

На правах рукописи

УДК 533.9

Кисленко Сергей Александрович

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ В СИЛЬНОНЕИДЕАЛЬНОЙ  
ИОННОЙ ЖИДКОСТИ [BMIM][PF<sub>6</sub>]

Специальность 01.04.08 – Физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Объединенном институте высоких температур РАН, на кафедре физики высокотемпературных процессов Московского физико-технического института (национального исследовательского университета).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
Амиров Равиль Хабибулович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
Майоров Сергей Алексеевич

кандидат физико-математических наук,  
доцент, Морозов Игорь Владимирович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук  
Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2010 г. в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 002.110.02 при Объединенном институте высоких температур РАН по адресу:  
125412, Москва, ул. Ижорская, 13/2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Объединенного института высоких температур РАН.

Отзывы на автореферат просьба присылать по адресу:  
125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2, ОИВТ РАН

Автореферат разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2010 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 002.110.02  
доктор физико-математических наук

 А.Л. Хомкин

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена теоретическому исследованию двойного электрического слоя в сильнонеидеальной ионной жидкости (ИЖ) гексафторфосфат 1-булит-3-метилимидазолия [BMIM][PF<sub>6</sub>] на поверхности графита методом классической молекулярной динамики (МД).

**Актуальность работы** обусловлена перспективами использования ионных жидкостей в электрохимических суперконденсаторах, топливных элементах, солнечных элементах (ячейках Гретцеля), при электроосаждении металлов и гетерогенном катализе. Без построения адекватной теории двойного слоя в ионных жидкостях невозможно описать кинетику гетерогенных процессов в перечисленных приложениях.

Сложность построения теории двойного слоя обусловлена высокой степенью неидеальности ионных жидкостей ( $\Gamma \sim 100$ ) и большой концентрацией зарядов ( $n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), требующей учета короткодействующего взаимодействия ионов. Дополнительной трудностью является необходимость учета реального строения молекулярных ионов, отличающихся ассиметричной структурой и неравномерным внутримолекулярным распределением заряда.

**Цель работы** – *полноатомное* молекулярно-динамическое моделирование двойного слоя в сильнонеидеальной ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] вблизи базисной плоскости кристалла графита.

Решались следующие задачи:

1. Разработка и тестирование силового поля для МД моделирования ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>].
2. Исследование структуры ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] вблизи нейтральной поверхности графита.
3. Исследование динамики ионов в приэлектродной области. Расчет локальных коэффициентов диффузии и характерных времен нахождения ионов в поверхностных слоях.
4. Исследование структуры двойного слоя в ИЖ [BMIM][PF<sub>6</sub>] вблизи заряженной поверхности графита с варьируемой плотностью заряда.
5. Исследование влияния температуры на структуру ИЖ вблизи поверхности, емкость двойного слоя и динамику ионов в приэлектродной области.

### **Научная новизна.**

1. Показано, что вблизи нейтральной поверхности графита структура ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] отличается от структуры в объеме, и представляет собой квазикристаллическую фазу протяженностью ~1.5 нм, характеризующуюся малой подвижностью ионов, их пространственной и ориентационной упорядоченностью. Наблюдаются параллельные слои повышенной плотности, состоящие из скопления электростатически связанных анионов [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> и положительно заряженных имидазольных колец.
2. Обнаружено, что адсорбированные на поверхности ионы образуют двухмерные молекулярные кластеры. Наблюдаются два типа кластеров. В первом типе анионы [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> самоорганизуются в виде фрагментов треугольной решетки, содержащей порядка 5÷10 ионов, при этом подсистема катионов [BMIM]<sup>+</sup> разупорядочена. Во втором типе кластеров присутствуют оба типа ионов, совместно образующих фрагмент гексагональной решетки.
3. Рассчитаны зависимости локальных коэффициентов диффузии ионов [BMIM]<sup>+</sup> и [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> от расстояния до поверхности. Показано, что коэффициент диффузии ионов коррелирует с их локальной концентрацией и не коррелирует с локальной массовой плотностью среды.
4. Получены распределения заряда, электрического потенциала и концентраций ионов в ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] вблизи заряженной поверхности графита с варьируемой плотностью заряда в диапазоне  $-1.7 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2 \leq \sigma \leq +1.7 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ .

**Научная и практическая ценность.** Результаты МД моделирования расширяют существующие представления о строении двойного слоя в ионных жидкостях, и могут быть использованы для создания полной теории и интерпретации экспериментальных данных. В прикладном отношении результаты работы могут использоваться для улучшения технических характеристик и оптимизации гетерогенных процессов в суперконденсаторах, топливных элементах, солнечных элементах (ячейках Гретцеля), при электроосаждении и гетерогенном катализе.

### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Модификация силового поля AMBER для МД моделирования ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] (заряды атомов молекулярных ионов, приближение твердого тела и октаэдрическая симметрия аниона [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, длина связи P-F).
2. Строение двойного слоя в ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] вблизи базисной плоскости кристалла графита с варьируемой поверхностной плотностью заряда ( $-1.7 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2 \leq \sigma \leq +1.7 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ ): распределения концентраций ионов, электрического потенциала, ориентационных параметров порядка.
3. Двухмерные корреляционные функции и контурные карты поверхностной плотности адсорбированных ионов. Симметрия двухмерных молекулярных кластеров на поверхности графита.
4. Зависимости локальных коэффициентов диффузии и потенциала средней силы для катионов и анионов от расстояния до поверхности. Характерные времена нахождения ионов в поверхностных слоях.

**Апробация.** Результаты диссертации докладывались на всероссийских и международных конференциях:

- 3rd Congress on Ionic Liquids (Australia, Cairns, 2009)
- XX Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2008)
- Конференция «Результаты фундаментальные исследования в области энергетики и их практическое значение-2008» (Москва, 2008)
- VII Voevodsky conference «Physics and chemistry of elementary chemical processes» (Chernogolovka, 2007)
- XXII международная конференция «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество» (Эльбрус, 2007)

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 2 статьи в сборниках трудов конференция, 7 тезисов конференций. Все основные результаты, представленные в диссертации, отражены в публикациях автора.

**Структура и объем.** Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит 92 страницы, включает 5 таблиц, 33 рисунка и 150 наименований цитируемой литературы.

## 2. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проводимого исследования, сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы. Изложена структура диссертации.

**В главе I** приводится краткий обзор литературы по имеющимся теориям двойного слоя. Показываются основные проблемы, возникающие при переходе от разбавленных электролитов (идеальной плазмы) к концентрированным системам (плотной неидеальной плазме). Описываются свойства ионных жидкостей и их основные приложения. Рассматриваются методы атомистического моделирования применительно к исследованию двойного слоя в водных растворах электролитов и ионных жидкостях. Дается обзор экспериментальных методов исследований двойного слоя в ионных жидкостях.

**В главе II** представлены методы и подходы, применяемые в настоящей работе для изучения структуры двойного слоя в ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>].

В §2.1 формулируется основная идея метода МД. Вводится понятие силового поля. Предлагается модификация силового поля AMBER для МД моделирования ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>]. Параметры потенциалов взаимодействия, описывающие колебания химических связей, колебания валентных углов и торсионное вращение вокруг связей в катионе [BMIM]<sup>+</sup>, а также коэффициенты Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия, взяты из силового поля AMBER без изменений. Анион [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> моделировался в приближении твердого тела с длиной связи P-F равной 1.56 Å (Кембриджская база данных). Частичные заряды атомов молекулярных ионов [BMIM]<sup>+</sup> и [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> рассчитывались с помощью неэмпирического квантово-химического метода Хартри-Фока (базисный набор 6-31G(d)).

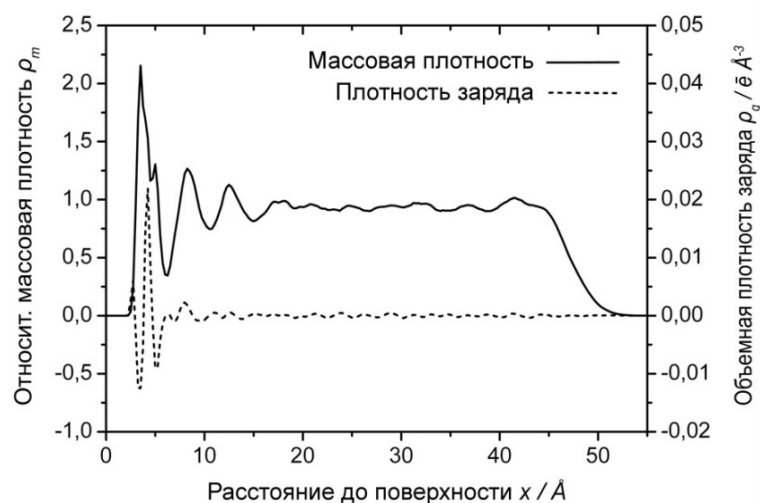
В §2.2 проводится тестирование. Показано, что предложенное силовое поле воспроизводит экспериментальные свойства ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>]: плотность, энтальпию парообразования, коэффициенты самодиффузии ионов.

В §2.3 дается описание расчетных конфигураций, алгоритмов и параметров расчетов. Указываются аппаратные и программные ресурсы, использовавшиеся для решения поставленных в диссертации задач.

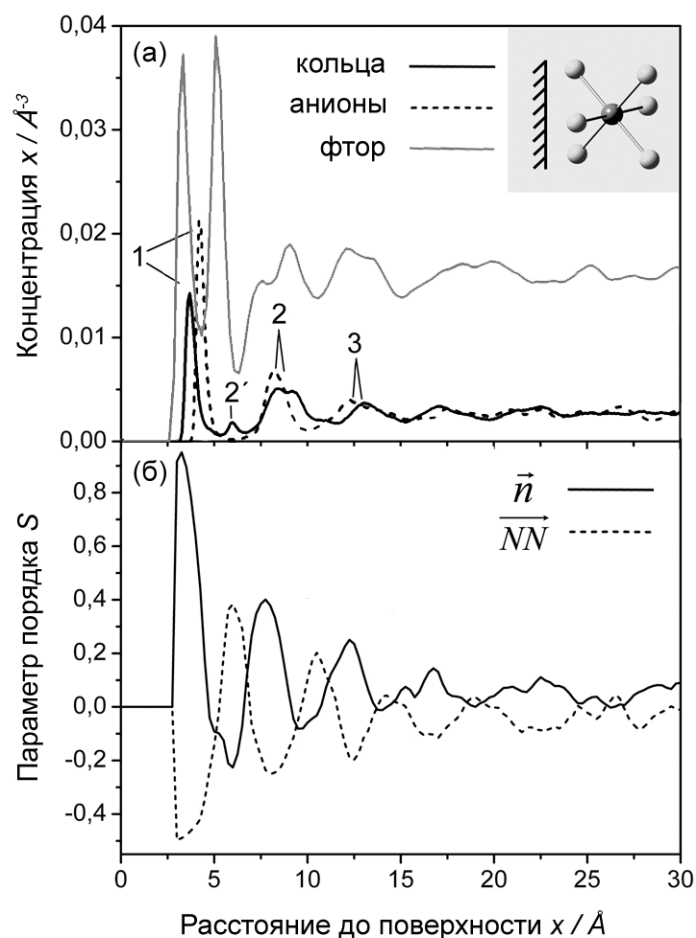
**В главе III** исследованы структурные характеристики ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] вблизи нейтральной поверхности графита – частный случай строения двойного слоя при  $\sigma \rightarrow 0$ , где  $\sigma$  – поверхностная плотность заряда. Это исследование имеет отдельный научный и прикладной интерес, например, для задач гетерогенного катализа в ионных жидкостях на поверхности пористого углеродного материала, где поверхность не несет избыточный заряд.

В §3.1 представлены распределения относительной массовой плотности (рис. 1), объемной плотности заряда (рис. 1) и концентраций ионов (рис. 2а) вблизи нейтральной поверхности графита. Эти данные позволили сделать вывод, что ионная жидкость вблизи базисной плоскости графита находится в упорядоченном состоянии. Протяженность упорядоченной области составляет  $\sim 1.5$  нм. Структура ИЖ вблизи поверхности представляет собой систему параллельных слоев повышенной плотности, состоящих из скопления электростатически связанных анионов и имидазольных колец. Данное явление находит экспериментальное подтверждение. Распределения массовой плотности на рис. 1 и концентраций ионов на рис. 2а хорошо согласуются с результатами, полученными другими авторами в более поздних работах по МД моделированию межфазной границы [BMIM][PF<sub>6</sub>]/графит.

В результате обобщения данных, полученных в диссертации, а также в экспериментальных и расчетных работах других авторов, сделан вывод, что явление образования слоистой структуры в приэлектродной области – есть общее свойство ионных жидкостей.



**Рис. 1.** Зависимости относительной массовой плотности  $\rho_m$  и объемной плотности заряда  $\rho_q$  от расстояния до графитовой поверхности при  $T = 300$  К.



**Рис. 2.** Распределения концентраций центров масс имидазольных колец и анионов (а). Графики зависимостей ориентационных параметров порядка  $S_{\vec{n}}$  и  $S_{\vec{NN}}$  от расстояния до поверхности (б). На рис. (а) цифрами 1, 2 и 3 обозначены соответственно первый, второй и третий концентрационные максимумы колец и анионов; локальный концентрационный пик в распределении колец в области  $x = 6 \text{\AA}$ , обозначен цифрой 2'.

§3.2 посвящен анализу ориентационной упорядоченности ионов вблизи поверхности графита.

Для анализа ориентационного распределения катионов исследовалось поведение параметра порядка  $S$ , в зависимости от расстояния до поверхности (рис. 2б):

$$S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right\rangle$$

где  $\theta$  – угол между нормалью к поверхности и векторами  $\vec{n}$  и  $\vec{NN}$ ,  $\vec{n}$  – нормаль к плоскости имидазольного кольца,  $\vec{NN}$  – вектор, соединяющий два атома азота в катионе  $[\text{BMIM}]^+$ . Из рис. 2б следует, что протяженность



области, в которой наблюдается ориентационная упорядоченность ( $S$  отличен от нуля), соответствует протяженности пространственной неоднородности в ионной жидкости вблизи поверхности. Наиболее вероятная ориентация катиона зависит от расстояния до поверхности. Степень упорядоченности падает по мере удаления от поверхности. Для имидазольных колец, расположенных в первом концентрационном максимуме в области  $x = 3.5 \text{ \AA}$ ,  $S_n \sim 0.9$ ,  $S_{NN} \sim -0.45$ . Следовательно, кольца адсорбированных на поверхности катионов ориентированы параллельно поверхности.

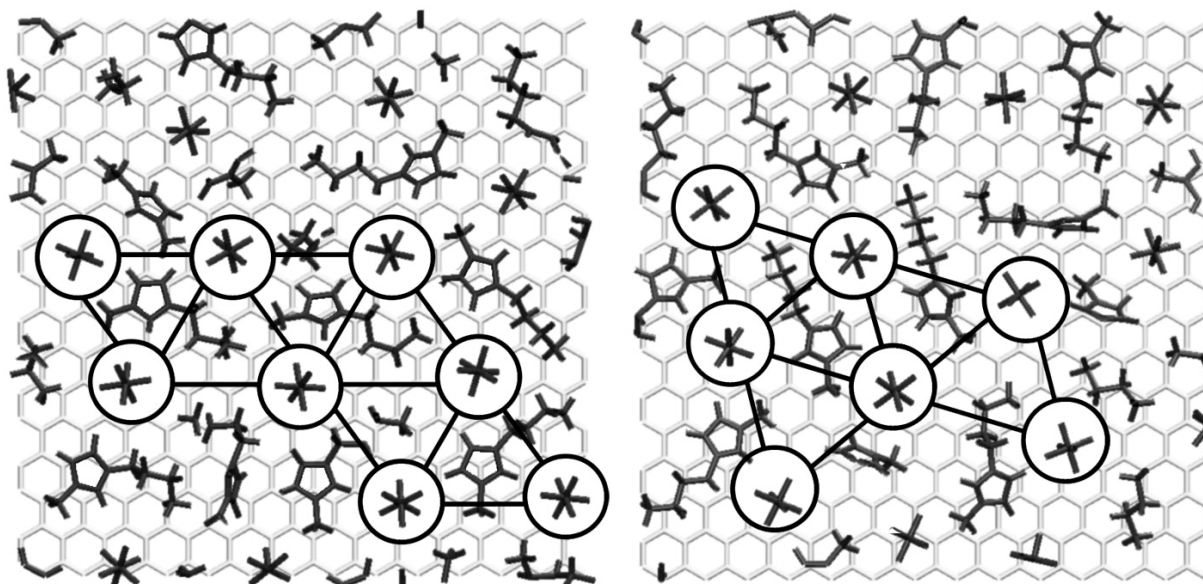
Из рис. 2а также следует, что центр симметрии (атом фосфора P) адсорбированных анионов расположен на расстоянии  $\sim 4.1 \text{ \AA}$  от поверхности. В распределении атомов фтора F вблизи поверхности обнаруживаются два концентрационных максимума примерно равной амплитуды в положениях  $x = 3.2 \text{ \AA}$  и  $x = 5 \text{ \AA}$ . Такая картина соответствует наиболее вероятной ориентации адсорбированных аниона  $[\text{PF}_6]^-$ , при которой тройки атомов фтора образуют две плоскости, параллельные графитовой поверхности (см. вставку на рис. 2а).

Установленные ориентации адсорбированных ионов совпадают с ориентациями, полученными другими авторами в более поздних работах по МД моделированию межфазной границы  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]/\text{графит}$ .

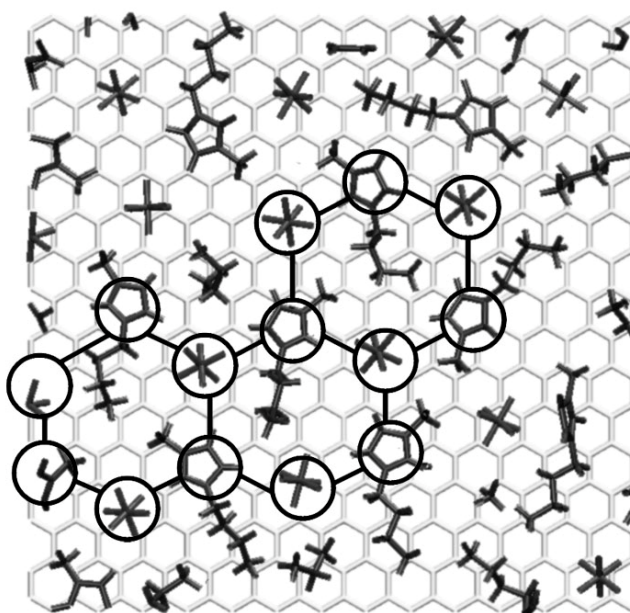
В §3.3 исследуется двухмерная упорядоченность адсорбированных на поверхности ионов. Представлены контурные карты поверхностной плотности адсорбированных ионов, двухмерные радиальные функции распределения для имидазольных колец и анионов, а также визуализации мгновенных распределений ионов на поверхности, полученные при МД моделировании.

Обнаружено, что адсорбированные на поверхности ионы образуют двухмерные молекулярные кластеры. Наблюдаются два типа кластеров. В первом типе анионы самоорганизуются в виде фрагментов треугольной решетки, содержащей порядка  $5 \div 10$  ионов, при этом подсистема катионов разупорядочена (рис. 3). Во втором типе кластеров присутствуют оба типа ионов, совместно образующих фрагмент гексагональной решетки (рис. 4).

Возможность образования регулярного молекулярного монослоя в ионных жидкостях на поверхности металлов экспериментально подтверждается в ряде работ.



**Рис. 3.** Визуализация наблюдаемых молекулярных кластеров, образованных подсистемой анионов. Анионы, составляющие фрагменты треугольных решеток, выделены окружностями и соединены линиями.



**Рис. 4.** Визуализация молекулярного кластера, в состав которого входят катионы и анионы. Ионы, составляющие фрагмент гексагональной решетки, выделены окружностями и соединены линиями.

В §3.4 исследовано влияние температуры на распределения ионов вблизи поверхности графита. Рассмотрено три температурных режима  $T=300$  К, 350 К и 400К. Для анионов с увеличением температуры наблюдается уменьшение величины первого и второго концентрационных максимумов (обозначения см. на рис. 2). Для катионов обнаруживается anomальное

поведение, при котором с ростом температуры концентрационный максимум 2 увеличивается, а локальный максимум 2' уменьшается.

Для исследования взаимодействия ионов с поверхностью в §3.4 были рассчитаны профили свободной энергии (потенциал средней силы) для  $[\text{BMIM}]^+$  и  $[\text{PF}_6]^-$ . Изменение свободной энергии  $\Delta\Psi(x)$  относительно удаленной точки  $x_0$  в ИЖ рассчитывалось путем интегрирования средней силы  $\langle f(x) \rangle$ , действующей на молекулу:

$$\Delta\Psi(x) = - \int_{x_0}^x \langle f(x) \rangle dx$$

Профили свободной энергии позволили установить, что процесс адсорбции/десорбции является многобарьерным, т.к. иону необходимо преодолеть несколько энергетических барьеров при приближении (отдалении) к (от) поверхности.

**Глава IV** посвящена исследованию взаимосвязи между динамикой ионов и их положением внутри упорядоченной приповерхностной зоне. В прикладном отношении полученные динамические характеристики могут использоваться для оценки влияния поверхностной структуры ИЖ на скорость транспортировки веществ к/от поверхности в гетерогенных системах, где происходит перенос вещества в результате химических или электрохимических реакций.

В §4.1 для исследования влияния структуры ИЖ вблизи поверхности на динамику ионов были рассчитаны локальные коэффициенты самодиффузии  $D_x$  вдоль оси  $x$  для  $[\text{BMIM}]^+$  и  $[\text{PF}_6]^-$  как функции расстояния до стенки. На рис. 5б показаны рассчитанные функции  $D_x(x)$  при  $T = 400$  К. Зависимости локальных коэффициентов самодиффузии вблизи поверхности носят осциллирующий характер. По мере удаления от поверхности  $D_x$  принимает постоянное значение. Коэффициент диффузии катионов (анионов) определяется их локальной концентрацией и не коррелирует с локальной массовой плотностью среды: максимумы  $D_x$  совпадают с минимумами концентраций соответствующих ионов и наоборот (рис 5).

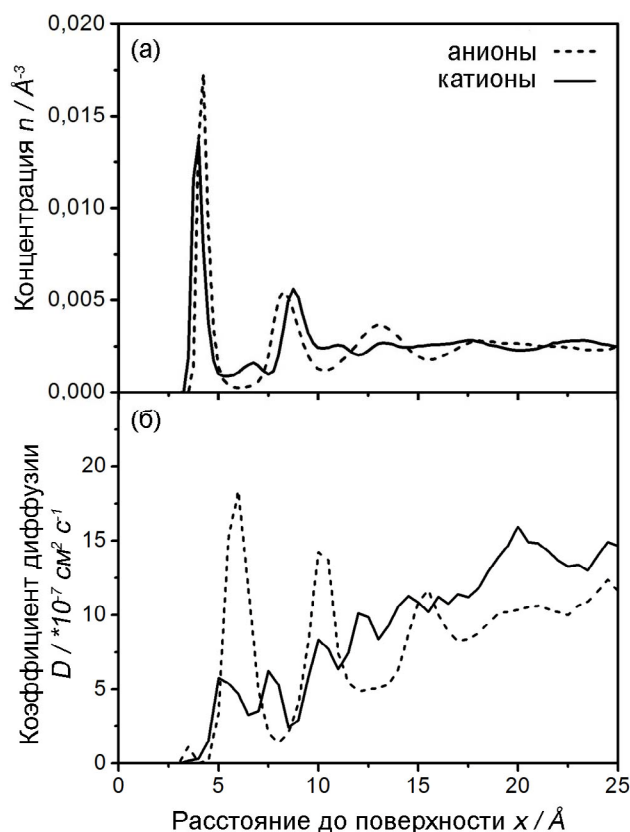
В §4.2 изучено влияние температуры на локальный коэффициент диффузии. В целом при увеличении температуры с 300 К до 400 К не

наблюдается качественных изменений зависимости  $D_x(x)$ ; характерные значения  $D_x$  увеличиваются при этом на порядок.

В качестве дополнительной характеристики динамики ионов вблизи поверхности в §4.2 рассчитывались характерные времена  $\tau$  их нахождения в первом и втором концентрационных слоях. Для этого вычислялась временная автокорреляционная функция:

$$P(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \theta_i(0) \theta_i(t) \right\rangle$$

где  $\theta_i(t) = 1$ , если  $i$ -ый ион находится в первом (втором) концентрационном слое в момент времени  $t$ , в противном случае  $\theta_i(t) = 0$ ;  $N$  – среднее число ионов в первом (втором) концентрационном слое. Характерные времена  $\tau$  рассчитывались путем аппроксимации автокорреляционной функции экспоненциальным законом  $P(t) = \exp(-t/\tau)$ . Результаты расчетов при разных температурах представлены в таблице 1.



**Рис. 5.** (а) – Распределения концентраций центров масс ионов вблизи поверхности при  $T = 400\text{K}$ . (б) – Зависимости локальных коэффициентов диффузии ионов от расстояния до поверхности.

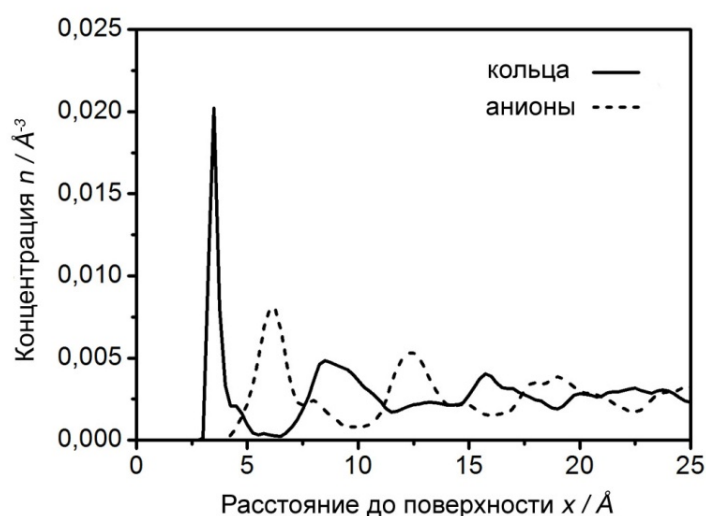
**Таблица 1.** Характерные времена нахождения катионов и анионов в первом и втором слоях.

Характерное время $\tau$ / нс	T = 300 K		T = 350 K		T = 400 K	
	катион	анион	катион	анион	катион	анион
Первый слой	-	-	-	-	$6.9 \pm 0.7$	$19 \pm 6$
Второй слой	$5.5 \pm 0.6$	$20 \pm 8$	$3.7 \pm 0.4$	$9.0 \pm 1.4$	$1.5 \pm 0.1$	$2.4 \pm 0.2$

Таблица 1 показывает, что при всех температурах  $\tau_{cation} < \tau_{anion}$  для одного и того же слоя. Характерные времена для ионов в первом слое, больше соответствующих времен для ионов во втором слое. Увеличение температуры приводит к уменьшению характерных времен нахождения в поверхностных слоях.

**Глава V** посвящена исследованию строения двойного слоя в ионной жидкости вблизи поверхности графита с варьируемой поверхностной плотностью заряда  $\sigma$ .

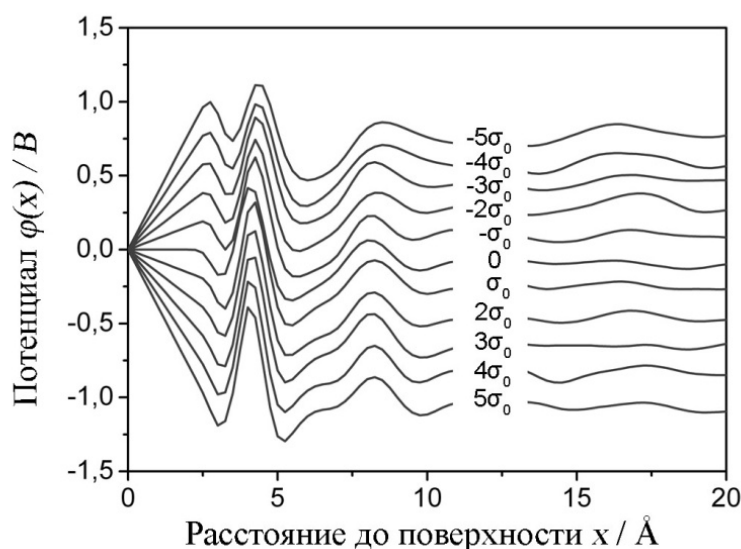
В §5.1 анализируются изменения, происходящие в распределениях ионов и их ориентациях под действием поверхностного заряда. Показано, что при плотности поверхностного заряда  $\sigma \sim -10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> происходит сегрегация катионов и анионов вблизи поверхности (рис. 6): наблюдаются чередующиеся слои катионов и анионов. Эффект подтверждается экспериментально. Образование чередующихся слоев катионов и анионов в ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] вблизи отрицательно заряженной поверхности повторно был подтвержден методом МД в более поздней работе других авторов.



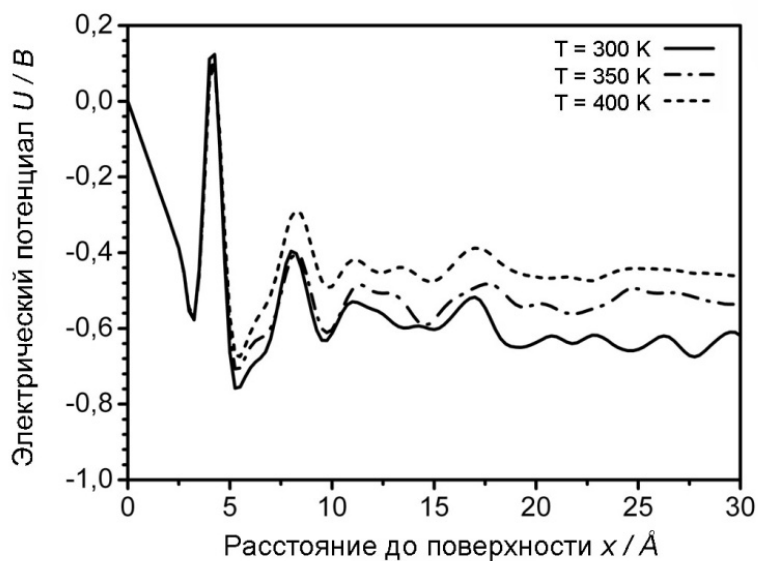
**Рис. 6.** Распределения концентраций центров масс анионов и имидазольных колец вблизи отрицательно заряженной поверхности при T=300 K.  $\sigma = -8.2$  мКл/см<sup>2</sup>.

В §5.2 представлены графики зависимостей электрического потенциала от расстояния до поверхности  $\varphi(x)$  при разных  $\sigma$  (рис. 7). Из рис. 7 видно, что потенциал является немонотонной функцией расстояния, а экранирование происходит на расстоянии порядка двух молекулярных размеров. Особенность экранирования заключается в несимметричности функции  $\varphi(x)$  по отношению к полярности заряда поверхности при равных по модулю плотностях заряда, что объясняется различием размеров и атомного строения катионов и анионов, а также их различным Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием с поверхностью. Кроме того, при  $\sigma = 0$  разность потенциалов между поверхностью и удаленной точкой (потенциал нулевого заряда) отлична от нуля и составляет  $U_0 = 0.1$  В, а функция  $\varphi(x)$  имеет сложное осциллирующее поведение. Это объясняется образованием квазикристаллической фазы в ионной жидкости вблизи нейтральной поверхности, характеризующейся малой подвижностью ионов и их пространственной и ориентационной упорядоченностью (эффект описан в главах III и VI).

§5.3 посвящен изучению влияния температуры на поведение экранирующего потенциала и емкость двойного слоя. На рис. 8 изображены зависимости электрического потенциала от расстояния до заряженной



**Рис. 7.** Зависимости электрического потенциала от расстояния до заряженной поверхности. Поверхностная плотность заряда варьировалась в диапазоне  $-5\sigma_0 \leq \sigma \leq 5\sigma_0$  с шагом  $\sigma_0 = 0.34 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>.  $T = 400$  К.



**Рис. 8.** Влияние температуры на поведение электрического потенциала вблизи положительно заряженной поверхности.

поверхности при различных температурах. Видно, что с ростом температуры разность потенциалов  $\Delta U$  между поверхностью и удаленной в жидкости точкой уменьшается, что означает увеличение емкости двойного электрического слоя (ДЭС)  $C = \sigma / \Delta U$ . Для водных растворов наблюдается противоположная зависимость. В разбавленных электролитах (идеальной плазме), для которых применима классическая теория двойного слоя Гуи-Чапмена, с ростом температуры емкость ДЭС падает пропорционально  $1/\sqrt{T}$ . Аномальное поведение емкости ДЭС в ионных жидкостях подтверждается экспериментально. Необходимо отметить, что наиболее распространенная на сегодняшний день теория двойного слоя в ионных жидкостях, предложенная Корнышевым А.А., предсказывает уменьшение емкости с ростом температуры, что не согласуется с экспериментом.

### 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Предложена модификация силового поля AMBER для МД моделирования ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>]; проведено тестирование. Показано, что силовое поле воспроизводит экспериментальные свойства ионной жидкости: массовую плотность, энтальпию парообразования, коэффициенты самодиффузии ионов.
2. Показано, что вблизи нейтральной поверхности графита структура ионной жидкости отличается от структуры в объеме, и представляет

собой квазикристаллическую фазу протяженностью  $\sim 1.5$  нм, характеризующуюся малой подвижностью ионов, их пространственной и ориентационной упорядоченностью. Наблюдаются параллельные слои повышенной плотности, состоящие из скопления электростатически связанных анионов и положительно заряженных имидазольных колец.

3. Обнаружено, что адсорбированные на поверхности ионы образуют двухмерные молекулярные кластеры. Наблюдаются два типа кластеров. В первом типе анионы самоорганизуются в виде фрагментов треугольной решетки, содержащей порядка  $5 \div 10$  ионов, при этом подсистема катионов разупорядочена. Во втором типе кластеров присутствуют оба типа ионов, совместно образующих фрагмент гексагональной решетки.
4. Изучена динамика  $[\text{BMIM}]^-$  и  $[\text{PF}_6]^+$  в зависимости от температуры вблизи поверхности графита путем анализа локальных коэффициентов диффузии и характерных времен нахождения ионов в поверхностных слоях. Показано, что коэффициент диффузии ионов определяется их локальной концентрацией и не коррелирует с локальной массовой плотностью среды.
5. Исследовано влияние поверхностного заряда на распределение концентраций ионов, их ориентацию и поведение экранирующего потенциала вблизи графита. Установлено, что увеличение потенциала электрода приводит к переориентации адсорбированных катионов, при которой угол наклона плоскости имидазольного кольца к поверхности увеличивается. Показано, что экранирующий заряд и потенциал являются немонотонными функциями расстояния. Обнаружена несимметрия поведения экранирующего потенциала при равных по модулю и противоположных по знаку поверхностных плотностях заряда. Найдено, что рост температуры с 300К до 400К приводит к уменьшению скачка потенциала на границе фаз и увеличению емкости двойного слоя.

#### **4. ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК:**

1. *Kislenko S.A., Samoylov I.S., Amirov R.H.* Molecular dynamics simulation of the electrochemical interface between a graphite surface and the ionic liquid  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11. № 27. P. 5584-5590.



2. *Kislenko S.A., Amirov R.H., Samoylov I.S.* Influence of temperature on the structure and dynamics of the [BMIM][PF<sub>6</sub>] ionic liquid/graphite interface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. №37. P. 11245–11250.
3. *Кисленко С.А., Самойлов И.С., Амиров Р.Х.* Молекулярно-динамическое моделирование двойного слоя в ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] на поверхности графита // *Физическое образование в вузах.* 2009. Т. 15. № 1. С. П25-П26.

#### **Статьи в сборниках конференций:**

1. *Kislenko S.A., Samoilov I.S., Amirov R.H.* Molecular dynamics simulation of the electrochemical interface between a graphite surface and the ionic liquid [BMIM][PF<sub>6</sub>] // In proc. “Physics of Extreme States of Matter – 2009”. Chernogolovka. P. 182-185.
2. *Кисленко С.А., Асиновский Э.И., Самойлов И.С.* Молекулярно-динамическое моделирование двойного слоя в ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] на поверхности кристалла графита // Сб. “Результаты фундаментальных исследований в области энергетики и их практическое значение”. 2008. Москва. С. 219-223.

#### **Тезисы конференций:**

1. *Kislenko S.A., Samoylov I.S., Amirov R.H.* Interfacial properties of the strongly coupled imidazolium ionic liquids: a molecular dynamics study // *Theses of the XIII International Conference on Physics of Non-Ideal Plasmas.* 2009. September 13-18. Chernogolovka. Russia. P. 25.
2. *Kislenko S.A., Samoilov I.S., Amirov R.H.* Structure of the Electrochemical Interface Between Graphite Surface and Ionic Liquid [BMIM][PF<sub>6</sub>]: a Molecular Dynamics Study // *Theses of the 3rd Congress on Ionic Liquids.* 2009. May 31 – June 4. Cairns. Australia. P. 393.
3. *Kislenko S.A., Samoilov I.S., Amirov R.H.* Molecular dynamics simulation of the electrochemical interface between graphite surface and ionic liquid [BMIM][PF<sub>6</sub>] // *XXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter.* March 1-6. 2009. Elbrus. Russia. P. 173-174.
4. *Кисленко С.А., Самойлов И.С., Шейндлин А.Е.* Молекулярно-динамическое моделирование двойного слоя в ионной жидкости [BMIM][PF<sub>6</sub>] на поверхности графита // *Тезисы XX Симпозиума «Современная химическая физика».* 2008. 15-26 сентября. Туапсе. С. 214.

5. *Кисленко С.А., Самойлов И.С., Асиновский Э.И.* Атомистическое моделирование структуры и физико-химических свойств ионных жидкостей, заключенных в нанопоре // Тезисы конференции «Результаты фундаментальные исследования в области энергетики и их практическое значение». 2008. 24-26 марта. Москва. С. 118.
6. *Kislenko S.A., Samoylov I.S., Asinovsky E.I.* MD simulation of an electrochemical interface between nanoporous carbon and ionic liquid // Theses of the VII Voevodsky conference «Physics and chemistry of elementary chemical processes». 2007. June 25-28. Chernogolovka. P. 202-203.
7. *Кисленко С.А., Асиновский Э.И., Самойлов И.С.* Моделирование строения межфазной границы нанопористый углеродный электрод – ионная жидкость // Тезисы XXII международной конференции «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество». 2007. 1-6 марта. Эльбрус. С. 170-171.