση και με την περιεκτικότητα σε CO_2) σε σχέση με το καθαρό ιοντικό υγρό. Οι τιμές της πίεσης σε κάθε μοριακή προσομοίωση παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Οι τιμές που εξήχθησαν με τη μέθοδο αυτή αποτελούν μία εκτίμηση των πραγματικών τιμών, και αναμένεται ότι εμπεριέχουν αρκετά μεγάλο σφάλμα, ιδιαίτερα στη χαμηλή θερμοκρασία, όπως ενδεικτικά φαίνεται στο σχετικό διάγραμμα για το καθαρό ιοντικό υγρό, οι τιμές για το οποίο έχουν εξαχθεί από προσομοιώσεις σε τέσσερις ανεξάρτητες δομές.

Παρακάτω ακολουθεί συγκριτικό διάγραμμα στις τρεις προς εξέταση θερμοκρασίες και συστάσεις. Ο άξονας των γειναι σε λογαριθμική κλίμακα.



Εικόνα 4.25: Συγκριτικό διάγραμμα τιμών ιξώδους σε σχέση με τη θερμοκρασία. Τα ανοιχτά σύμβολα προκύπτουν από πειραματικές μετρήσεις ενώ τα πληρωμένα από υπολογιστικές. Για τις πειραματικές μετρήσεις το σφάλμα εμπίπτει εντός των ορίων των συμβόλων.

Οι πειραματικές μετρήσεις του παραπάνω διαγράμματος εξάγονται από τις αναφορές [92][107].



4.26: Διάγραμμα τιμών ιξώδους σε συνάρτηση με τον λόγο $1/T$ στις τρεις συστάσεις CO_2 .

Επιπλέον υπολογίστηκε η Ενέργεια Ενεργοποίησης E_{η} ιζώδους ροής με βάση τον νόμο του Arrhenius ο οποίος περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\eta = \eta_{\infty} e^{-\frac{E_{\eta}}{RT}}$$

όπου E_{η} η ενέργεια ενεργοποίησης ιζώδους ροής, R η παγκόσμια σταθερά αερίων και T η θερμοκρασία. Η ενέργεια ενεργοποίησης εξάγεται από το λογαριθμικό διάγραμμα του ιζώδους η σαν συνάρτηση του $\frac{1}{T}$.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν ακολουθούν στον παρακάτω πίνακα. Οι τιμές E_{η} είναι στο εύρος 20-25 kJ/mol και είναι λίγο μεγαλύτερες από την ενέργεια ενεργοποίησης διάχυσης του CO₂ και συγκρίσιμες με αυτές άλλων καθαρών ιοντικών υγρών, όπως το [Bmim]⁺[BF₄]⁻ (25.83 kJ/mol ±1%) ή το [Bmim]⁺[CF₃SO₄]⁻ (26.17 kJ/mol ±1%) που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [108] αλλά γενικότερα αρκετά μικρότερες από άλλες οικογένειες καθαρών ιοντικών υγρών [109], πιθανότατα λόγω του εν γένει μικρότερου ιζώδους του ιοντικού υγρού υπό μελέτη.

Πίνακας 23: Πίνακας τιμών Ενέργειας Ενεργοποίησης ιζώδους ροής στις τρεις συστάσεις CO₂

Σύσταση CO ₂	Ενέργεια Ενεργοποίησης E_{η} ($\frac{kJ}{mol}$)
0.1	20.7
0.2	24.9
0.4	22.9

5 Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα Και Μελλοντικά Σχέδια

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε υπολογιστική μελέτη μιγμάτων του ιοντικού υγρού [Bmim]⁺[TCM]⁻ και CO₂ με μεθόδους μοριακής προσομοίωσης. Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών, ογκομετρικών, δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος πραγματοποιήθηκε για ένα εύρος πιέσεων 0.1 MPa - 11 MPa, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 298.15K, 363.15K και 398.15K και σε τρεις διαφορετικές συστάσεις (γραμμομοριακά κλάσματα x_{CO_2}) 0.1, 0.2 και 0.4. Εφαρμόστηκε για πρώτη φορά η εξαγωγή των ισοθέρμων ρόφησης με τη μέθοδο Widom στο σύστημα αυτό.

Η μοριακή μοντελοποίηση του συστήματος [Bmim]⁺[TCM]⁻ και του διοξειδίου του άνθρακα CO₂ επιτεύχθηκε μέσω μοριακής δυναμικής. Το πεδίο δυνάμεων που εφαρμόστηκε και οι παράμετροι των προσομοιώσεων οδήγησαν σε αποτελέσματα που βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία, εντός του σφάλματος, με τα αποτελέσματα που έχουν δημοσιευθεί στη διεθνή βιβλιογραφία.

Συνολικά, η παρουσία του CO₂ φαίνεται να μην επιδρά σημαντικά στη δομή του ιοντικού υγρού, όπως υποδεικνύουν τα διαγράμματα ακτινικής κατανομής (RDF), ενώ η αύξηση της συγκέντρωσής του οδηγεί σε μία μικρή αλλά συστηματική αύξηση της πυκνότητας του συστήματος, αύξηση που κυμαίνεται από 0.113% έως και 1.125%. Επιπλέον, το CO₂ οδηγεί σε μεγαλύτερες μεταβολές όγκου στην υψηλότερη θερμοκρασία συγκριτικά με τις χαμηλότερες. Οι ποσοστιαίες μεταβολές όγκου φαίνεται να είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Η μείωση του γραμμομοριακού όγκου του συστήματος που υπολογίστηκε από τις προσομοιώσεις βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα στο ίδιο μίγμα ιοντικού υγρού-CO₂. Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ ανιόντων και κατιόντων δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία του CO₂, το οποίο «φιλοξενείται» σε προϋπάρχουσες περιοχές ελεύθερου όγκου ανάμεσα στα ιόντα. Οι τιμές του ισοθερμοκρασιακού συντελεστή συμπιεστότητας παρουσιάζονται γραμμικώς αυξανόμενες με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ και αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η επίδραση του CO₂ είναι σημαντική στην αυτοδιάχυση των ιόντων, καθώς οδηγεί σε τεράστιες αυξήσεις στις τιμές του συντελεστή διάχυσης, ακόμα και έως 200% στη χαμηλότερη θερμοκρασία, στην οποία το καθαρό ιοντικό υγρό έχει πολύ αργή και ετερογενή δυναμική, ενδεικτική συμπεριφοράς υπέρψυκτου υγρού. Με αυτοσυνεπή τρόπο παρουσιάζεται αύξηση της δυναμικής με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂.

Κατά την εξαγωγή των αποτελεσμάτων ρόφησης με τη μέθοδο Widom, παρουσιάστηκε δυσκολία στον έλεγχο της πίεσης μέσω του βαροστάτη Nosé-Hoover. Η επίτευξη της επιθυμητής πίεσης αποτελεί έργο δυσχερές για μία μοριακή προσομοίωση, καθώς η μεταβλητή αυτή έχει συνήθως τεράστιες διακυμάνσεις από απεικόνιση σε απεικόνιση. Η πίεση παρουσίασε μη αμελητέες διακυμάνσεις που εικάζεται ότι συνέβαλαν ιδιαίτερα στο σφάλμα της μεθόδου και κατ'επέκταση στο τελικό αποτέλεσμα.

Όπως αναφέρεται και στο προηγούμενο κεφάλαιο, κατά τη διάρκεια των υπολογιστικών προσομοιώσεων, για την εξαγωγή ισοθέμων ρόφησης και για τον βέλτιστο έλεγχο της πίεσης διαπιστώθηκε, ότι στη χαμηλότερη υπό εξέταση θερμοκρασία (298.15K) όπου η δυναμική του σύστηματος είναι αργή και το ιοντικό υγρό συμπεριφέρεται σαν υπέρψυκτο υγρό, σημαντική παράμετρο αποτέλεσε ο χρόνος χάλαρωσης της πίεσης ή όπως εμφανίζεται στο πρόγραμμα προσομοιώσεων LAMMPS, `rdamp`. Κατά συνέπεια, η παραμέτρος αυτή τροποποιήθηκε σε σχέση με τις δύο υψηλότερες θερμοκρασίες (363.15K και 398.15K) στην τιμή των 500 fs (η τιμή στις δύο υψηλότερες ήταν 1000 fs).

Προκειμένου να μελετηθεί ο ακριβής μηχανισμός της ρόφησης του CO₂ μέσα στο ιοντικό υγρό είναι στα άμεσα μελλοντικά σχέδια η λεπτομερής ανάλυση του σχετικού προσανατολισμού των ιόντων και του CO₂. Ενδιαφέρουσα θα ήταν επίσης η εξέταση της ρόφησης σε εύρος πιέσεων και άλλων αερίων αλλά και η ανάπτυξη μεθοδολογίας για την υπολογιστική μελέτη της ρόφησης μιγμάτων αερίων, προκειμένου να εξεταστεί η εκλεκτικότητα των υλικών αυτών. Η προσομοίωση συστημάτων με διαφορετικό μήκος αλκυλικής αλυσίδας κατιόντος της ίδιας οικογένειας ιοντικών υγρών ή και άλλων οικογενειών ιοντικών υγρών και η συσχέτιση μεταξύ ελεύθερου όγκου και ροφητικής ικανότητας έχει επίσης μεγάλο ενδιαφέρον.

Σημαντική είναι επιπρόσθετα η έρευνα γύρω από την επίδραση της ύπαρξης προσμίξεων στο ιοντικό υγρό στη ρόφηση CO₂. Τα ιοντικά υγρά επηρεάζονται σημαντικά ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, τόσο από την ύπαρξη νερού όσο και αλογονιδίων στον όγκο τους, που αφήνονται ως υπολείμματα από τις διεργασίες καθαρισμού τους.

Παρόλη την ύπαρξη μεγάλου αριθμού βιβλιογραφίας σχετικής με τα ιοντικά υγρά, ο τεράστιος αριθμός πιθανών ιόντων και η ποικιλομορφία στην χημική δομή των ιόντων καθιστά το πεδίο ακόμα αρκετά ανεξερεύνητο. Ιδιαίτερα, στον τομέα των μοριακών προσομοιώσεων της ρόφησης και διαπερατότητας των ιοντικών υγρών σε αέρια, το μεγαλύτερο κομμάτι των υπαρχουσών εργασιών εστιάζεται στην περιοχή του Ηενγκ και πολύ λίγη βιβλιογραφία υπάρχει σε υψηλότερες πιέσεις. Η υπολογιστική μελέτη των ενδιαφερόντων φαινομένων που εμφανίζονται κατά την ρόφηση και η εξερεύνηση των μικροσκοπικών μηχανισμών που την διέπουν είναι ένα ανοιχτό πεδίο που σχετίζεται με ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών διαχωρισμού αερίων αλλά και χρήσης υπερκρίσιμου CO₂ στους ιοντικούς διαλύτες για το διαχωρισμό πολλών άλλων συστατικών.

Βιβλιογραφία

- [1] R. Hayes, G. G. Warr, and R. Atkin, "Structure and Nanostructure in Ionic Liquids," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 13, pp. 6357–6426, 2015, doi: 10.1021/cr500411q.
- [2] H. Weingärtner, "Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 4, pp. 654–670, 2008, doi: 10.1002/anie.200604951.
- [3] K. R. Seddon, "Ionic liquids for clean technology," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 68, no. 4, pp. 351–356, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4.
- [4] N. Vergadou, "Molecular simulation of ionic liquids: Complex dynamics and structure," *Springer Proc. Math. Stat.*, vol. 219, pp. 297–312, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-68103-0_14.
- [5] D. Wappel, G. Gronald, R. Kalb, and J. Draxler, "Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 4, no. 3, pp. 486–494, 2010, doi: 10.1016/j.ijggc.2009.11.012.
- [6] J. D. Holbrey *et al.*, "Physicochemical Properties," in *Ionic Liquids in Synthesis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 57–174.
- [7] S. V Dzyuba and R. A. Bartsch, "Influence of Structural Variations in Hexafluorophosphates and Bis (trifluoromethyl- sulfonyl) imides on Physical Properties of the Ionic Liquids **," *ChemPhysChem*, vol. 3, pp. 161–166, 2002.
- [8] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, and J. F. Brennecke, "Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, no. 4, pp. 954–964, 2004, doi: 10.1021/je034261a.
- [9] H. Ning, M. Q. Hou, Q. Q. Mei, Y. H. Liu, D. Z. Yang, and B. X. Han, "The physicochemical properties of some imidazolium-based ionic liquids and their binary mixtures," *Sci. China Chem.*, vol. 55, no. 8, pp. 1509–1518, 2012, doi: 10.1007/s11426-012-4655-1.
- [10] R. L. Gardas *et al.*, "PpT measurements of imidazolium-based ionic liquids," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 5, pp. 1881–1888, 2007, doi: 10.1021/je700205n.
- [11] W. Liu, L. Cheng, Y. Zhang, H. Wang, and M. Yu, "The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: Database and evaluation," *J. Mol. Liq.*, vol. 140, no. 1–3, pp. 68–72, 2008, doi: 10.1016/j.molliq.2008.01.008.
- [12] K. Ghandi, "A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications," *Green Sustain. Chem.*, vol. 04, no. 01, pp. 44–53, 2014, doi: 10.4236/gsc.2014.41008.
- [13] Y. U. Paulechka, "Heat capacity of room-temperature ionic liquids: A critical review," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 39, no. 3, 2010, doi: 10.1063/1.3463478.
- [14] E. Zorębski, M. Zorębski, M. Dzida, P. Goodrich, and J. Jacquemin, "Isobaric and Isochoric Heat Capacities of Imidazolium-Based and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids as a Function of Temperature: Modeling of Isobaric Heat Capacity," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 9, pp. 2592–2606, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.6b04780.
- [15] C. Maton, N. De Vos, and C. V. Stevens, "Ionic liquid thermal stabilities: Decomposition mechanisms and analysis tools," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 13, pp. 5963–5977, 2013, doi: 10.1039/c3cs60071h.

- [16] L. Chancelier, O. Boyron, T. Gutel, and C. Santini, "Thermal stability of imidazolium-based ionic liquids," *French-Ukrainian J. Chem.*, vol. 4, no. 1, pp. 51–64, 2016, doi: 10.17721/fujcv4i1p51-64.
- [17] C. YUANYUAN and M. Tiancheng, "cOMPREHENSIVE INVESTIGATION ON THE THERMAL STABILITY OF 66 IONIC LIQUIDS BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS," *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 8651–8664, 2014.
- [18] C. M. S. S. Neves *et al.*, "Systematic study of the thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids with cyano-functionalized anions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 35, pp. 10271–10283, 2013, doi: 10.1021/jp405913b.
- [19] M. Tariq, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes, and L. P. N. Rebelo, "Viscosity of (C2-C14) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 301, no. 1, pp. 22–32, 2011, doi: 10.1016/j.fluid.2010.10.018.
- [20] D. R. Macfarlane *et al.*, "Energy applications of ionic liquids," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 232–250, 2014, doi: 10.1039/c3ee42099j.
- [21] G. A. Tiruye and R. Marcilla, "Ionic Liquids and Polymers in Energy," in *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 199–229.
- [22] J. Lu, F. Yan, and J. Texter, "Advanced applications of ionic liquids in polymer science," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 431–448, 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.001.
- [23] J. Yuan and M. Antonietti, "Poly(Ionic Liquid)s as Ionic Liquid-Based Innovative Polyelectrolytes," in *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 47–67.
- [24] M. David, *Applications of ionic liquids in polymer science and technology*. 2015.
- [25] H. Zhao, "Innovative applications of ionic liquids as 'green' engineering liquids," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 193, no. 12, pp. 1660–1677, 2006, doi: 10.1080/00986440600586537.
- [26] S. Livi, J.-F. Gérard, and J. Duchet-Rumeau, "Ionic Liquids as Polymer Additives," in *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 1–21.
- [27] I. Ali, M. Suhail, M. M. Sanagi, and H. Y. Aboul-Enein, "Ionic Liquids in HPLC and CE: A Hope for Future," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 47, no. 4, pp. 332–339, 2017, doi: 10.1080/10408347.2017.1294047.
- [28] A. Berthod, M. J. Ruiz-Ángel, and S. Carda-Broch, "Ionic liquids in separation techniques," *J. Chromatogr. A*, vol. 1184, no. 1–2, pp. 6–18, 2008, doi: 10.1016/j.chroma.2007.11.109.
- [29] G. Liu, R. Zhong, R. Hu, and F. Zhang, "Applications of ionic liquids in biomedicine," *Biophys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 3–4, pp. 121–134, 2012, doi: 10.1142/S179304801230006X.
- [30] Y. Zhang, X. Chen, J. Lan, J. You, and L. Chen, "Synthesis and biological applications of imidazolium-based polymerized ionic liquid as a gene delivery vector," *Chem. Biol. Drug Des.*, vol. 74, no. 3, pp. 282–288, 2009, doi: 10.1111/j.1747-0285.2009.00858.x.
- [31] S. Zhang, Y. Chen, F. Li, X. Lu, W. Dai, and R. Mori, "Fixation and conversion of CO₂ using ionic liquids," *Catal. Today*, vol. 115, no. 1–4, pp. 61–69, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.02.021.

- [32] M. Hasib-ur-Rahman, M. Siaj, and F. Larachi, "Ionic liquids for CO₂ capture-Development and progress," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 49, no. 4, pp. 313–322, 2010, doi: 10.1016/j.cep.2010.03.008.
- [33] M. Aghaie, N. Rezaei, and S. Zندهboudi, "A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 96, no. March, pp. 502–525, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.07.004.
- [34] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis, "CO₂ capture by a task-specific ionic liquid," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 6, pp. 926–927, 2002, doi: 10.1021/ja017593d.
- [35] J. E. Bara *et al.*, "Guide to CO₂ separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 6, pp. 2739–2751, 2009, doi: 10.1021/ie8016237.
- [36] Y. Zhang, P. Yu, and Y. Luo, "Absorption of CO₂ by amino acid-functionalized and traditional dicationic ionic liquids: Properties, Henry's law constants and mechanisms," *Chem. Eng. J.*, vol. 214, pp. 355–363, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.10.080.
- [37] M. Ramdin, T. W. De Loos, and T. J. H. Vlugt, "State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 24, pp. 8149–8177, 2012, doi: 10.1021/ie3003705.
- [38] C. P. Fredlake, M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, T. Welton, and J. F. Brennecke, "Solvent strength of ionic liquid/CO₂ mixtures," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 13, p. 3280, 2004, doi: 10.1039/b400815d.
- [39] S. Zeng *et al.*, "Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 14, pp. 9625–9673, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00072.
- [40] S. K. Shukla, S. G. Khokarale, T. Q. Bui, and J. P. T. Mikkola, "Ionic liquids: Potential materials for carbon dioxide capture and utilization," *Front. Mater.*, vol. 6, 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00042.
- [41] S. Babamohammadi, A. Shamiri, and M. K. Aroua, "A review of CO₂ capture by absorption in ionic liquid-based solvents," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 4, pp. 383–412, 2015, doi: 10.1515/revce-2014-0032.
- [42] C. Hardacre *et al.*, "Molecular Structure and Dynamics," in *Ionic Liquids in Synthesis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 175–264.
- [43] M. L.S. Batista, J. A.P. Coutinho, and J. R.B. Gomes, "Prediction of Ionic Liquids Properties through Molecular Dynamics Simulations," *Current Physical Chemistry*, vol. 4, no. 2. pp. 151–172, 2014, doi: 10.2174/1877946803666131213231602.
- [44] E. Heid, S. Boresch, and C. Schröder, "Polarizable molecular dynamics simulations of ionic liquids: Influence of temperature control," *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 9, 2020, doi: 10.1063/1.5143746.
- [45] O. Borodin, "Polarizable Force Field Development and Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 33, pp. 11463–11478, Aug. 2009, doi: 10.1021/jp905220k.
- [46] N. Vergadou, E. Androulaki, J. R. Hill, and I. G. Economou, "Molecular simulations of imidazolium-based tricyanomethanide ionic liquids using an optimized classical force field," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 9, pp. 6850–6860, 2016, doi: 10.1039/c5cp05892a.
- [47] C. Schröder, "Comparing reduced partial charge models with polarizable simulations of ionic liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 9, pp. 3089–3102, 2012, doi: 10.1039/c2cp23329k.

- [48] J. J. Chen, W. W. Li, X. L. Li, and H. Q. Yu, "Carbon dioxide capture by aminoalkyl imidazolium-based ionic liquid: A computational investigation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 13, pp. 4589–4596, 2012, doi: 10.1039/c2cp23642g.
- [49] A. Mondal and S. Balasubramanian, "A molecular dynamics study of collective transport properties of imidazolium-based room-temperature ionic liquids," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 10, pp. 3061–3068, 2014, doi: 10.1021/je500132u.
- [50] S. Velioglu *et al.*, "Solvation of a cellulose microfibril in imidazolium acetate ionic liquids: Effect of a cosolvent," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 51, pp. 14860–14869, 2014, doi: 10.1021/jp508113a.
- [51] H. Liu, S. Dai, and D. E. Jiang, "Solubility of gases in a common ionic liquid from molecular dynamics based free energy calculations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 10, pp. 2719–2725, 2014, doi: 10.1021/jp500137u.
- [52] K. Matsumoto, J. Hwang, S. Kaushik, C. Y. Chen, and R. Hagiwara, "Advances in sodium secondary batteries utilizing ionic liquid electrolytes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 11, pp. 3247–3287, 2019, doi: 10.1039/c9ee02041a.
- [53] D. Kerlé, M. Namayandeh Jorabchi, R. Ludwig, S. Wohlrab, and D. Paschek, "A simple guiding principle for the temperature dependence of the solubility of light gases in imidazolium-based ionic liquids derived from molecular simulations," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 3, pp. 1770–1780, 2017, doi: 10.1039/c6cp06792a.
- [54] J. K. Shah and E. J. Maginn, "Monte Carlo simulations of gas solubility in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 20, pp. 10395–10405, 2005, doi: 10.1021/jp0442089.
- [55] A. F. Ghobadi, V. Taghikhani, and J. R. Elliott, "Investigation on the solubility of SO₂ and CO₂ in imidazolium-based ionic liquids using NPT Monte Carlo simulation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 46, pp. 13599–13607, 2011, doi: 10.1021/jp2051239.
- [56] I. G. E. Vergadou, Niki, Eleni Androulaki, "Molecular Simulation of Ionic Liquids: Complex Dynamics and Structure," P. S. Athanasios I. Papadopoulos, Ed. John Wiley and Sons, 2017, pp. 297–312.
- [57] P. (IOLICAP 283077), "Novel Ionic Liquid and supported ionic liquid solvents for reversible CAPture of CO₂."
- [58] I. Urukova, J. Vorholz, and G. Maurer, "Solubility of CO₂, CO, and H₂ in the Ionic Liquid [bmim][PF₆] from Monte Carlo Simulations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 24, pp. 12154–12159, Jun. 2005, doi: 10.1021/jp050888j.
- [59] W. Shi and E. J. Maginn, "Atomistic Simulation of the Absorption of Carbon Dioxide and Water in the Ionic Liquid 1-n-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([hmim][Tf₂N])," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 7, pp. 2045–2055, Feb. 2008, doi: 10.1021/jp077223x.
- [60] E. Ricci, N. Vergadou, G. G. Vogiatzis, M. G. De Angelis, and D. N. Theodorou, "Molecular Simulations and Mechanistic Analysis of the Effect of CO₂ Sorption on Thermodynamics, Structure, and Local Dynamics of Molten Atactic Polystyrene," *Macromolecules*, 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.0c00323.
- [61] D. Frenkel, B. Smit, J. Tobochnik, S. R. McKay, and W. Christian, *Understanding Molecular Simulation*, vol. 11, no. 4. 1997.

- [62] N. Theodorou, *Simulation Methods for Polymers*. 2004.
- [63] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, vol. 1, no. 1. Clarendon Press, 1989.
- [64] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press Inc, 1987.
- [65] K. S. Schmitz, "Classical Statistical Mechanics," in *Physical Chemistry*, Elsevier, 2017, pp. 559–632.
- [66] Mark E. Tuckerman, *Statistical Mechanics : Theory and Molecular Simulation*. Oxford University Press Inc, 2010.
- [67] P. H. Hünenberger, "Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 173, pp. 105–147, 2005, doi: 10.1007/b99427.
- [68] M.A.Gonzalez, "Force fields and molecular dynamics simulations," *EDP Sci.*, vol. 12, pp. 169–200, 2011, doi: <https://doi.org/10.1051/sfn/201112009>.
- [69] S. A. Hollingsworth and R. O. Dror, "Molecular Dynamics Simulation for All," *Neuron*, vol. 99, no. 6, pp. 1129–1143, 2018, doi: 10.1016/j.neuron.2018.08.011.
- [70] S. J. Stuart, R. Zhou, and B. J. Berne, "Molecular dynamics with multiple time scales: The selection of efficient reference system propagators," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 4, pp. 1426–1436, 1996, doi: 10.1063/1.472005.
- [71] B. Widom, "Some Topics in the Theory of Fluids," *J. Chem. Phys.*, vol. 39, no. 11, pp. 2808–2812, Dec. 1963, doi: 10.1063/1.1734110.
- [72] J. Siepmann, "A method for the direct calculation of chemical potentials for dense chain systems," *Mol. Phys.*, vol. 70, no. 6, pp. 1145–1158, 1990, doi: 10.1080/00268979000101591.
- [73] T. Richter, "Worksheet 6 : Advanced MC / MD Widom Insertion Method," no. July, pp. 1–7, 2015.
- [74] D. N. Theodorou, "Principles of Molecular Simulation of Gas Transport in Polymers," in *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 49–94.
- [75] T. Spyriouni, G. C. Boulougouris, and D. N. Theodorou, "Prediction of sorption of co2 in glassy atactic polystyrene at elevated pressures through a new computational scheme," *Macromolecules*, vol. 42, no. 5, pp. 1759–1769, 2009, doi: 10.1021/ma8015294.
- [76] N. F. A. van der Vegt, W. J. Briels, M. Wessling, and H. Strathmann, "The sorption induced glass transition in amorphous glassy polymers," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 22, pp. 11061–11069, Jun. 1999, doi: 10.1063/1.479042.
- [77] J. E. Kim, J. W. Kang, and J. S. Lim, "Measurement of CO2 solubility in cyanide anion based ionic liquids; [c4mim][SCN], [c4mim][N(CN)2], [c4mim][C(CN)3]," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 8, pp. 1678–1687, 2015, doi: 10.1007/s11814-014-0378-7.
- [78] L. F. Zubeir, G. E. Romanos, W. M. A. Weggemans, B. Iliev, T. J. S. Schubert, and M. C. Kroon, "Solubility and Diffusivity of CO2 in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tricyanomethanide within a Large Pressure Range (0.01 MPa to 10 MPa)," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 6, pp. 1544–1562, 2015, doi: 10.1021/je500765m.
- [79] L. F. Lepre *et al.*, "Can the tricyanomethanide anion improve CO2 absorption by acetate-based ionic liquids?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 19, pp. 12431–12440, 2017, doi:

- 10.1039/c7cp01559c.
- [80] A. Ayad, A. Negadi, and F. Mutelet, "Carbon dioxide solubilities in tricyanomethanide-based ionic liquids: Measurements and PC-SAFT modeling," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 469, pp. 48–55, 2018, doi: 10.1016/j.fluid.2018.04.020.
- [81] N. Vergadou, E. Androulaki, J. R. Hill, and I. G. Economou, "Supporting Information for Molecular simulations of imidazolium-based tricyanomethanide ionic liquids using an optimized classical force field," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 9, pp. 6850–6860, 2016, doi: 10.1039/c5cp05892a.
- [82] E. Androulaki, N. Vergadou, J. Ramos, and I. G. Economou, "Structure, thermodynamic and transport properties of imidazolium-based bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids from molecular dynamics simulations," *Mol. Phys.*, vol. 110, no. 11–12, pp. 1139–1152, Jun. 2012, doi: 10.1080/00268976.2012.670280.
- [83] Y. Zhang and E. J. Maginn, "A Simple AIMD Approach to Derive Atomic Charges for Condensed Phase Simulation of Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 33, pp. 10036–10048, Aug. 2012, doi: 10.1021/jp3037999.
- [84] D. Roy, N. Patel, S. Conte, and M. Maroncelli, "Dynamics in an Idealized Ionic Liquid Model," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 25, pp. 8410–8424, Jul. 2010, doi: 10.1021/jp1004709.
- [85] M. Bühl, A. Chaumont, R. Schurhammer, and G. Wipff, "Ab Initio Molecular Dynamics of Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Chloride," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 39, pp. 18591–18599, Oct. 2005, doi: 10.1021/jp0518299.
- [86] I. Leontyev and A. Stuchebrukhov, "Accounting for electronic polarization in non-polarizable force fields," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 7, p. 2613, 2011, doi: 10.1039/c0cp01971b.
- [87] J. G. Harris and K. H. Yung, "Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 31, pp. 12021–12024, 1995, doi: 10.1021/j100031a034.
- [88] "Scienomics.com." [Online]. Available: <https://www.scienomics.com/>.
- [89] D. N. Theodorou and U. W. Suter, "Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass," *Macromolecules*, vol. 18, no. 7, pp. 1467–1478, Jul. 1985, doi: 10.1021/ma00149a018.
- [90] D. N. Theodorou and U. W. Suter, "Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses," *Macromolecules*, vol. 19, no. 1, pp. 139–154, Jan. 1986, doi: 10.1021/ma00155a022.
- [91] L. F. Zubeir, T. M. J. Nijssen, T. Spyriouni, J. Meuldijk, J. R. Hill, and M. C. Kroon, "Carbon Dioxide Solubilities and Diffusivities in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tricyanomethanide Ionic Liquids: An Experimental and Modeling Study," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, no. 12, pp. 4281–4295, 2016, doi: 10.1021/acs.jced.6b00657.
- [92] A. I. Labropoulos *et al.*, "Alkyl-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquids under extreme confinement onto nanoporous ceramic membranes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 19, pp. 10114–10127, 2013, doi: 10.1021/jp400219b.
- [93] A. H. Jalili, M. Shokouhi, G. Maurer, A. T. Zoghi, J. Sadeghzah Ahari, and K. Forsat, "Measuring and modelling the absorption and volumetric properties of CO₂ and H₂S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 131, pp. 544–556, 2019, doi: 10.1016/j.jct.2018.12.005.
- [94] E. D. Hazelbaker, S. Budhathoki, A. Katihar, J. K. Shah, E. J. Maginn, and S. Vasenkov,

- “Combined application of high-field diffusion NMR and molecular dynamics simulations to study dynamics in a mixture of carbon dioxide and an imidazolium-based ionic liquid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 30, pp. 9141–9151, 2012, doi: 10.1021/jp304528d.
- [95] J. F. B. Sudhir N. V. K. Aki, Berlyn R. Mellein, Eric M. Saurer, “High-pressure phase behavior of carbon dioxide with ionic liquids,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 108, pp. 20355–20365, 2004, doi: 10.1021/jp046895.
- [96] T. C. Lourenço, M. F. C. Coelho, T. C. Ramalho, D. Van Der Spoel, and L. T. Costa, “Insights on the solubility of CO₂ in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide from the microscopic point of view,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 13, pp. 7421–7429, 2013, doi: 10.1021/es4020986.
- [97] M. B. Shiflett and A. Yokozeki, “Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄],” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 12, pp. 4453–4464, Jun. 2005, doi: 10.1021/ie058003d.
- [98] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, and E. J. Maginn, “Why is CO₂ so Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 16, pp. 5300–5308, 2004, doi: 10.1021/ja039615x.
- [99] P. J. Carvalho *et al.*, “High pressure density and solubility for the CO₂ + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate system,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 88, pp. 46–55, 2014, doi: 10.1016/j.supflu.2014.01.011.
- [100] L. A. Blanchard, Z. Gu, and J. F. Brennecke, “High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 12, pp. 2437–2444, 2001, doi: 10.1021/jp003309d.
- [101] J. de P. Peter Atkins, “Physical Chemistry,” in *Atkins Physical Chemistry, Ninth Edition*, Ninth., Oxford University Press Inc, 2014, pp. 655–672.
- [102] J. K. Shah and E. J. Maginn, “A Monte Carlo simulation study of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Liquid structure, volumetric properties and infinite dilution solution thermodynamics of CO₂,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 222–223, pp. 195–203, 2004, doi: 10.1016/j.fluid.2004.06.027.
- [103] X. Huang, C. J. Margulis, Y. Li, and B. J. Berne, “Why is the partial molar volume of CO₂ so small when dissolved in a room temperature ionic liquid? Structure and dynamics of CO₂ dissolved in [Bmim⁺][PF₆⁻],” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 50, pp. 17842–17851, 2005, doi: 10.1021/ja055315z.
- [104] C. J. Margulis and D. F. Coker, “Nonadiabatic molecular dynamics simulations of the photofragmentation and geminate recombination dynamics in size-selected I-2·(CO₂)_n cluster ions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 12, pp. 5677–5690, 1999, doi: 10.1063/1.478466.
- [105] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, and J. F. Brennecke, “Green processing using ionic liquids and CO₂,” *Nature*, vol. 399, no. 6731, pp. 28–29, May 1999, doi: 10.1038/19887.
- [106] L. F. Zubeir *et al.*, “Thermophysical properties of imidazolium tricyanomethanide ionic liquids: Experiments and molecular simulation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 33, pp. 23121–23138, 2016, doi: 10.1039/c6cp01943a.
- [107] P. J. Carvalho, T. Regueira, L. M. N. B. F. Santos, J. Fernandez, and J. A. P. Coutinho, “Effect of water on the viscosities and densities of 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide and 1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethane at atmospheric pressure,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 2, pp. 645–652, 2010, doi: 10.1021/je900632q.

- [108] O. O. Okoturo and T. J. VanderNoot, "Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 568, no. 1–2, pp. 167–181, 2004, doi: 10.1016/j.jelechem.2003.12.050.
- [109] S. S. Moganty and R. E. Baltus, "Diffusivity of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 19, pp. 9370–9376, 2010, doi: 10.1021/ie101260j.