

**Obliczenia metodami chemii kwantowej:
programy Gamess i Gaussian – przykłady
zastosowań w projektowaniu nowych materiałów
funkcjonalnych.**

Maciej Bobrowski

Politechnika Gdańska. Centrum Informatyczne TASK.

Szkolenie 16.05.2022 r., godz. 10–14.

Podziękowania dla EHPC JU



EuroHPC
Joint Undertaking



This project has received funding from the European High-Performance Computing Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 951732. The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Germany, Bulgaria, Austria, Croatia, Cyprus, Czech Republic, Denmark, Estonia, Finland, Greece, Hungary, Ireland, Italy, Lithuania, Latvia, Poland, Portugal, Romania, Slovenia, Spain, Sweden, United Kingdom, France, Netherlands, Belgium, Luxembourg, Slovakia, Norway, Switzerland, Turkey, Republic of North Macedonia, Iceland, Montenegro

Program szkolenia.

- 1 **10–10:15** Przedstawienie się. Omówienie planu szkolenia i kwestii organizacyjnych szkolenia.
- 2 **10:15–12:00** Prezentacja zastosowań metod chemii kwantowej w badaniach nowych materiałów funkcjonalnych i ich wykorzystania w nowatorskich urządzeniach tj. (1) elastyczne soczewki dostrajalne oparte o ciecze, (2) konwertery zamieniające ciepło w energię elektryczną. Relacja pomiędzy zastosowaniami materiałów, budowanymi modelami obliczeniowymi oraz możliwościami metod kwantowych i oprogramowania.
- 3 **12:00–12:15** Przerwa.
- 4 **12:15–14:00** (z ew. przerwą) Szkolenie w formie prezentacji przykładów obliczeń wykonywanych „on the fly” z poziomu komputera PC (pod systemem Linuks) z zadaniami uruchamianymi na superkomputerze Tryton CI TASK, oraz dalszej analizy uzyskiwanych danych, również z przykładami rozwiązywania typowych problemów obliczeniowych napotykanych w trakcie wykonywania obliczeń. Przedstawione zostaną przykładowe rozwiązania stosowane w obliczeniach przy pomocy programów Gamess i Gaussian. Dodatkowe omówienie bieżących możliwości obliczeniowych programów Gamess i Gaussian.

Projekt MULTIPOL, 6PR



ang. „MULTIfunctional POLymer materials and systems with tailored mechanical, electrical and optical properties”.

pol. „Wielofunkcyjne materiały polimerowe o dopasowanych właściwościach mechanicznych, elektrycznych i optycznych”,

- program: 6 Program Ramowy UE,
- numer projektu: NMP3-CT-2006-033201,
- koordynator główny: prof. Herbert Keppner, Szwajcaria, instytut HES-SO,
- koordynator ze strony polskiej: prof. Jarosław Rybicki oraz Maciej Bobrowski,
- partnerzy: 10 partnerów z 8 krajów Europy i z Izraela, Poza PG:
Ecole d'ingénieurs ARC (Szwajcaria), Consiglio Nazionale delle Ricerche (Włochy), COMELEC SA (Szwajcaria), Fraunhofer Institute for Reliability and Microintegration, Teltow (The Fraunhofer-Gesellschaft) (Niemcy), Interuniversity MicroElectronics Center (Belgia), Centre for Electrochemical Technologies (Hiszpania), Cedrat Technologies (Francja), Brandenburg University of Technology (Niemcy), Bar-Ilan University (Izrael),
- okres realizacji: 01.01.2007 r. - 31.12.2009 r.,
- strona internetowa projektu: www.multipol.eu,
- projekt rozliczony przez Komisję Europejską jak również (odrębną część stanowił projekt dofinansowujący MNiSW) przez MNiSW,

Zalety parylenów



Zalety parylenów

- 1 cienkie warstwy - od 500 nm do 100 mikronów,
- 2 **możliwość osadzania na cieczach!**
- 3 możliwość osadzania w temp. pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym,
- 4 warstwy jednorodne (bez defektów, pinhole-free, conformal coatings),
- 5 100% czystości, bez katalizatorów, bez rozpuszczalników,
- 6 wiązkowość (mieszanina struktury krystalicznej i amorficznej),
- 7 niska stała dielektryczna, duża oporność (z powodu dużej czystości),
- 8 duża odporność chemiczna, nawet na rozpuszczalniki aromatyczne,
- 9 optyczna przezroczystość (absorpcja w zakresie UV),

Przykłady kilku zastosowań



(a) SOLID metalised reflector



(b) SOLID thermal actuator



(c) Circuits covered by parylene (left) and non-covered (right) after brine treating.



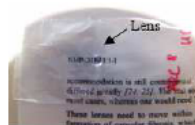
(d) non-tunable SOLID encapsulated lens observed with a microscope focused on the top of the lens



(e) SOLID thermal actuator



(f) SOLID encapsulated lens



(g) SOLID lens on flexible substrate

Vaporisation Pyrolysis Deposition

150 °C

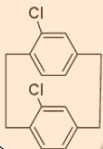
680 °C

25 °C



1-100 x 10⁻³ mbar

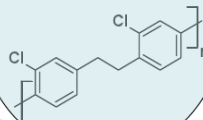
comelec



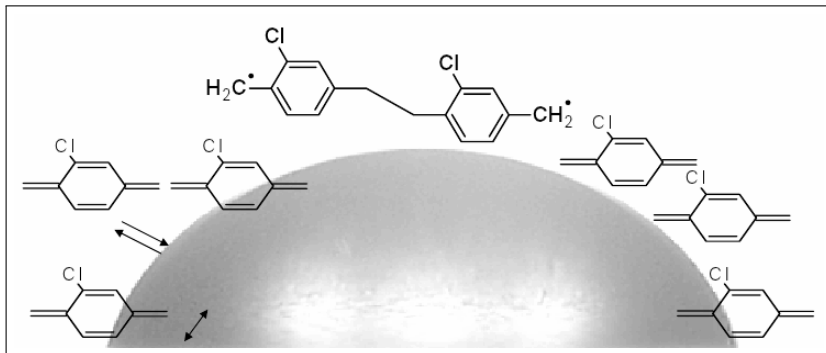
Cracking to monomer



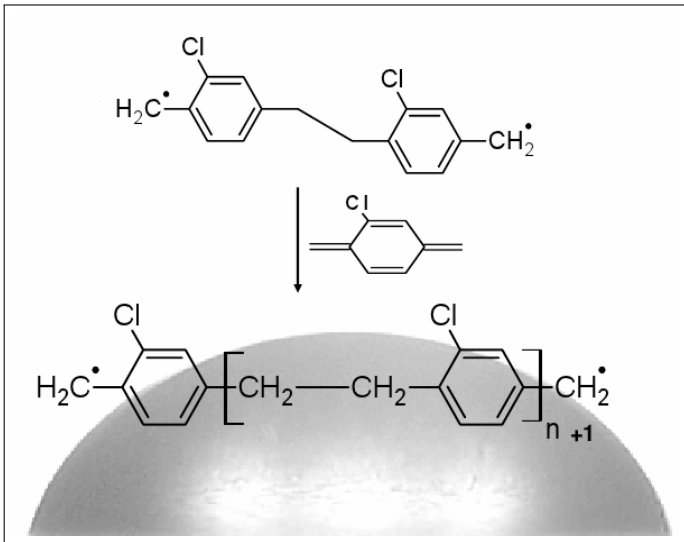
Deposition
to polymer



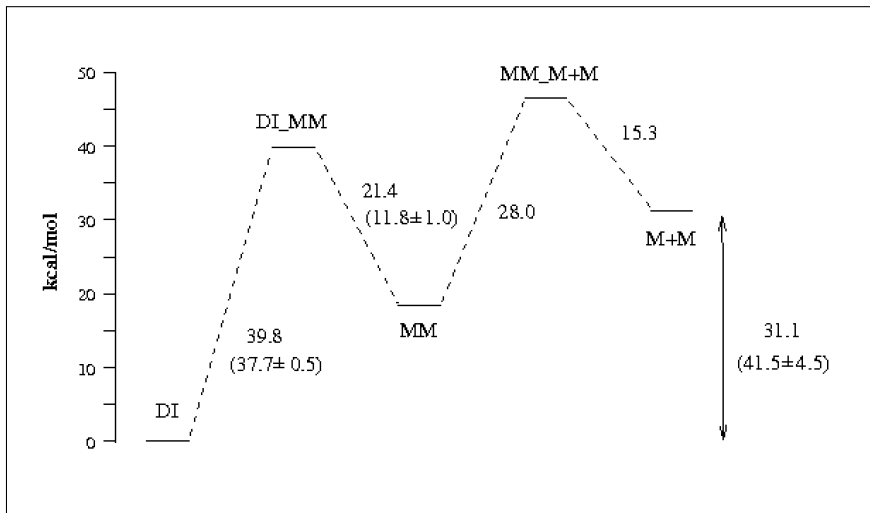
Inicjacja - produkt dwurodnikowy



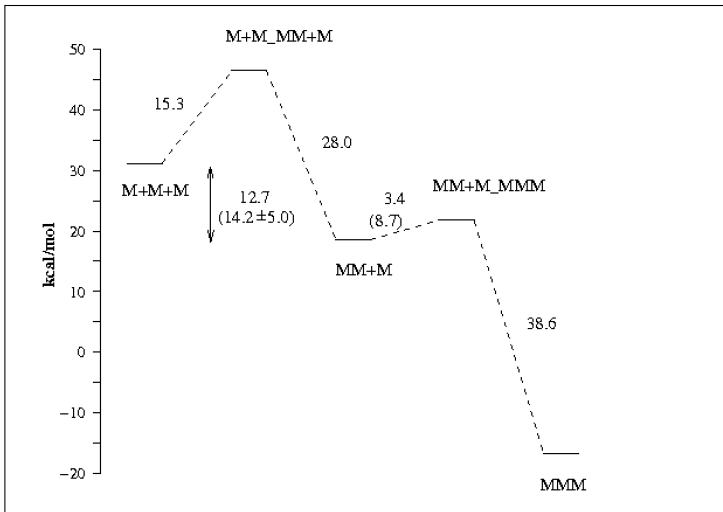
Propagacja



Diagramy energii: od cyklicznego dimeru do monomerów



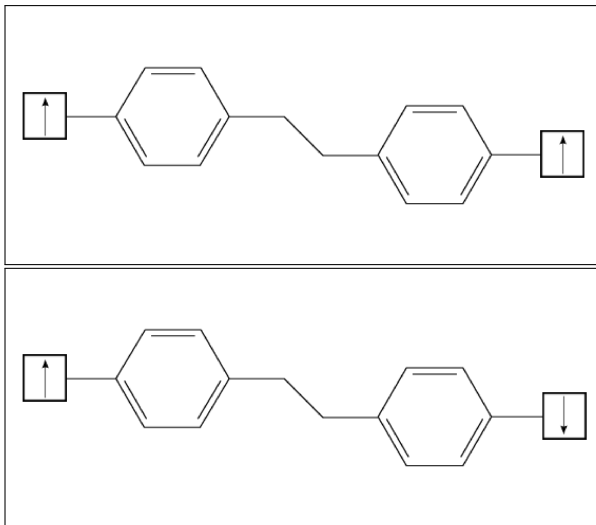
Diagramy energii: Od dwóch monomerów do dimeru



Konkluzje

- Mechanizm polimeryzacji parylenów należy do mechanizmów rodnikowych, nie jonowych.
- Mechanizm zaproponowany przez Szwarcza został potwierdzony przy pomocy obliczeń,
- Reakcją rozpoczynającą polimeryzację jest reakcja między dwoma monomerami, a nie - jak już kilkakrotnie proponowano - reakcja między dimerem a monomerem.
- Reakcja rozpadu cyklicznego dimeru do dwóch monomerów jest reakcją endotermiczną i wymaga wysokich temperatur (wysoka temp. w reaktorze).
- Wyjaśnienie dlaczego łańcuchy wydłużają się; inicjacja - wysoka bariera, propagacja - niska bariera.
- Dla parylenów C i D występują, generalnie, niższe bariery inicjacji i propagacji łańcuchów.

Dimer, otwarte powłoki



Metody MC SCF

$$\Psi = a_{00}\psi_{00} + \sum_{t=1}^n \sum_{u=n+1}^{\omega-n} a_{tu}\psi_{tu}$$

n podwójnie obsadzonych orbitali ϕ_1, \dots, ϕ_n

$\phi_{n+1}, \dots, \phi_{\omega}$ nieobsadzonych orbitali

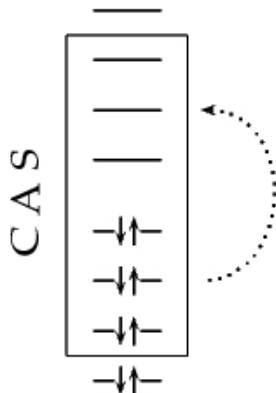
wzbudzenie t z n na $(\omega - n)$ orb.

optymalizujemy zarówno wsp. a_{tu}

jak również orbitale ψ_{tu} , a zatem

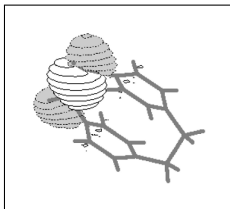
$$(\partial E / \partial \phi_t) = (\partial E / \partial \phi_u) = 0$$

$$(\partial E / \partial a_{00}) = (\partial E / \partial a_{tu}) = 0$$

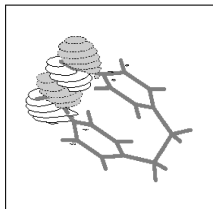


Etap pierwszy - zerwanie pierwszego C-C

CAS: dwa orbitale ($\sigma_{C-C} + \sigma_{C-C}^*$) i dwa elektrony



σ_{C-C}



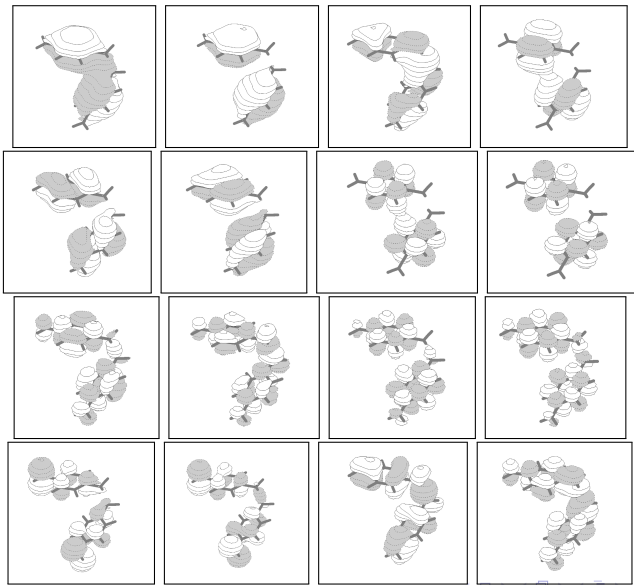
σ_{C-C}^*

Punkt siodłowy pierwszego rzędu.

Porównanie barier - energie względne względem energii cyklicznego dimeru[kcal/mol]

Singlet, CASSCF(2,2) 6-31G(d)	39.5
Singlet, CASSCF(2,2)/MRMP2 6-31G(d)	
Tryplet, DFT/B3LYP TZVP	39.8
Tryplet, AM1	57.9
Doświadczenie	37.7 ± 0.5

Etap drugi - zerwanie drugiego C-C



Etap drugi - zerwanie drugiego C-C

Problem: rozmiar przestrzeni aktywnej CAS(16,16): miliony CSFów

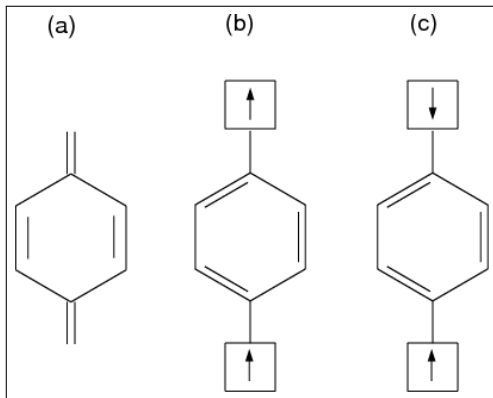
Rozwiązanie: zredukowanie liczby CSFów

- może przestrzeń (12,12)?
- RASSCF
- ORMAS
- GEN CI (i GEN MCSCF)

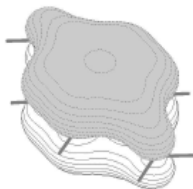
Rola monomeru

Struktura elektronowa p-ksylilenu i reaktywność z winylami

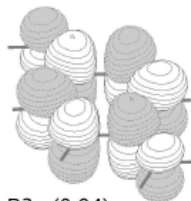
Struktura elektronowa p-ksylilenu



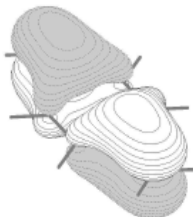
Orbitale CAS(8,8)



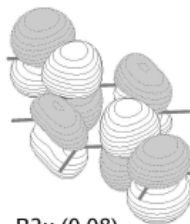
B2u (1.95)



B3g (0.04)

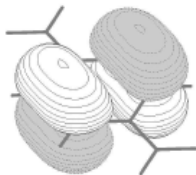


B3g (1.92)

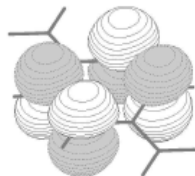


B2u (0.08)

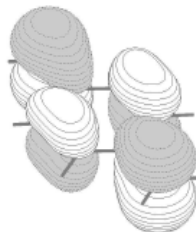
Orbitale CAS(8,8)



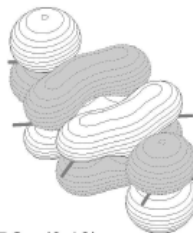
B1g (1.91)



Au (0.09)

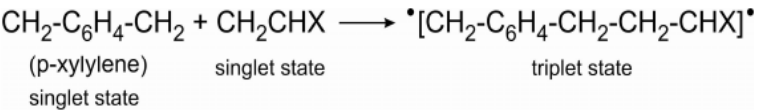


B2u (1.82)

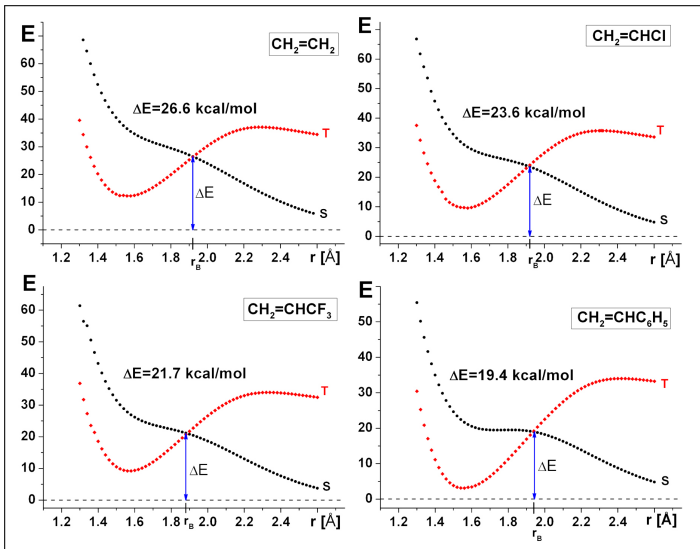


B3g (0.19)

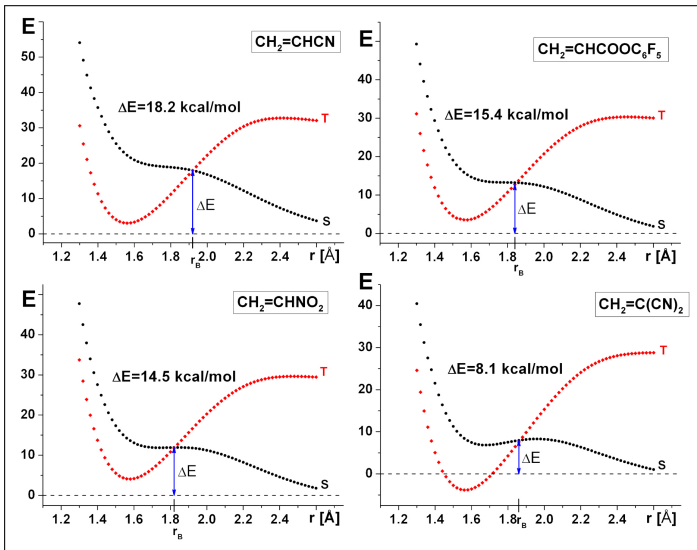
Reakcje z alkenami



Krzywe energii



Krzywe energii



Wyniki, energetyka

-X	Kinetic barrier B3LYP/6-31++G**	Kinetic barrier MPW1K/ 6-31++G**	r _B
-H	26.6	24.1	1.92
-Cl	23.6	24.1	1.92
-CF ₃	21.7	25.6	1.88
-C ₆ H ₅	19.4	19.1	1.94
-CN	18.2	16.9	1.92
-COOC ₆ F ₅	15.4	15.4	1.84
-NO ₂	14.5	14.9	1.82
=C(CN) ₂	8.1	8.8	1.86

Projekt PARYLENS

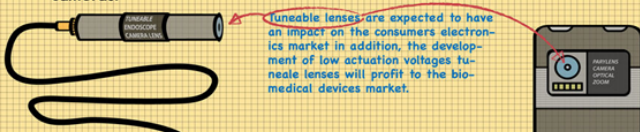


cele w projekcie PARYLENS

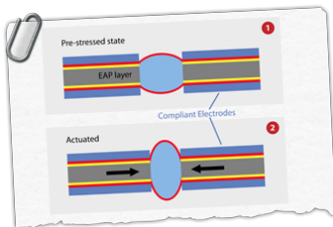
- 1 zbudowanie prototypu soczewki dostrajalnej (różne rozwiązania)
- 2 zbudowanie prototypu soczewki wewnątrzgałkowej
- 3 zbudowanie prototypu dwustanowego (bistable) i elastycznego wyświetlacza
- 4 modelowanie procesów związanych z elastycznością warstwy parylenu i/lub kopolimerów
- 5 zbudowanie algorytmu obliczeń wzrostu warstwy parylenu metodą coarse grain
- 6 parametryzacja pola siłowego i obliczenia wzrostu warstwy parylenu metodą coarse grain

Dostrajalne soczewki (elastyczne)

3 The first Project outcome will be...
 ...tuneable lenses, whose application may improve focus and zooming technology for electronic devices such as endoscope or mobile phone cameras.



Tuneable lenses are expected to have an impact on the consumers electronics market in addition, the development of low actuation voltages tuneable lenses will profit to the bio-medical devices market.

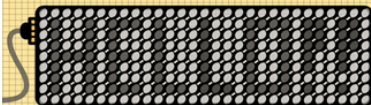


Szkolenie 16.05.2022 r., godz. 10–14. 45 / 138

Wyświetlacze elastyczne

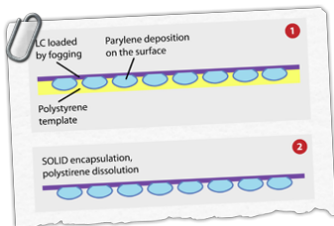
5

The third project outcome will be...
...using the parylene-coated lens to develop flexible and high-contrasted bistable displays.



Bistable displays are particularly well-suited for update-on-demand applications, because the image can be retained without any applied power. [...]

The encapsulation of the LC material by Parylene is a promising alternative to the approach [...] when aiming at flexible displays.



Analiza prawdopodobieństwa

Średnia długość sekwencji w łańcuchu

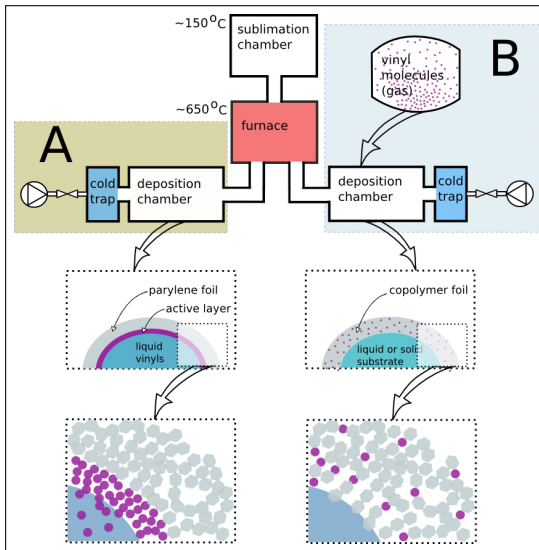
$$\langle n_i \rangle = (1 - p_{ii}) \sum_{n=1}^{\infty} n p_{ii}^{n-1} = \frac{1}{1 - p_{ii}} \quad i = X, Y \quad (1)$$

Rozkład „długości” sekwencji

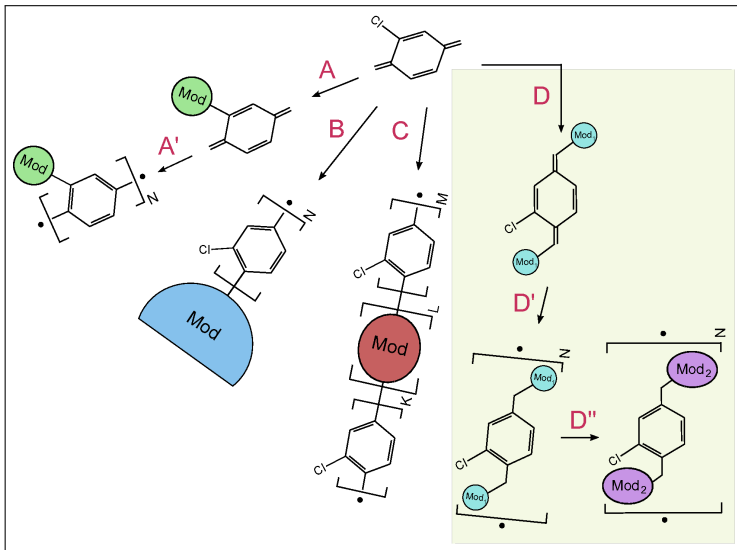
subst.	$f_X = 20$ (X)	$f_V = 80$ (V)	$f_X = 40$ (X)	$f_V = 60$ (V)	$f_X = 60$ (X)	$f_V = 40$ (V)	$f_X = 80$ (X)	$f_V = 20$ (V)
H	6438516	1	17169374	1	38631091	1	103016241	1
Cl	78247	1	208658	1	469479	1	1251943	1
CF ₃	52899	1	141063	1	317392	1	846377	1
C ₆ H ₅	31972	1	85257	1	191827	1	511539	1
CN	730	1	1945	1	4376	1	11667	1
COOC ₆ F ₅	82	1	218	1	490	1	1306	1
NO ₂	59	1	157	1	353	1	939	1
CN ₂	2	1	4	1	8	1	20	1

Średnia długość sekwencji X i V dla 4 różnych ułamków molowych w mieszaninie i dla wszystkich wziętych pod uwagę podstawników

Chemiczna funkcjonalizacja

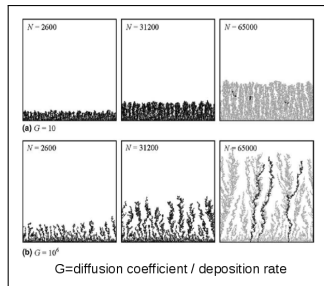
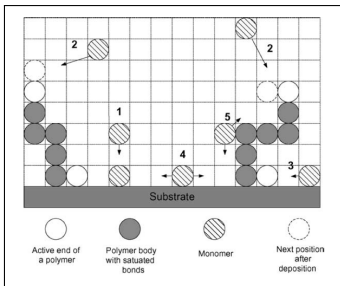


Chemiczna funkcjonalizacja



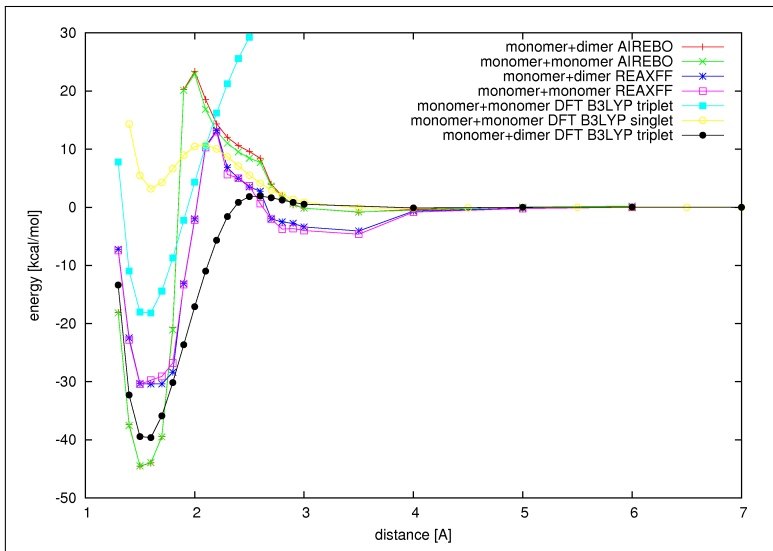
Kombinowana metoda QM/MD/Monte-Carlo

Monte Carlo Simulation of Vapor Deposition Polymerization. W. Bowie, Y.P. Zhao *Surf. Sci.* 2004, **563**, 245



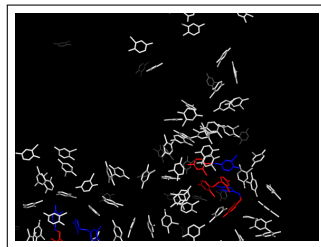
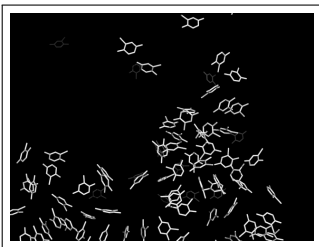
Schemat wzrostu warstwy polimerowej: 1 - dwa monomery spotykają się i inicjalizują nowy łańcuch, 2 - propagacja łańcucha: monomer osiada na aktywnym łańcuchu, 3 - propagacja łańcucha: monomer dyfunduje do aktywnego końca łańcucha, 4: monomer adsorbuje się i dyfunduje wzdłuż podłoża, 5 - monomer dyfunduje wzdłuż polimeru.

Dlaczego tak trzeba zrobić?

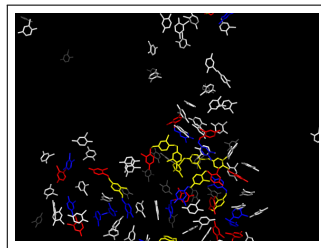
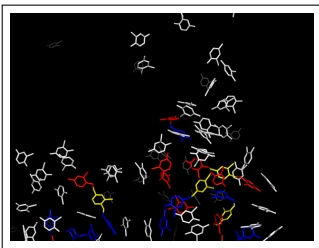


◀ ◻ ▶ ◀ ◻ ▶ ◀ ≡ ▶ ◀ ≡ ▶ ≡

Pierwsze wyniki



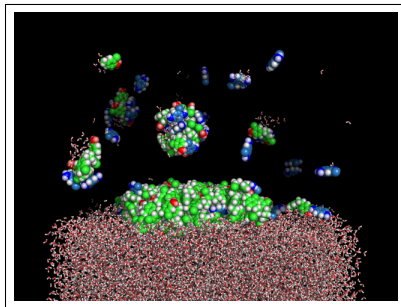
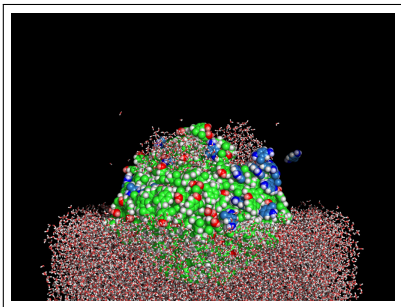
Monomery + pierwsze dimery



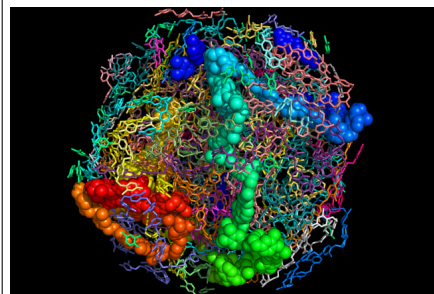
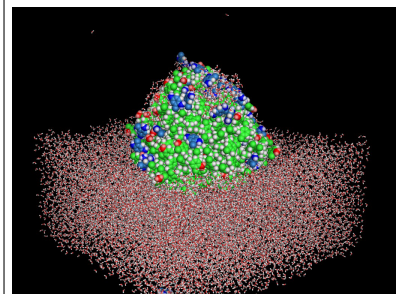
Pierwsze trimery i oligomery

Dynamika Molekularna/Monte Carlo

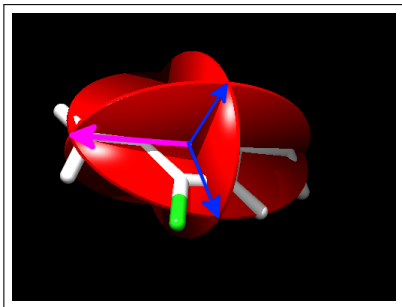
Z eksperymentu: zbyt szybkie osadzanie (zbyt duże ciśnienie) – „mgła”. Taki sam wynik z obliczeń teoret.



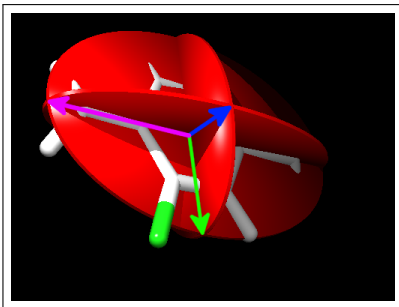
Pojedyncza kolumna



2-osiowa i 3-osiowa elipsoida



(c) Dwie osie. $X \neq Y = Z$



(d) Trzy osie. $X \neq Y \neq Z$

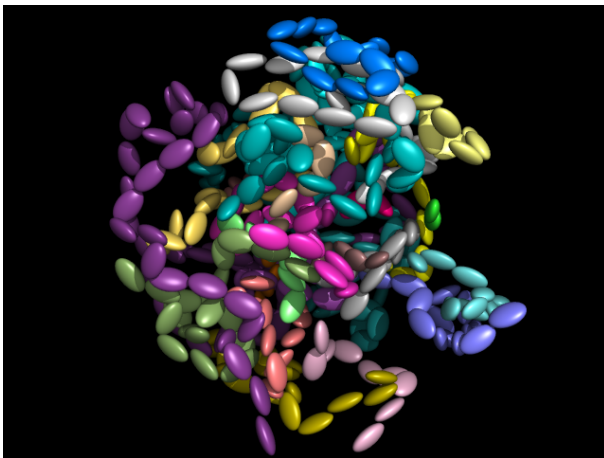
in vacuo

Dopasowywanie (fitowanie) wyrażeń analitycznych do krzywej van der Waalsa realizowane za pomocą minimalizacji (optymalizacji) różnicy pomiędzy potencjałem średniej siły (PMF (Potential of Mean Force)) obliczanym z analitycznego potencjału Gaya-Berna i z symulacji MD, przy pomocy metody Marquardta.

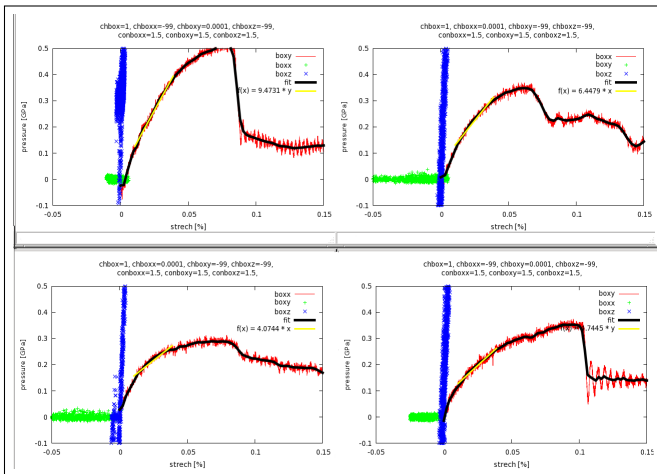
$$E_{vdW} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}^0}{r_{ij} - \sigma_{ij} + \sigma_{ij}^0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}^0}{r_{ij} - \sigma_{ij} + \sigma_{ij}^0} \right)^6 \right]$$

$$\min_{\mathbf{y}} \Phi(\mathbf{y}) = \sum_i \left[v d W^{MD}(r_i, \theta_{ij}^{(1)}, \theta_{ij}^{(2)}, \phi_{ij}) - GB^{anal}(r_i, \theta_{ij}^{(1)}, \theta_{ij}^{(2)}, \phi_{ij}; \mathbf{y}) \right]^2$$

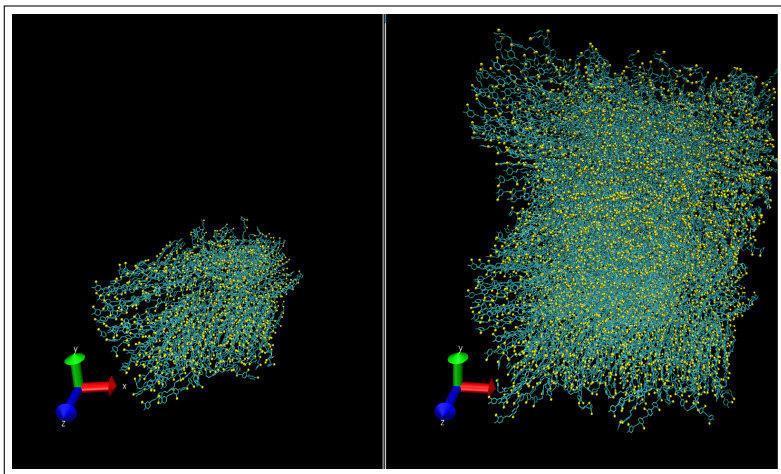
Pojedyncza kolumna



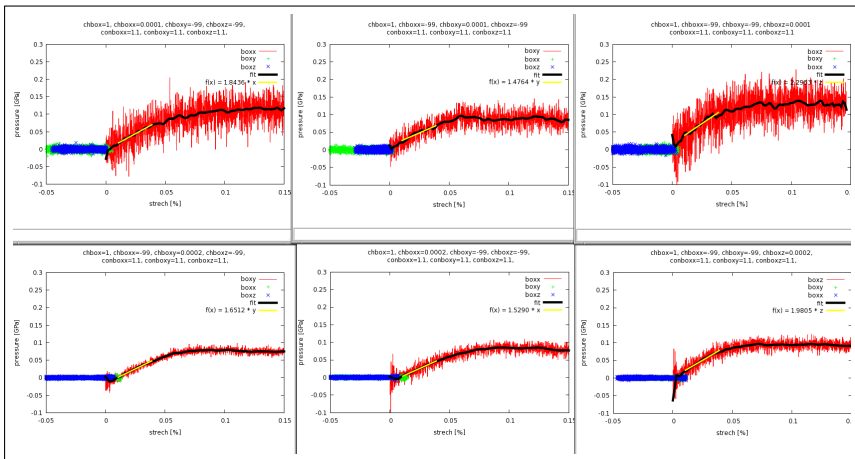
Parylen krystaliczny



Struktura niekrystaliczna



Struktura niekryształiczna



Moduł Younga

$$\sigma = E\varepsilon$$

σ = naprężenie, $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$ = odkształcenie, $[E] = Pa$

Moduł Younga (moduł elastyczności) jest nachyleniem liniowej części wykresu naprężenie-odkształcenie

W naszym wypadku: $E \simeq \frac{0.05}{2/60} = 1.5 \text{ GPa}$

Porównanie z danymi literaturowymi: guma: 0.01–0.1, polipropylen: 1.5–2, nylon: 2–4, polistyren: 3–3.5, stal: 200, diament: 1220



- program: Polsko–Szwajcarski Program Badawczy (PSPB),
- numer projektu: **PSPB-051/2010**,
- koordynator główny – Maciej Bobrowski.
- partnerzy: Politechnika Gdańska oraz Haute Ecole Specialisee de Suisse Occidentale (HES-SO) (Szwajcaria),
- okres realizacji: 01.02.2012 r. – 30.06.2015 r.,
- strona internetowa projektu: www.enerliq.eu,

Cele w projekcie ENERLIQ



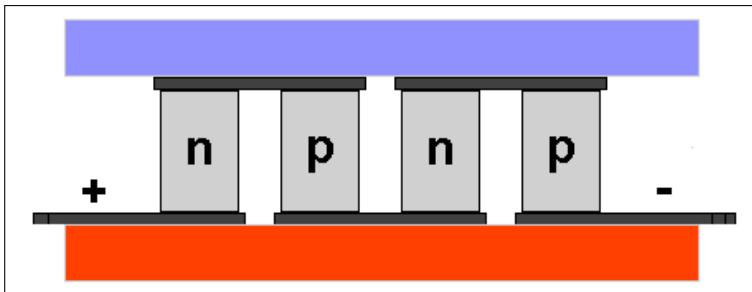
Główne cele:

zbudowanie prototypu konwertera termo-elektrycznego na poziomie laboratoryjnym i scharakteryzowanie go pod względem jego wydajności/możliwości/ograniczeń oraz zdefiniowanie podstawowych mechanizmów elektrochemicznych i ew. innych rządzących w pojedynczych celkach termo-elektro-chemicznych.

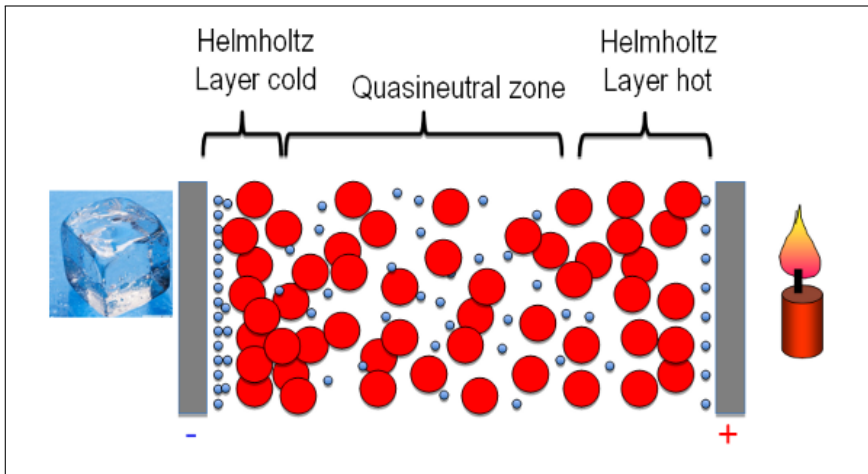
Badany materiał:

ciecze jonowe (ang. ionic liquids) i rozpuszczone w nich tzw. pary redoks.

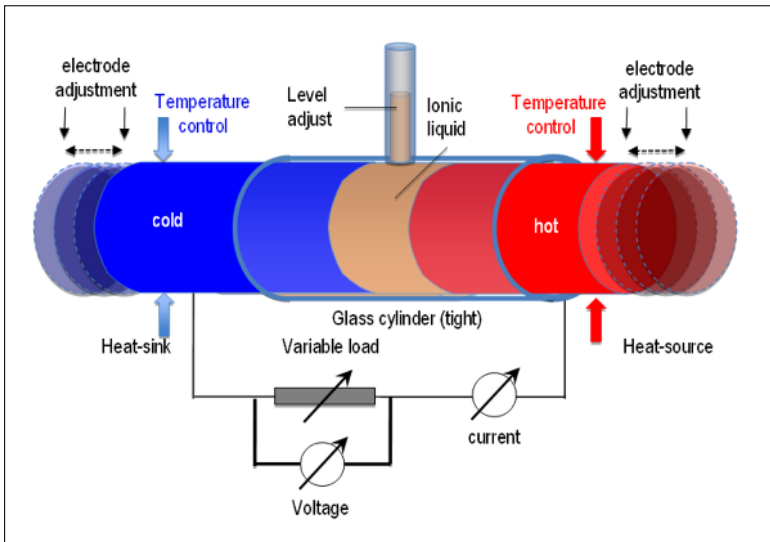
Układy Peltiera



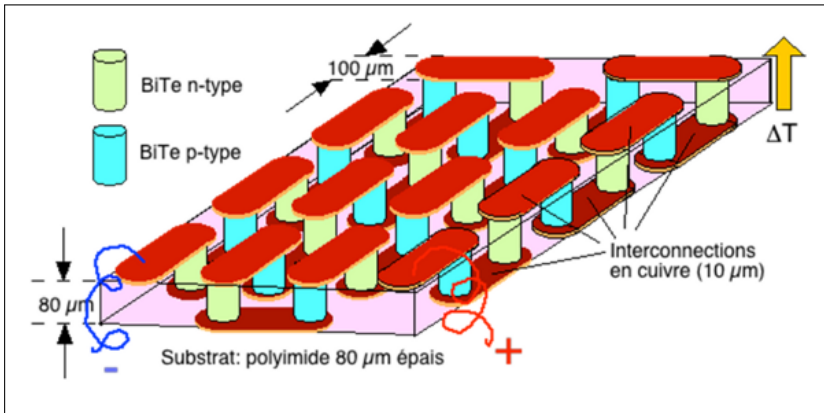
Konwersja oparta o ciecze jonowe



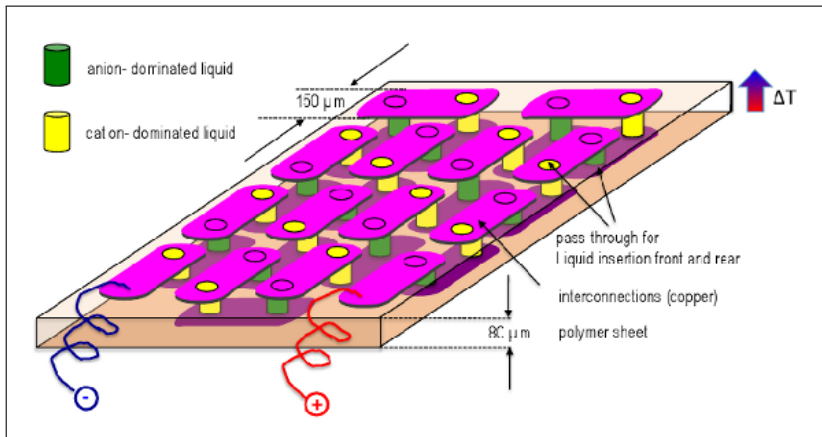
Konwersja oparta o ciecze jonowe



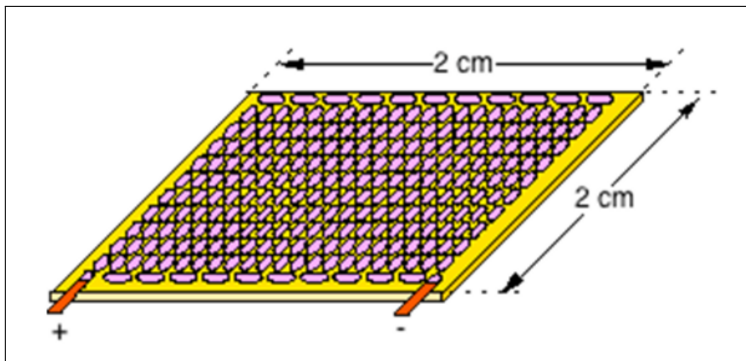
Konwersja oparta o półprzewodniki zbud. z ciał stałych



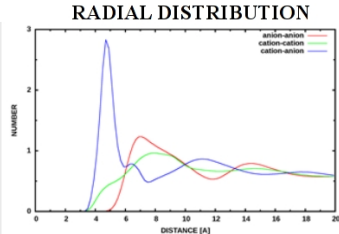
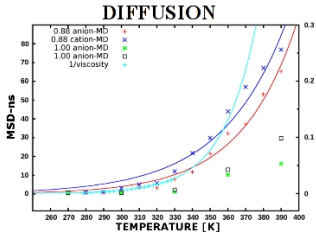
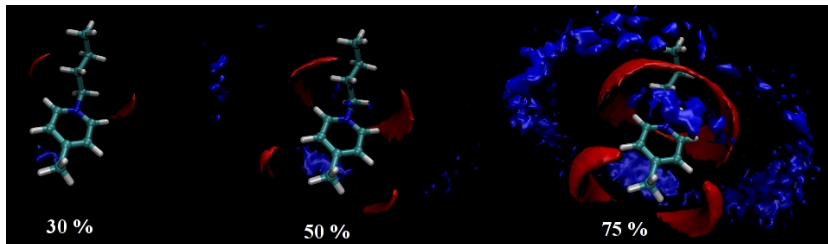
Konwersja oparta o ciecze jonowe



Konwersja oparta o ciecze jonowe

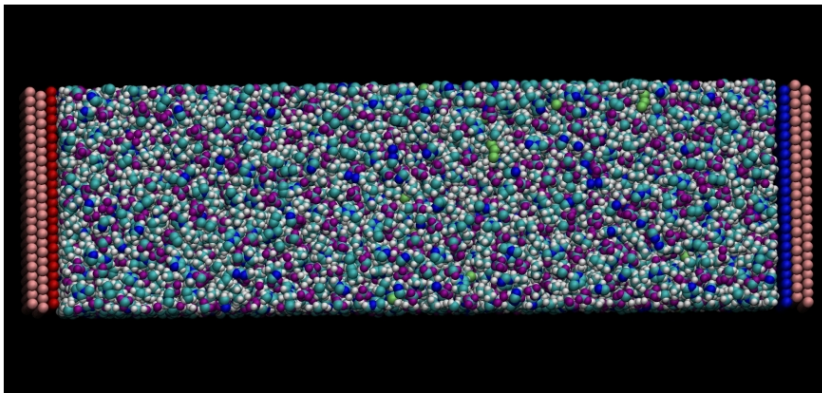


Dynamika Molekularna

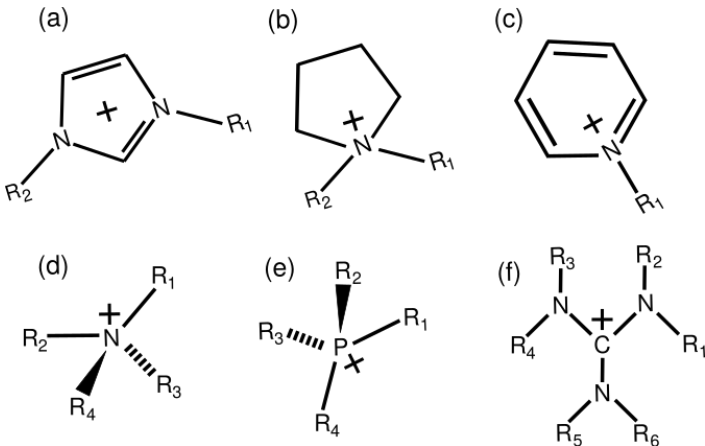


Obraz z dynamiki molekularnej.

Model of ionic liquid based thermoelectrochemical device with explicit electrodes



IL kationy, przykłady



(a) - imidazoliowy, (b) - pirolidyniowy, (c) - pirydyniowy, (d) - amonowy, (e) - fosfoniowy, (f) - guanidynowy.

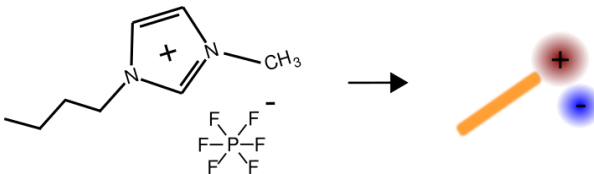
IL aniony, przykłady

Najczęściej jednoatomowe lub wieloatomowe układy nieorganiczne

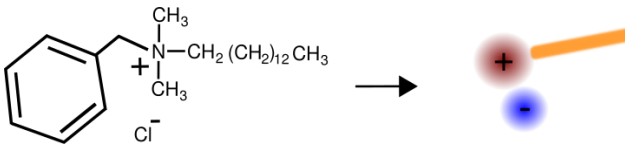
- pojedyncze atomy: Cl^- , Br^- ,
- aniony fluorkowe: BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-$,
- aniony niefluorkowe: alkilosiarczan, siarczan n-octylowy, docusate,
- chlorek acetylocholinyl, pochodne aminokwasów

Pierwsza grupa - względnie nieduże, czasami symetryczne. Inne grupy - większe, czasami duże, trwałe jako aniony.

ILs, przykłady



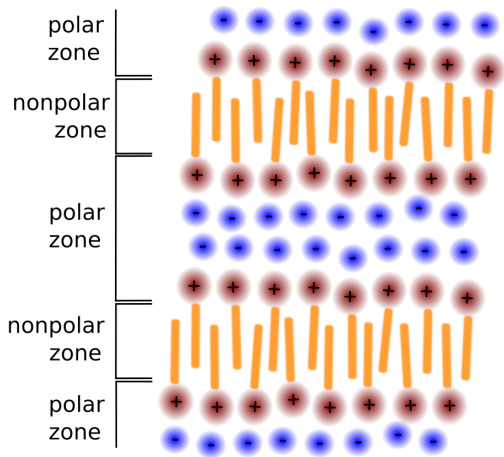
sześćciofluorofosforek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([BMIM]PF₆),
1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM]PF₆),



chlorek benzyldimetylotetradecyloamoniowy (ang.
Benzyldimethyltetradecylammonium chloride)

Jaki jest większy obrazek?

fragmentaryczne uporządkowanie cieczy.



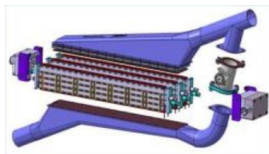
Projekt „MAGENTA”. Program UE Horyzont 2020.



ang. „MAGnetic nanoparticle based liquid ENergy materials for Thermoelectric device Applications”,
 pol. „Ciekłe materiały energetyczne oparte o magnetyczne nanocząstki do zastosowań w urządzeniach termo-elektrycznych”,

- numer umowy grantowej: 731976,
- koordynator główny: dr Nakamae Sawako, Francja, Paryż, Instytut CEA,
- koordynator ze strony polskiej: Maciej Bobrowski,
- partnerzy: 10 partnerów z 8 krajów Europy. Poza PG:
 - 1 Commissariat a L'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (Francja),
 - 2 Centre National de la Recherche Scientifique (Francja),
 - 3 Solvionic SA (Francja),
 - 4 National Center for Scientific Research „Demokritos,, (Grecja),
 - 5 Centro Ricerche FIAT Scpa (Włochy),
 - 6 Gemmate Technologies S.R.L. (Włochy),
 - 7 Consiglio Nazionale Delle Ricerche (Włochy),
 - 8 Haute Ecole Specialisee de Suisse Occidentale (Szwajcaria),
 - 9 C-Tech Innovation Limited (Wielka Brytania).
- okres realizacji: 01.01.2017 r. - 30.06.2021 r.,
- strona internetowa projektu: <https://www.magenta-h2020.eu/>
- dodatkowo projekt dofinansowujący - tzw. premia na Horyzoncie.

Cele w projekcie „MAGENTA”



Główne cele:

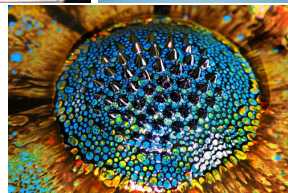
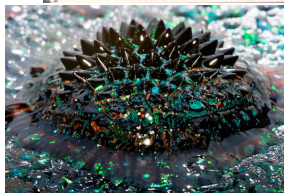
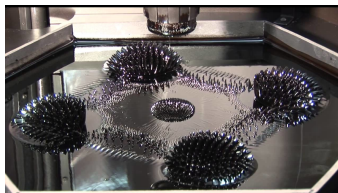
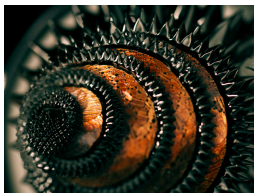
- Uzyskanie trwałej cieczy magnetycznej (i termo-elektrycznej) poprzez zawieszenie nanocząstek ferromagnetycznych w cieczach jonowych,
- zbudowanie prototypu konwertera termo-elektrycznego na poziomie laboratoryjnym i **przemysłowym** i scharakteryzowanie go pod względem jego wydajności/możliwości/ograniczeń,
- zbadanie/ustalenie podstawowych mechanizmów elektrochemicznych i ew. innych, rządzących w pojedynczych celkach termo-elektro-chemicznych.

Badany materiał:

ciecze jonowe, rozpuszczone w nich tzw. pary redoks oraz trwała zawiesina nanocząstek magnetycznych.

Ferrofluidy – ciecze magnetyczne.

Ferrofluid to w ciecz w temp. pokojowej paramagnetyczna, czyli magnesująca się pod wpływem zewn. pola magnetycznego zgodnie z kierunkiem linii sił tego pola (**paramagnetykami** są np. hemoglobina krwi, O_2 (gaz), NO (gaz), sól, siarczan srebra II).



Ferrofluid z nanocząstkami $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite): zawiesina stabilna i niestabilna w cieczach jonowych.

J. C. Riedl, M. A. Akhavan Kazemi, F. Cousin, E. Dubois, S. Fantini, S. Lošs, R. Perzynski, V. Peyre.

„Colloidal dispersions of oxide nanoparticles in ionic liquids: elucidating the key parameters”, 2, 4, Nanoscale, Advances. DOI: 10.1039/C9NA00564A.

No colloidal stability



Stable colloid (ferrofluid)

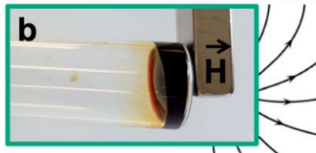


fig: Zawiesina stabilna (b) nanocząstek tlenku żelaza III w cieczy jonowej. W przypadku (a) widoczne „wychwytywanie” jedynie nanocząstek ferromagnetycznych przez stały magnes, podczas gdy rozpuszczalnik pływa na dnie naczynia.

- Hayyan, M.; Mjalli, F. S.; Hashim, M. A.; Inas M. AlNashef.; Mei, T. X. Investigating the electrochemical windows of ionic liquids. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013, 19, 106–112.

Rola $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n$. Tylko paramagnetyzm?

- 1 *Identifying Pseudocapacitance of Fe_2O_3 in Ionic Liquid and its Application in Asymmetric Supercapacitors*, Shixiong Sun, Junwei Lang, Rutao Wang, Lingbin Kong, Xiaocheng Li and Xinbin Yan. J. Mater. Chem. A, 2014,2, 14550–14556, DOI: 10.1039/C4TA02026J

„Here, we demonstrate that a pseudocapacitive behavior of Fe_2O_3 can occur in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIMBF_4) ionic liquid (IL), and it is closely related to the chemical state variation between Fe^{3+} and Fe^{2+} on the surface of Fe_2O_3 electrode during the charging/discharging process.”

- 2 *Fe_2O_3 Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications* M. Chirita and I. Grozescu Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara), Volume 54 (68), 1, 2009, 1–8

The results showed that the small hematite crystals possessed photocatalytic activity for the oxidation of sulfite (S(IV)), which readily depleted when the colloidal solutions containing 1 (mM) S(IV) , and 0.1 (mM) of the nano- Fe_2O_3 particles were illuminated with light, of 320 nm, in the presence of air. Kormann et al. also examined the suitability of Fe_2O_3 (3–20 nm) in size as photocatalysts. They also compared the photocatalytic activity of hematite to the activities of colloids and suspensions of ZnO and TiO_2 .

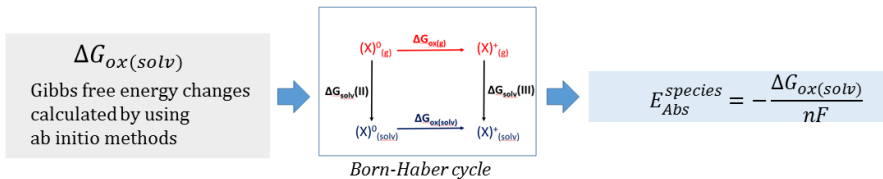
Przybliżenie elektrochemiczne (wciąż chemia kwantowa!).

Predicting redox potentials by using ab initio methods

$$E_{(SHE)}^{species} = E_{(Absolute)}^{species} - E_{(Absolute)}^{SHE}$$

$$E_{(Absolute)}^{SHE} = 4.44 \text{ V}$$

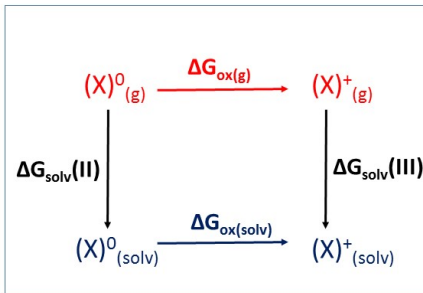
$$E_{(Absolute)}^{species} = E_{(SHE)}^{species} + 4.44 \text{ V}$$



The Born-Haber cycle for predicting redox potential in solution

Potencjały redoks.

The Born-Haber cycle for predicting redox potential in solution



$\Delta G_{\text{ox(g)}}$ - free energy change due to oxidation reaction
of $(X)^0$ to $(X)^+$ in the gas phase

$$\Delta G_{\text{solv}}(\text{II}) - \text{solvation free energy of } (\text{X})^0$$
 $\Delta G_{\text{solv}}(\text{III})$ – solvation free energy of $(\text{X})^+$

$\Delta G_{\text{ox(solv)}}$ - free energy change due to oxidation reaction
of $(X)^0$ to $(X)^+$ in the solvent

Accessible via ab initio calculations

Potencjały redoks.

Estimating redox potentials in nonaqueous solutions

The IUPAC suggests using the **ferricenium/ferrocene** Fc^+/Fc couple as internal reference for reporting electrode potentials in nonaqueous solutions.

$$E_{(SHE)}^X = E_{(Absolute)}^X - E_{(Absolute)}^{SHE} \quad \text{Aqueous solutions}$$

$\sim 4.44 \text{ V}$

$$E_{(Fc)}^X = E_{(Absolute)}^X - E_{(Absolute)}^{Fc} \quad \text{Nonaqueous solutions}$$

$\sim 4.99 \text{ V}$

Absolute potentials
accessible via
ab initio calculations

(for acetonitrile)
(SHE – standard hydrogen electrode)

Potencjały redoks.

Redox potentials in various solutions calculated using *ab initio* quantum chemistry methods

Gas phase equilibrium structures

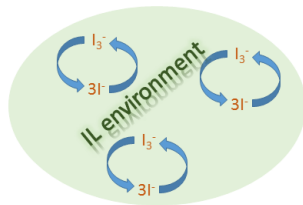
QCISD, MP2, B3LYP methods; aug-cc-pVDZ, 6-311++G** basis sets

Equilibrium structures in solution

PCM (Polarizable Continuum Model)/QCISD, MP2, B3LYP methods and aug-cc-pVDZ, 6-311++G** basis sets

Solvent effects

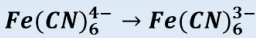
approximated via the polarized continuum solvation model (PCM) within a self-consistent reaction field treatment



Potencjały redoks.

Testing the performance of the model implemented

Reproducing the results for the well-known redox pairs



$$E_{Abs}^{theory} = 3.67 \text{ V} \quad \text{our model}$$

$$E_{Abs}^{experiment} = 4.08 \text{ V} \quad \text{experimental value (literature)}$$



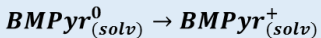
$$E_{Abs}^{theory} = 4.58 \text{ V} \quad \text{our model}$$

$$E_{Abs}^{experiment} = 4.98 \text{ V} \quad \text{experimental value (literature)}$$

Potencjały redoks.

Calculating the reduction potentials for the IL's cations: **BMPyr**

1-butyl-1-methylpyrrolidinium (BMPyr⁺)



$$\text{IL} = (\text{BMPyr}/\text{Tf}_2\text{N})$$

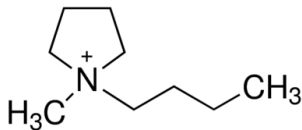
$$\epsilon = 14.7$$

$$E_{Abs}^0 = 1.065 \text{ V}$$

$$\text{IL} = (\text{BMPyr}/\text{N}(\text{CN})_2)$$

$$\epsilon = 18.0$$

$$E_{Abs}^0 = 1.042 \text{ V}$$



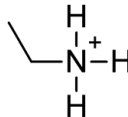
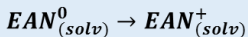
Observation:

the predicted reduction potentials are very small (~1 V)

Potencjały redoks.

Calculating the reduction potentials for the IL's cations: **EAN**

Ethylammonium (EAN⁺)



IL = (EAN/NO₃)

$\epsilon = 26.3$

$E^0_{Abs} = 1.530 \text{ V}$

IL = (EAN/HCOO)

$\epsilon = 31.5$

$E^0_{Abs} = 1.510 \text{ V}$

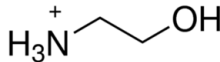
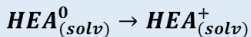
Observation:

the predicted reduction potentials are very small (~1.5 V)

Potencjały redoks.

Calculating the reduction potentials for the IL's cations: **HEA**

(2-hydroxyethyl)ammonium (HEA⁺)



IL = (HEA/OAc)

$\epsilon = 58.3$

$E^0_{Abs} = 1.555 \text{ V}$

IL = (HEA/Lactate)

$\epsilon = 85.6$

$E^0_{Abs} = 1.539 \text{ V}$

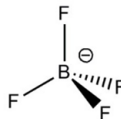
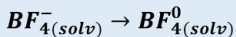
Observation:

the predicted reduction potentials are very small (~1.5 V)

Potencjały redoks.

Calculating the reduction potentials for the IL's anions: BF_4^-

Tetrafluoroborate (BF_4^-)



IL #1

$$\epsilon = 12.0$$

$$E_{Abs}^0 = 9.320 \text{ V}$$

IL #2

$$\epsilon = 85.6$$

$$E_{Abs}^0 = 9.500 \text{ V}$$

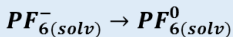
Observation:

the predicted reduction potentials are very large (~9.5 V)

Potencjały redoks.

Calculating the reduction potentials for the IL's anions: PF_6^-

Hexafluorophosphate (PF_6^-)



IL #1

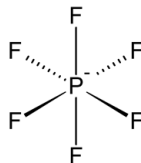
$\epsilon = 12.0$

$E_{Abs}^0 = 9.480 \text{ V}$

IL #2

$\epsilon = 85.6$

$E_{Abs}^0 = 9.640 \text{ V}$



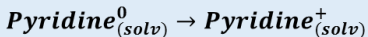
Observation:

the predicted reduction potentials are very large (~9.5 V)

Potencjały redoks.

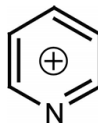
Calculating the reduction potentials for the non-IL's cations: **Pyridine⁺**

Pyridine (Pyridine⁺)



$$\epsilon = 78.0$$

$$E_{Abs}^0 = 7.460 \text{ V}$$



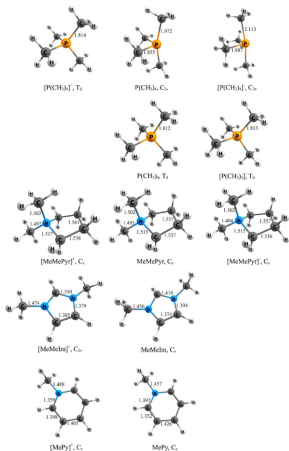
Observation:

the predicted reduction potential is **very large** (~7.5 V)

Potencjały redoks. Wnioski.

- 1 Obliczone metodami kwantowymi potencjały redoks wydają się być wiarygodne i porównywalne z danymi z eskperymentów.
- 2 Niektóre kationy cieczy jonowych mogą brać udział w procesach redoks, gdyż ich wyliczone bezwzględne potencjały redoks są dostatecznie niskie.
- 3 Aniony cieczy jonowych nie mogą brać udziału w procesach redoks, gdyż ich wyliczone potencjały redoks są bardzo wysokie.

Przybliżenie chemiczne – redukcja kationów

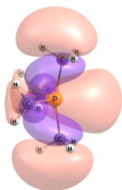


Metody:

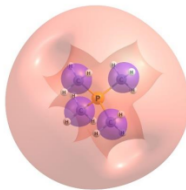
Møller-Plesset (MP2) z bazą funkcji aug-cc-pVDZ uzupełnioną funkcjami dyfuzyjnymi 3s3p CCSD(T).

fig: The equilibrium structures of the cationic ($[\text{P}(\text{CH}_3)_4]_2^+$, $[\text{MeMePyr}]^+$, $[\text{MeMelm}]^+$, and $[\text{MePy}]^+$), neutral ($\text{P}(\text{CH}_3)_4$, MeMePyr , MeMelm , and MePy), and anionic ($[\text{P}(\text{CH}_3)_4]_2^-$ and $[\text{MeMePyr}]^-$) systems. Selected bond lengths are provided in Å.

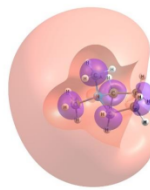
Przybliżenie chemiczne – redukcja kationów



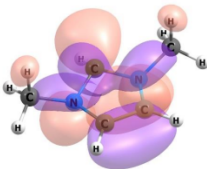
$\text{P}(\text{CH}_3)_4$, C_{2v}



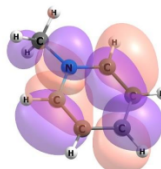
$\text{P}(\text{CH}_3)_4$, T_d



MeMePyr, C_s



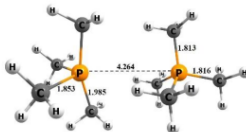
MeMeIm, C_s



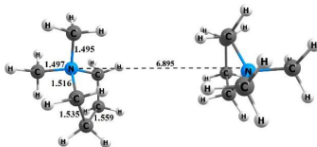
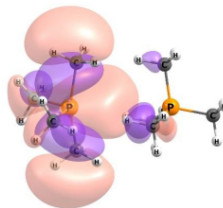
MePy, C_s

fig: Singly occupied molecular orbitals (SOMOs) of the neutral $\text{P}(\text{CH}_3)_4$, MeMePyr, MeMeIm, and MePy molecules (the HOMO orbitals of the corresponding electronically stable $[\text{P}(\text{CH}_3)_4]^-$ and $[\text{MeMePyr}]^-$ anions are qualitatively identical).

Wymiana elektronu pomiędzy kationem i zredukowanym „kationem”.

 $[(\text{P}(\text{CH}_3)_4)_2]^+, \text{C}_1$

BE=12.2, VIP=8.649

 $[(\text{MeMePyr})_2]^+, \text{C}_2$

BE=19.9, VIP=5.567

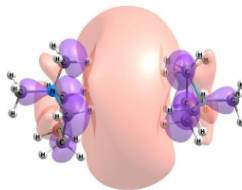


fig: The most stable structures of the $[\text{P}(\text{CH}_3)_4]_2^+$ and $[(\text{MeMePyr})_2]^+$, cationic dimers and their corresponding singly occupied molecular orbitals. Selected bond lengths and intermolecular distances are provided in Å, the binding energies (BE) in kcal/mol, vertical ionization potentials (VIP) in eV.

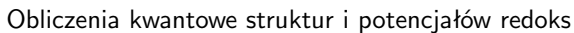
Przybliżenie chemiczne – redukcja kationów

Wnioski

- Przyłączenie elektronu do kationów: $\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$, MeMePyr^+ , MeMelm^+ and MePy^+ , prowadzi do stabilnych rodników, których potencjał jonizacji (adiabatyczny) mieści się w granicach 2.790–4.732 eV (1 eV = 23.060 kcal/mol). Niesparowany (rodnikowy) elektron znajduje się w przypadku MeMePyr na orbitalu o charakterze Rydbergowskim, zaś w przypadku MeMelm, MePy na typowym orbitalu π^* . W przypadku $\text{P}(\text{CH}_3)_4$ orbital rodnikowy ma charakter mieszany, Rydbergowsko-walencyjny.
- Przyłączenie jeszcze kolejnego elektronu do rodników, czyli do już zredukowanych jednym elektronem kationów prowadzi do stabilnych anionów $\text{P}(\text{CH}_3)_4^-$ oraz $[\text{MeMePyr}]^-$. Dwa pozostałe przypadki wzięte pod uwagę, nie są stabilne po przyłączeniu drugiego elektronu.

Przybliżenie chemiczne – redukcja kationów

Iwona Anusiewicz, Sylwia Freza, Maciej Bobrowski, Piotr Skurski,
J. Chem. Phys. 154, 104302 (2021);
<https://doi.org/10.1063/5.0043805>



rhombic, MCP basis set

fig: $S=0$

fig: $S=1$

fig: $S=2$

fig: $S=3$

fig: $S=4$

fig: $S=5$

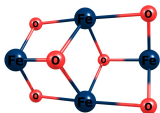
**T1**

fig: S=0

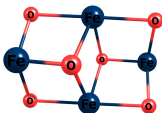


fig: S=1

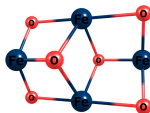


fig: S=2

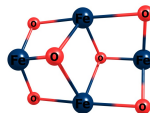


fig: S=3





T6. ECP basis set.

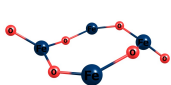


fig: S=0

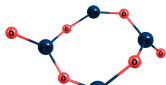


fig: S=1

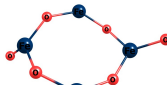


fig: S=2

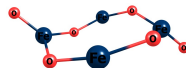


fig: S=3

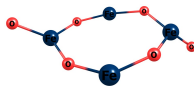


fig: S=4

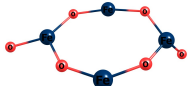


fig: S=5

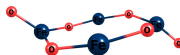


fig: S=6

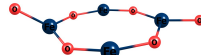


fig: S=7

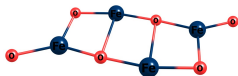


fig: S=8

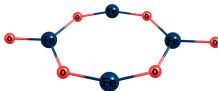


fig: S=9

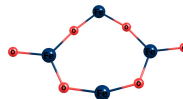


fig: S=10



T6. MCP basis set.



fig: $S=0$

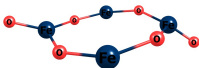


fig: $S=1$

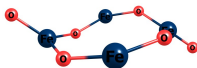


fig: $S=2$

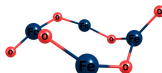


fig: $S=3$

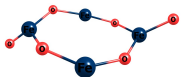


fig: $S=4$

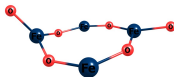


fig: $S=5$

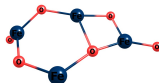


fig: $S=6$

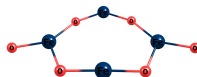


fig: $S=7$

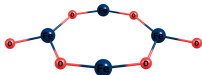


fig: $S=8$



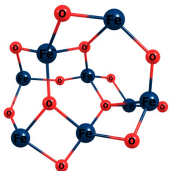


fig: S=0

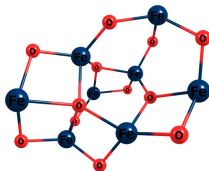


fig: S=1

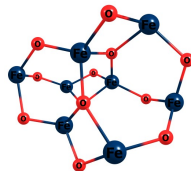


fig: S=2

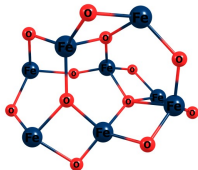


fig: S=3

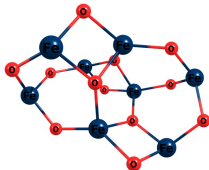


fig: S=4

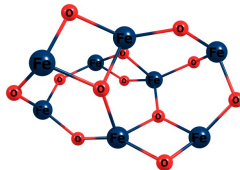


fig: S=5

$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_4$

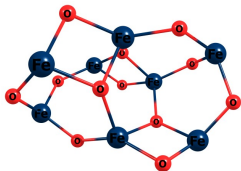


fig: S=6

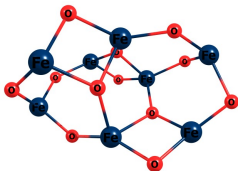


fig: S=7

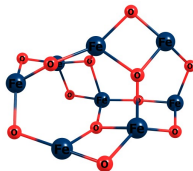


fig: S=8

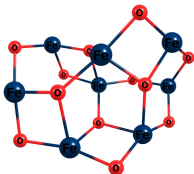


fig: S=9

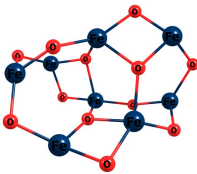


fig: S=10



$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10}$ It's 1-nanometer size

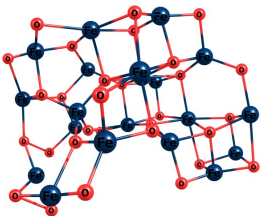


fig: S=0

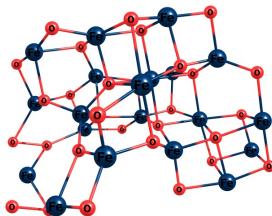


fig: S=1

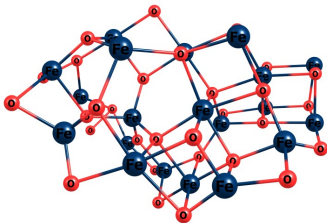


fig: S=2

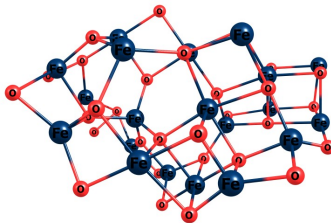


fig: S=3

$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10}$ It's 1-nanometer size

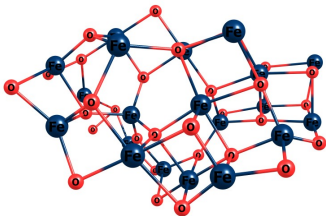


fig: S=4

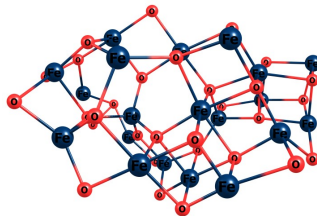


fig: S=5

$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_1$. Energia dla różnych spinów.

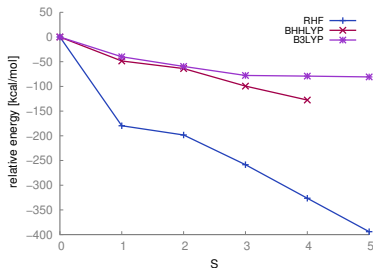


fig: Spin/energia. Baza funkcji MCP (Model core potential).

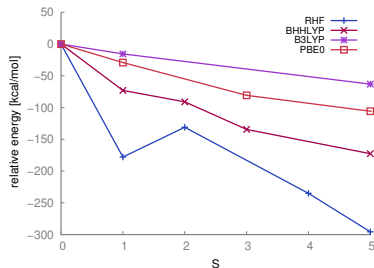


fig: Spin/Energia. Baza funkcji ACCT (all electron).

Potencjały redoks, porównanie.

	E^0_{abs} [V]	E^0_{SHE} [V]	ϵ [F·m ⁻¹]
IL aniony	9.32 – 9.64	+4.88 – +5.20	12 – 85
pary redoks	2.84 – 5.47	-1.60 – +1.03	12 – 35
IL kationy	1.04 – 3.129	-3.40 – -2.34	12 – 85
(Fe ₂ O ₃) _n	5.14 – 6.94	+0.70 – +2.50	12
(Fe ₂ O ₃) _n + [MA][BF ₄] or [MMIM][BF ₄]	4.56 – 6.98	+0.12 – 2.54	12
(Co ₂ O ₃) _n	6.37 – 7.14	+1.93 – +2.70	12

Tabela: Z eksperymentów: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $E^0 = +0.77$ V, $\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$, $E^0 = +1.92$ V

1 nm (Fe_2O_3)_n + IL + jony kwasu octowego.

Klasyczna dynamika molekularna.
Ładunki pomniejszone (przeskalowane)
przez wsp. 0.77 aby oddać eksperymentalną
wartość przewodnictwa jonowego.

Po dodaniu surfaktantu (soli kwasu cytrynowego (aniony są surfaktantem))
bardzo mocno spada dyfuzja.

Publikacja:

A. Sieradzan, C. Czaplewski, A. Bielicka-Giełdoń,

M. Bobrowski, A. Giełdoń, Theoretical investigation

of the structural insights of the interactions

of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle with (EMIM TFSI)

ionic liquid, J. Mol. Liq. 340 (2021) 117198,

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117198>,

IF=6.165

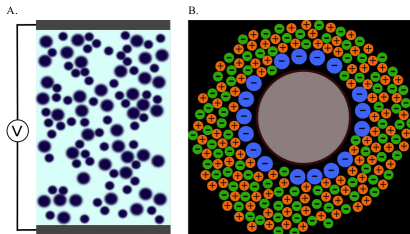


fig: Celka elektrochemiczna (A). Nanocząstka (B, szary kolor) pokryta anionami surfaktantu (powstaje micella).

