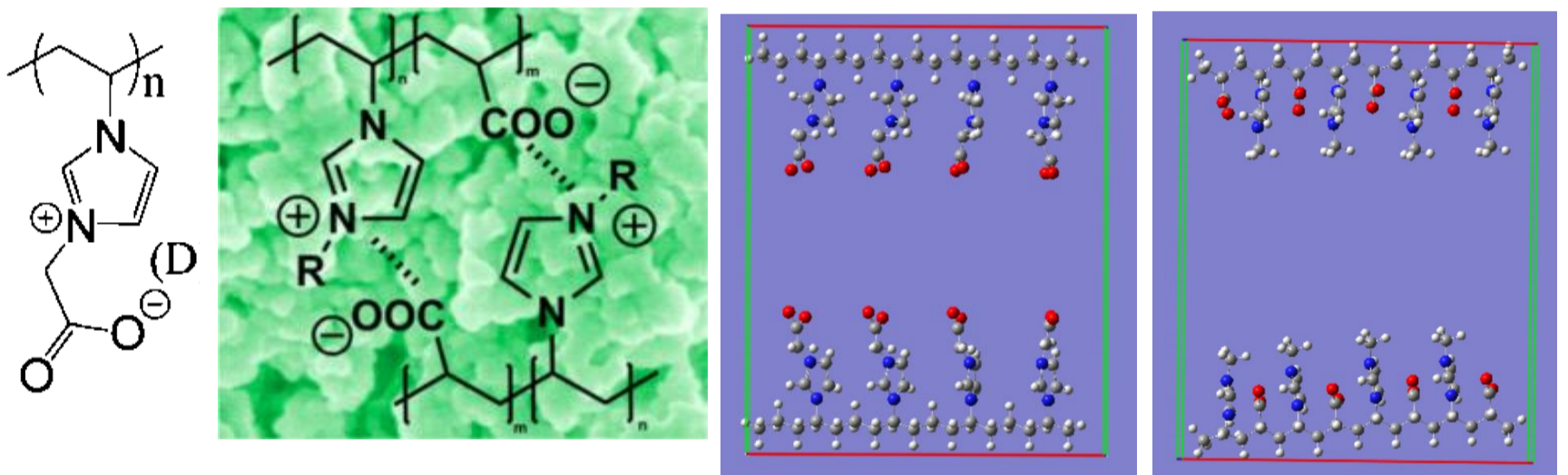


摘要

本研究以 GaussView 軟體建構 zwitterionic polymer 和 copolymer 兩種離子液體模型，用密度泛函理論(Density Functional Theory)方法運作單體優化，以 Tinker 軟體進行幾何結構優化(minimize)，先進行 1 ns 和 5 ns 分子動力學模擬(dynamic)，從中得到 berendsen 等溫器控溫較佳，後續進行 50 ns 分子動力學模擬使用之，分析結構的座標變化得到 Diffusion 及均方位移(RMSD)的數據，並以 VMD 軟體進行徑向分布函數分析(Radial distribution function)。設定不同的實驗條件，如：直接加入氯化鈉或加入氯化鈉並去一些水，維持密度不變，比較其擴散效果的差異。從我們的實驗結果中得知：copolymer 運動過程中 polymer 碳鏈較易捲曲，zwitterionic polymer 無論是加入 1 個氯化鈉還是去除水加入氯化鈉，皆使水分子的 RMSD 下降，copolymer 加入 1 個 NaCl 時，300K 和 350K 時水分子 RMSD 下降，400K 時反之。去除水加入氯化鈉，300K 時下降，350K 和 400K 時上升。

研究動機

離子液體是液態的離子化合物，此次使用的兩種離子液體分別為 zwitterionic polymer(下文以 ZWP 代稱)和 copolymer(下文以 COP 代稱)，ZWP 是咪唑(imidazole)和醋酸根連接在同一個碳上，咪唑偏正電，而下方醋酸根偏負電，COP 則是咪唑和醋酸根連接在不同碳上，形成一個碳取代基是正電，另一個是負電。本篇研究針對常見的兩種官能基：咪唑(imidazole)和醋酸根，以電腦模擬的方式，針對這兩種離子液體與水的交互作用做進一步的探討。



研究目的

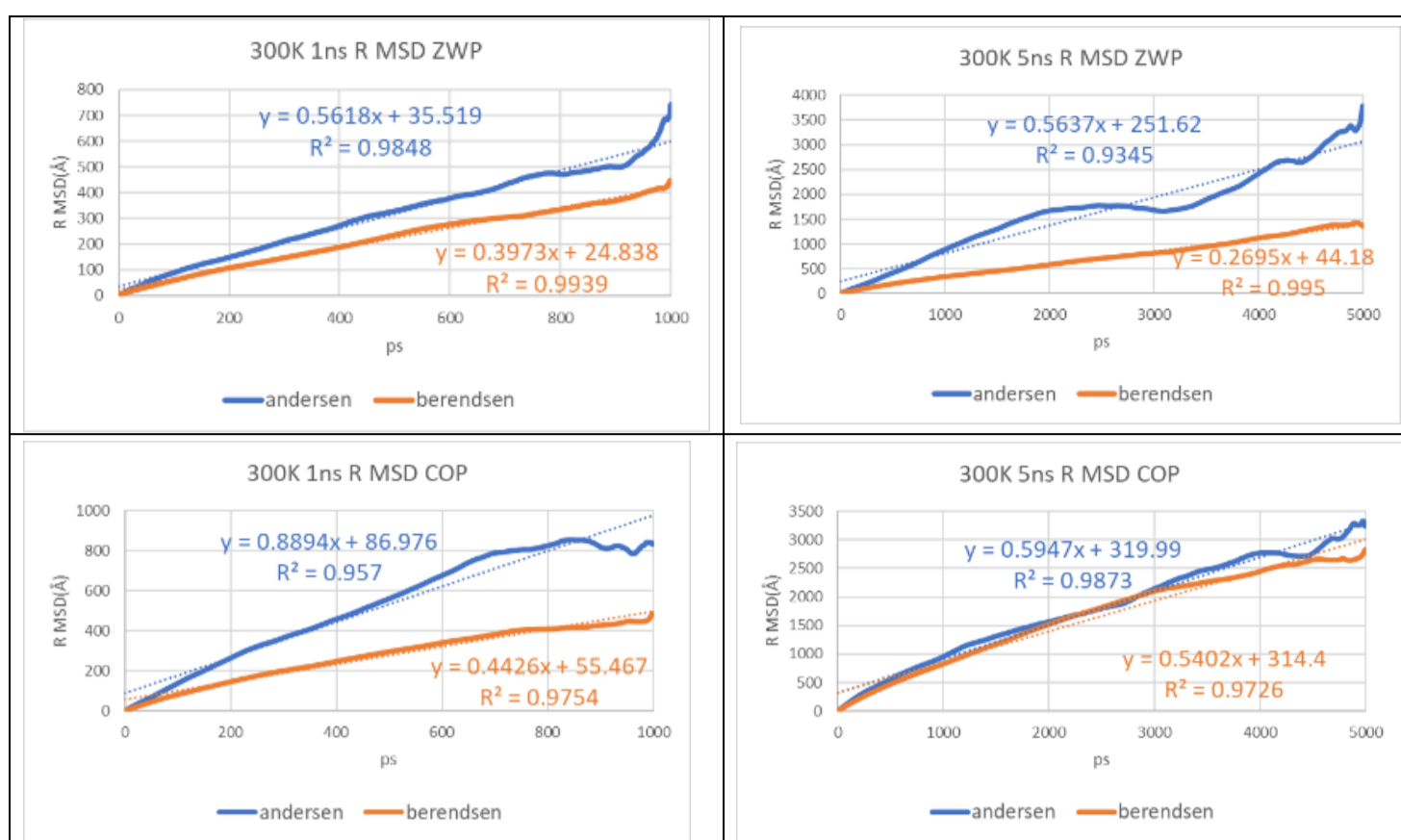
- 一、以 1 ns 和 5 ns 的分子動力學模擬，探討何種等溫器適合後續的研究
- 二、進行離子液體 50 ns 的分子動力學模擬，探討何種溫度適合水的擴散運動
- 三、進行加入氯化鈉，去除水以維持密度的分子動力學模擬，探討密度相同時，氯化鈉對水擴散的影響
- 四、進行加入氯化鈉的分子動力學模擬，探討有加氯化鈉時，對水擴散運動的影響

研究設備與器材		研究過程或方法
一、 軟體 ➤ GaussView ➤ Gaussian ➤ Tinker ➤ Putty ➤ WinSCP ➤ Sublime ➤ Excel ➤ ScreenToGif ➤ VMD	二、 硬體 ➤ 電腦及筆記型電腦 ➤ 國家高速網路運算中心	一、實驗流程圖 建構單體分子模型，並進行 DFT 計算優化結構 ↓ 將單體擴建成兩條對接的 polymer，合併水層的原子座標檔 ↓ 進行分子力學的幾何結構優化 ↓ 進行不同條件的 50ns 分子動力學模擬 ↓ 分析水的擴散係數與運動行為，並進行徑向分布函數分析

二、分子動力學模擬之環境條件設定

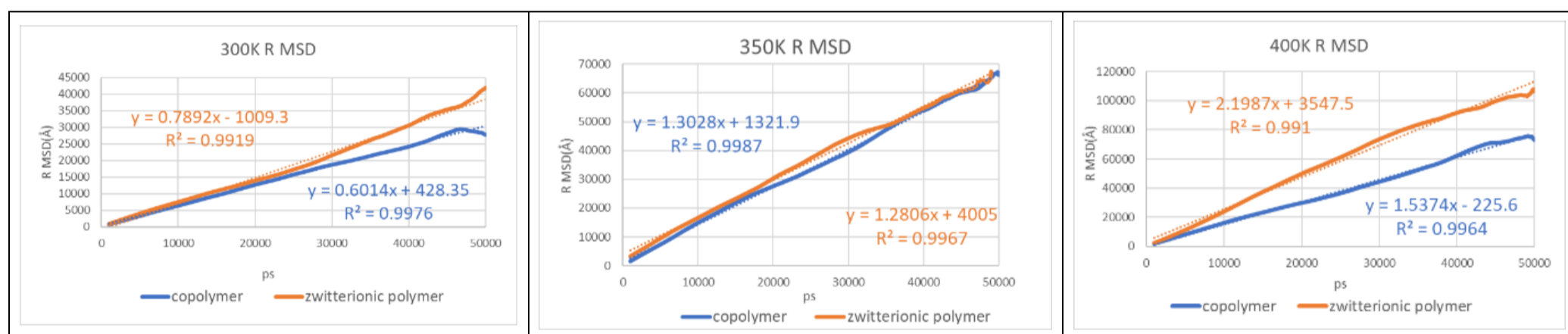
- 1.以 berendsen 和 andersen 等溫器，在 300 K 環境下，分子動力學模擬 1 ns 和 5 ns。
- 2.兩個碳鏈長度相同的模型，在 300 K、350 K、400 K 環境下，分子動力學模擬 50 ns。
- 3.加入 1 個氯化鈉，去除 3 個水，維持環境密度為 1.2 g/cm^3 。在 300 K、350 K 和 400 K 環境下，分子動力學模擬 50 ns。
- 4.水分子數不變，加入 1 個氯化鈉。在 300 K、350 K 和 400 K 環境下，分子動力學模擬 50ns。

一、 以 1 ns 和 5 ns 的分子動力學模擬，探討何種等溫器適合後續的研究



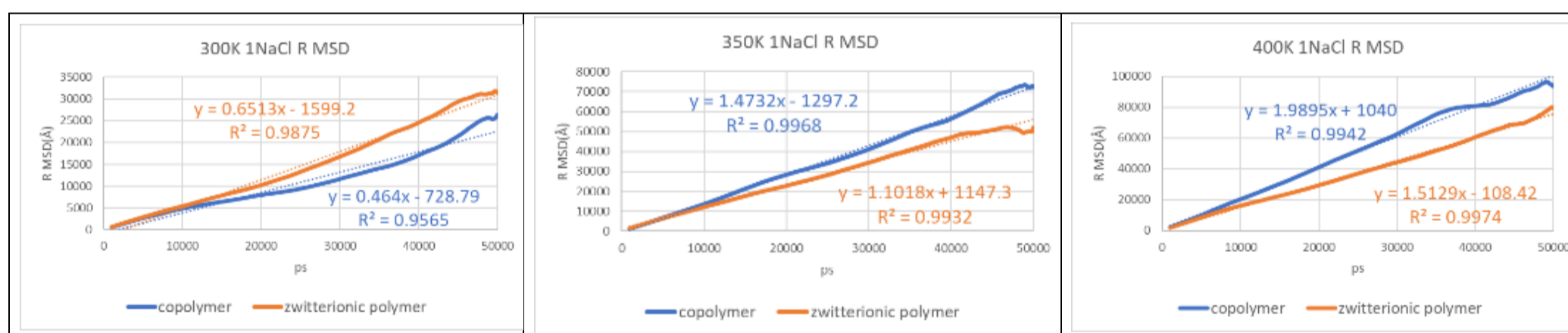
使用 andersen 等溫器進行分子動力學模擬，所得的數據線，與迴歸直線偏差較大，R² 值較小，代表其模擬時環境溫度波動較大，不夠穩定，berendsen 等溫器的 R² 值較大，代表等溫器控溫較為穩定，因此在後續進行 50 ns 分子動力學模擬的實驗中，選擇 berendsen 等溫器。

二、 進行離子液體 50 ns 的分子動力學模擬，探討何種溫度適合水的擴散運動



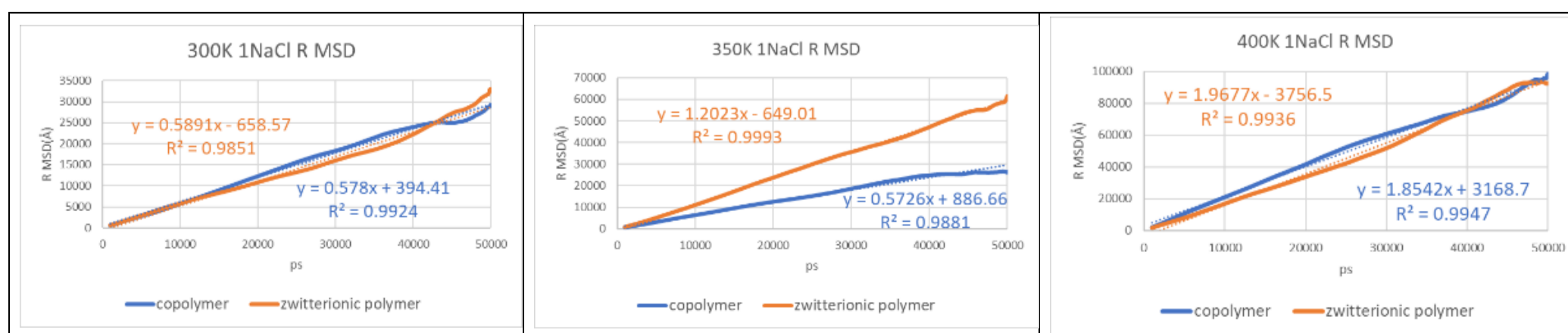
進行離子液體 50 ns 的分子動力學模擬，溫度愈高使水的擴散位移愈大。在未加氯化鈉的分子動力學模擬中，300 K 和 400 K 時，ZWP 水的擴散速度較 COP 大，350 K 時反之。

三、 進行加入氯化鈉，去除水以維持密度的分子動力學模擬，探討密度相同時，氯化鈉對水擴散的影響



ZWP 於 300K 擴散效果較好，COP 則是於 350K 和 400K。ZWP 原本保持鍊型時，其離子官能基透過碳鍊軸向旋轉的方式，降低同性離子官能基之間的斥力，水分子可受此官能基的分布形式而感受到適當引力，而類似接力的樣態逐步移動前往下一個官能基；溫度上升，碳鏈捲曲幅度變大，上述官能基接力吸引現象變弱而導致擴散效果變差。COP 的離子對官能基吸引力較強，碳鏈不容易捲曲，未形成水分子的真空區，故水分子位移空間變大。

四、 進行加入氯化鈉的分子動力學模擬，探討有加氯化鈉時，對水擴散運動的影響。

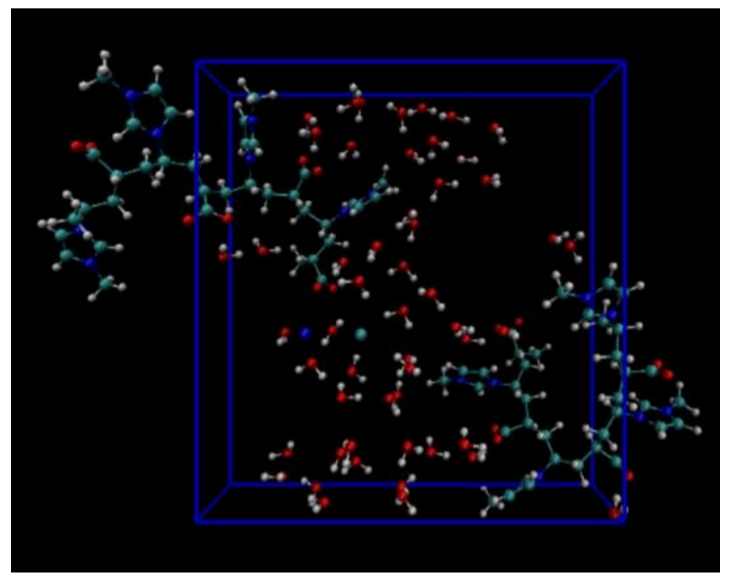
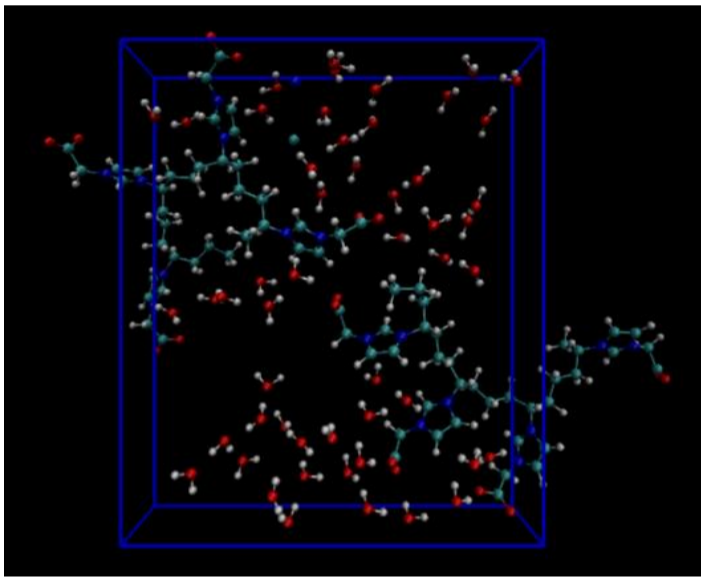


加 1 個氯化鈉的分子動力學模擬中，環境壓力和密度都變大，水分子 R MSD 與同溫、未加氯化鈉時相比下降。在三種溫度下，均是 ZWP 擴散速度較大。

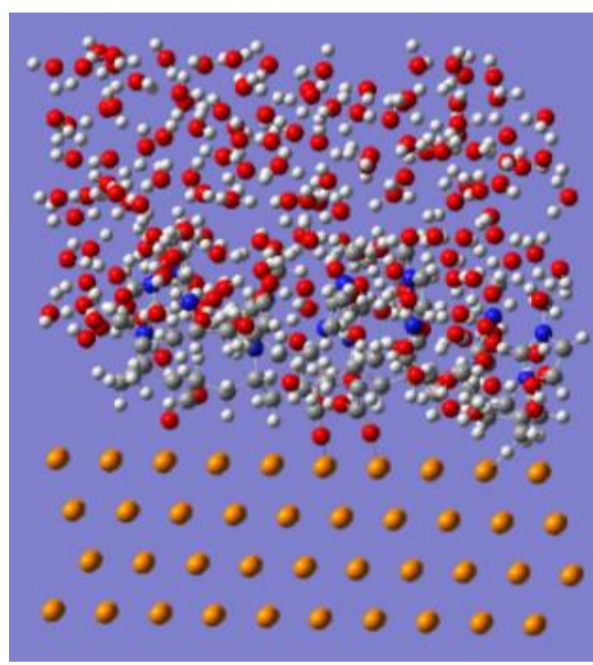
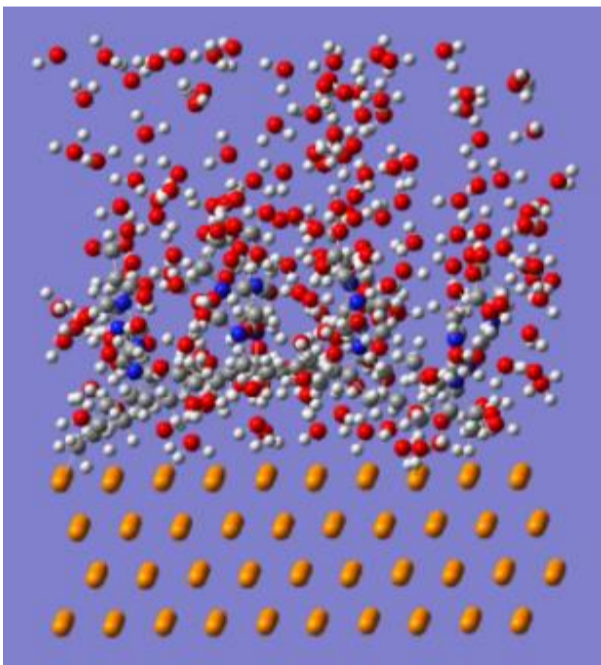
ZWP	未加氯化鈉	加入 1 個氯化鈉	加入 1 個氯化鈉，去除 3 個水分子
300K	7892	5891	6513
350K	12806	12023	11018
400K	21987	19677	15129
COP	未加氯化鈉	加入 1 個氯化鈉	加入 1 個氯化鈉，去除 3 個水分子
300K	6014	5780	4640
350K	13028	5726	14732
400K	15374	18542	19895

結論

- 一、以 1 ns 和 5 ns 的分子動力學模擬，berendsen 等溫器適合後續的研究。
- 二、進行離子液體 50 ns 的分子動力學模擬，溫度愈高使水的擴散位移愈大，增進導電性。
- 三、進行加入氯化鈉，去除水以維持密度的分子動力學模擬，密度相同時，ZWP 下降，COP 上升，兩種高分子形式對導電性影響相左。
- 四、進行加入氯化鈉的分子動力學模擬，有加氯化鈉時，水的擴散位移下降，降低導電性。
- 五、COP 碳鏈較易彎曲，ZWP 水分子易散出至 polymer 外。



未來展望



將離子液體置於鉑電極上，並加入水層，上方加一層相同高度的鉑電極



進行不同條件的 50 ns 分子動力學模擬

參考資料

- 一、黃永宜(2021)。理論計算在化學上的應用：有機動力學分割反應與電極表面的離子液體的電腦模擬。臺北：國立臺灣師範大學化學系。
- 二、Sebastian Soll, Qiang Zhao, Jens Weber, and Jiayin Yuan (2013) Activated CO₂ Sorption in Mesoporous Imidazolium-Type Poly(ionic liquid)-Based Polyampholytes. *Chemistry of Materials*, 25, 3003-3010.
- 三、Sebastian Soll, Pengfei Zhang, Qiang Zhao, Yong Wang, and Jiayin Yuan (2013) Mesoporous zwitterionic poly(ionic liquid)s: intrinsic complexation and efficient catalytic fixation of CO₂. *Polymer Chemistry*, 4, 5048-5051.
- 四、Wioletta Ochędzan-Siodłak, Katarzyna Dziubek, and Dawid Siodłak (2013) Densities and viscosities of imidazolium and pyridinium chloroaluminate ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 177, 85-93.