

## ДИФфуЗИЯ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Г. Ивановскис<sup>1,2</sup>, Г.Э. Норман<sup>2,1</sup>, В.В. Стегайлов<sup>2,1</sup>, Д.Р. Усманова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Московский физико-технический институт (Государственный университет),  
Москва, 117303, ул. Керченская 1/1*

<sup>2</sup> *Институт высоких температур РАН, Москва, 111116, Красноказарменная, 17А*

### Аннотация

В данной работе исследуются процессы диффузии в двух ионных жидкостях: тетрафторборате 1-бутил-3-метилимидазолия и тетрафторборате N-метил-N,N,N-триэтиламмония. Обсуждаются различные способы вычисления коэффициентов диффузии с помощью молекулярной динамики. Опробованы два способа оценки статистических погрешностей результатов моделирования, проведено их сравнение. Обсуждаются стохастические свойства системы и возможность их использования для вычисления коэффициентов диффузии. Показан аномальный характер диффузии в рассмотренных ионных жидкостях.

### DIFFUSION IN IONIC LIQUIDS. CLASSICAL MOLECULAR DYNAMIC STUDY

G. Ivanovskis<sup>1,2</sup>, G.E. Norman<sup>2,1</sup>, V.V. Stegailov<sup>2,1</sup>, D.R. Usmanova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology, Russia, Dolgoprudny, 141700*

<sup>2</sup> *Joint Institute for High Temperature RAS, Russia, Moscow, 111116*

In this paper we investigate the diffusion processes in two ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and N, N, N-triethyl-N-methylammonium tetrafluoroborate. We discuss different methods for calculating the diffusion coefficients using molecular dynamics method. Two ways of estimating the statistical errors of simulation results were presented and compared. We discuss the stochastic properties of the system and the way they can be used to calculate the diffusion coefficients. Anomalous diffusivity in discussed ionic liquids is considered.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

### 1.1. Ионные жидкости

Ионные жидкости – это расплавы обычно органических солей с температурой плавления ниже 100°C [1, 2]. Этот класс соединений известен с 1914 года [3], однако привлек интерес научной общественности лишь в последние пару десятилетий, и этот интерес продолжает расти огромными темпами.

По своим свойствам они довольно близки к расплавам обычных неорганических солей [1]. Но, в отличие от неорганических солей, органические не состоят из ионов правильной сферической формы, что приводит к меньшей энергии связи в кристаллическом состоянии и понижению температуры плавления. Существование жидкостей, состоящих только из заряженных частиц при комнатной температуре, открывает широкий спектр возможных применений этих необычных материалов. Их органическая природа, а также возможность сочетать практически любые катионы и анионы, которых на данный момент насчитывается порядка  $10^6$ , позволяет подстраивать свойства ионной жидкости под конкретную задачу.

Одно из возможных применений ионных жидкостей — это использование их в качестве среды для проведения химических реакций [4-6]. Окружение из положительных и отрицательных ионов может способствовать понижению энергии переходного состояния и/или понижать энергию продуктов реакции по отношению к энергии реагентов. Тем самым будут

достигаться более высокие скорости реакции и больший выход продуктов при прочих равных условиях. Возможно даже использование ионных жидкостей для проведения реакций биомолекул благодаря низкой температуре плавления.

Второе перспективное применение ионных жидкостей обязано своим существованием свойству последних растворять практически нерастворимые органические соединения [6–8]. Например, в 100г ионной жидкости хлорид 1-(3-хлор-2-гидроксипропил)-3-метилимидазолия возможно растворить 11г целлюлозы при температуре 80°C [9]. В этой области науки и промышленности куда менее токсичные и нелетучие (давление паров близко к нулю благодаря относительно большой энергии связи в жидкости) ионные жидкости могут заменить используемые в данный момент растворители.

Ионные жидкости используются как электролиты в суперконденсаторах и батареях [10, 11]. На это приложение ионных жидкостей в основном ориентирована данная работа.

### 1.2. Электролиты в суперконденсаторах

Суперконденсаторы представляют собой электрохимические устройства, накапливающие электрический заряд и энергию в двойном электрическом слое [12, 13]. Суперконденсатор состоит из корпуса и двух электродов, изготовленных из пористого материала и погруженных в электролит. При приложении разности потенциалов к двум электродам ионы пере-

упорядочиваются таким образом, что вблизи поверхности положительно заряженного электрода располагаются отрицательно заряженные ионы и наоборот. При рабочем напряжении 1В такое устройство способно накопить около 1 кДж/г, что сравнимо с удельной емкостью литий-ионных аккумуляторов.

Помимо высокой энергетической емкости, сравнимой с удельной емкостью химических источников тока, суперконденсаторы обладают также временами зарядки/разрядки, практически не уступающими обычным конденсаторам. Кроме того, суперконденсатор практически не деградирует при зарядке/разрядке. Недостатками суперконденсаторов являются непостоянство напряжения в процессе разрядки, небольшие рабочие напряжения и достаточно большие токи утечки. Тем не менее, суперконденсаторы уже находят применение на экспериментальных (в том числе гибридных) транспортных средствах и в устройствах рекуперации энергии. Суперконденсаторы незаменимы везде, где необходимы высокие удельные мощности, а со временем могут потеснить обычные батареи.

Ионные жидкости рассматриваются в качестве перспективных электролитов для суперконденсаторов, поскольку состоят исключительно из заряженных частиц, т.е. вся масса электролита участвует в накоплении энергии, и химически стабильны, что позволяет увеличить рабочее напряжение. Это направление порождает ряд исследовательских задач. Во-первых, необходимо изучить упорядочивание ионов вблизи поверхности электрода под действием внешнего электрического поля. От этого напрямую зависит электрическая емкость системы. Во-вторых, необходимо рассмотреть смачивание материала электрода ионной жидкостью и проникновение электролита в поры нанометрового размера. Это позволит подобрать оптимальную пористость электрода и максимизировать удельную емкость. Наконец, нужно исследовать диффузионные и вязкостные свойства ионной жидкости в пористой структуре электрода, поскольку именно они определяют времена зарядки/разрядки устройства. Системы, состоящие из ионной жидкости и углеродного электрода слишком сложны, т.к. необходимо учитывать свойства электронно-дырочной плазмы материала электрода, а это требует применения квантовых подходов [13]. По этой причине в данной работе изучаются диффузионные характеристики системы, состоящей только из ионной жидкости, с использованием метода классической молекулярной динамики.

Метод классической молекулярной динамики успешно используется для моделирования ионных жидкостей [10, 14-36]. Численное моделирование является единственным методом, помимо эксперимента, для изучения ионных жидкостей. В отличие от высокотемпературных расплавов неорганических солей, к ионным жидкостям неприменимы существующие теории, т.к. большой размер органических ионов и более рыхлая структура делают радиус Дебая сравнимым с межионным расстоянием.

### 1.3. Общие закономерности диффузии

Исследуются закономерности теплового движения ионов в объеме ионной жидкости при заданной температуре и атмосферном давлении. Для систем, состоя-

щих из большого числа частиц, на больших временах справедлива формула Эйнштейна – Смолуховского:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt. \quad (1)$$

Постоянная  $D$  называется *коэффициентом диффузии* или *коэффициентом самодиффузии*, если речь идет о тепловом движении в системе *одинаковых* частиц в отсутствие градиента концентрации. В работах, посвященных ионным жидкостям [14, 25, 28, 38], иногда используется термин *коэффициент самодиффузии*, хотя ионные жидкости состоят из частиц двух сортов: катионов и анионов. Поэтому здесь будет употребляться термин *коэффициент диффузии*, но надо понимать, что рассматриваемый процесс не является диффузией в привычном «макроскопическом» смысле.

Необходимо заметить, что описанная выше линейная зависимость справедлива на больших временах. Даже в простейшей системе твёрдых сфер наблюдаются отклонения (порядка нескольких процентов) от этой закономерности [39]. В более сложных системах отклонения становятся ещё более значительными. На коротких временах, когда ещё не произошли столкновения и частицы двигаются равномерно и прямолинейно, зависимость квадратичная. На больших временах поведение системы стремится к теоретическому предсказанию. Между этими участками имеется отрезок затрудненной аномальной диффузии [39–45].

### 1.4. Стохастичность молекулярно-динамических систем

С помощью метода молекулярной динамики можно рассчитывать многие реальные макроскопические величины. Но из-за неустойчивости решения уравнений описывающих эволюцию системы предсказывать движение отдельных частиц можно лишь на небольших временах. Точки молекулярно-динамической траектории, отстоящие больше чем на это время (время динамической памяти), считаются статистически независимыми и могут быть использованы для расчетов требуемых параметров. Время динамической памяти рассчитывается из анализа расхождения траекторий в фазовом пространстве, полученных при интегрировании с разными шагами по времени. Из расхождения траекторий движения центров масс на временах, больших времени динамической памяти, вычисляется коэффициент диффузии.

### 1.5. Постановка задачи

Исследуются процессы диффузии в двух ионных жидкостях: тетрафторборате 1-бутил-3-метилимидазолия и тетрафторборате N-метил-N,N,N-триэтиламмония. Обсуждаются различные способы вычисления коэффициентов диффузии с помощью молекулярной динамики. Опробованы два способа оценки статистических погрешностей результатов моделирования, проведено их сравнение.

Вначале описываются модель и примененные методы обработки данных. После этого приводятся результаты молекулярно-динамических расчетов и оценки их погрешностей. В завершении статьи проводится обсуждение полученных данных и достигнутого прогресса.

## 2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

### 2.1. Потенциалы взаимодействия

Исследовались две ионные жидкости: тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, рис. 1) и тетрафторборат N-метил-N,N,N-триэтиламмония ([tema]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, рис. 2). В литературе приведено множество потенциалов для ионных жидкостей [28-36], из соображений адекватного описания свойств вещества и удобства реализации были выбраны потенциалы [33] для [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> и [29] для [tema]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

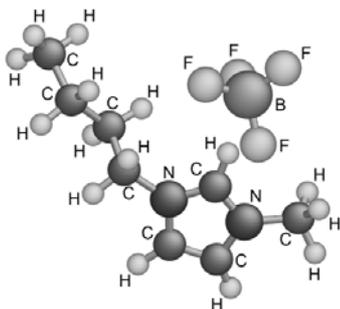


Рис. 1. Структура тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия

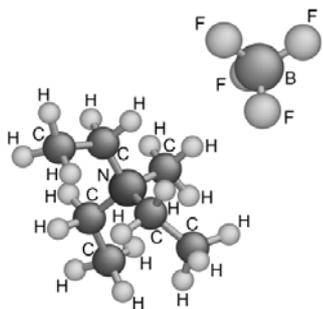


Рис. 2. Структура тетрафторбората N-метил-N,N,N-триэтиламмония

Согласно потенциалу, энергия задается выражением

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{\text{связи}} K_l (l - l_0)^2 + \\
 & + \sum_{\text{валентные углы}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \\
 & + \sum_{\text{двугранные углы}} K_\varphi [1 + \cos(n\varphi - \gamma)] + \\
 & + \sum_{i < j} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\}. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Члены (2) отвечают энергии валентных связей, углов и торсионов внутри молекул, а также энергии межмолекулярного взаимодействия, которое выражается как сумма потенциала Леннарда – Джонса и электростатического взаимодействия.

### 2.2. Молекулярная динамика

Для моделирования использовался программный пакет для параллельных молекулярно-динамических расчетов LAMMPS [37]. Расчеты стартовали с разреженной решетки, чтобы избежать близкого расположения атомов. После недолгой релаксации объем рас-

четной ячейки уменьшался. Затем включались термо-баростат, и система выводилась на необходимую температуру и атмосферное давление. Термо- и баростат отключались, и следовал период релаксации в NVE с целью избавиться от возможных артефактов, внесенных при термо- и баростатировании. После этой процедуры следовал основной расчет в NVE с вычислением требуемых параметров.

Использовались периодические граничные условия. Внутримолекулярные взаимодействия интегрировались с шагом 0.2 фс, а медленно изменяющиеся межмолекулярные – с шагом 2 фс. Потенциал Леннарда – Джонса обрезался на расстоянии 15 Å, как и кулоновский потенциал. Для учета дальнего электростатического взаимодействия использовалось суммирование по Эвальду.

### 2.3. Обработка результатов

Общепринятые обработки. Для вычисления коэффициентов диффузии катионов и анионов использовалось выражение

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle \Delta r^2(t) \rangle, \quad (3)$$

где  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  – это средний квадрат смещения центров масс катионов или анионов.

Надо сказать, что это не единственный способ определить коэффициент диффузии с помощью метода молекулярной динамики. Для коэффициентов диффузии, динамической вязкости, электро- и теплопроводности известны соотношения Грина – Кубо. Коэффициент диффузии выражается как

$$D = \int_0^\infty \langle v_x(\tau) v_x(0) \rangle d\tau, \quad (4)$$

где  $\langle v_x(\tau) v_x(0) \rangle$  – автокорреляционная функция скорости. Для ее вычисления необходимо усреднить по всей системе произведение проекций скорости частицы в моменты времени, разделенные временем  $\tau$ .

Фундаментальной проблемой данного подхода является неизвестность вида автокорреляционной функции скорости конкретной системы при больших  $\tau$ . Для системы твердых сфер эта асимптотика имеет вид  $\sim t^{3/2}$  [40] и сходится достаточно медленно. Может случиться так, что именно «хвост» автокорреляционной функции скорости даст наибольший вклад в интеграл (4). Разумеется, численные методы не позволяют производить интегрирование с бесконечными пределами, таким образом «хвост» будет неминуемо обрезан. Кроме того, автокорреляционная функция скорости довольно быстро спадает на начальном участке, в то время как относительная статистическая ошибка определения автокорреляционной функции скорости может только увеличиваться с увеличением  $\tau$  при фиксированном времени расчета  $T$  по закону  $\sim \sqrt{\tau/T}$ .

С этой точки зрения метод определения коэффициентов диффузии с помощью соотношения Эйнштейна – Смолуховского представляется более предпочтительным. В этом методе также желательно усреднить  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  по начальной точке траектории.

Хотя относительная ошибка определения  $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ , так же как и относительная ошибка определения автокорреляционной функции скорости, растет по закону  $\sim \sqrt{\tau/T}$ , сама величина согласно (1) увеличивается пропорционально  $\tau$ . Поскольку коэффициент диффузии определяется как коэффициент наклона прямой, соответствующая ошибка пропорциональна  $\sqrt{\tau/T}$  и не превышает некоторого постоянного значения ( $0 \leq \tau/T \leq 1$ ).

**Разбегание траекторий.** Для одинаковых начальных условий, соответствующих  $j$ -й точке на равновесной молекулярно-динамической траектории, рассчитываются координаты всех частиц с шагом по времени  $\Delta t$  и с шагом по времени  $\Delta t'$ . По ним вычисляются различия координат и скоростей центров масс катионов и анионов первой и второй траекторий в совпадающие моменты времени, усредняя по всем молекулам.

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(t')]^2, \tag{5}$$

$$\langle \Delta v^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [v_i(t) - v_i(t')]^2.$$

Далее для большей точности усреднения проводятся по начальным точкам  $j = 1, \dots, M$ .

До времени динамической памяти  $t_m \sim 2$  пс различия экспоненциально возрастающие. Далее  $\langle \Delta v^2(t) \rangle$  становится постоянным равным  $2\langle v^2 \rangle$ , а  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  выходит на диффузионный режим.

Подробнее стохастические свойства ионных жидкостей рассмотрены в [46]. В рамках этой статьи нас интересует только применение этого подхода для вычисления коэффициентов диффузии и оценки погрешностей с помощью известного времени памяти.

**Расчет статистических ошибок.** Детальное описание данного подхода можно найти в [47, 48]. Его идея заключается в применении к массиву коррелированных данных особой операции усреднения и анализе поведения дисперсии нового массива данных. С увеличением числа проведенных операций усреднения дисперсия должна выходить на плато. Наличие этого плато свидетельствует о достаточном количестве исходных данных, а значение стандартного отклонения на плато является оценкой погрешности результатов.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ

#### 3.1. Результаты обычного расчета

Для обеих ионных жидкостей получены зависимости среднеквадратичного отклонения центров масс ионов при нескольких температурах (рис. 3, 4). Произведено усреднение и оценены статистические погрешности. Усреднение очень эффективно сглаживает графики. Однако усреднение потребовало значительных затрат памяти и процессорного времени.

Данные можно представить в двойном логарифмическом масштабе (рис. 5, 6). В таком случае будет видна степень зависимости.

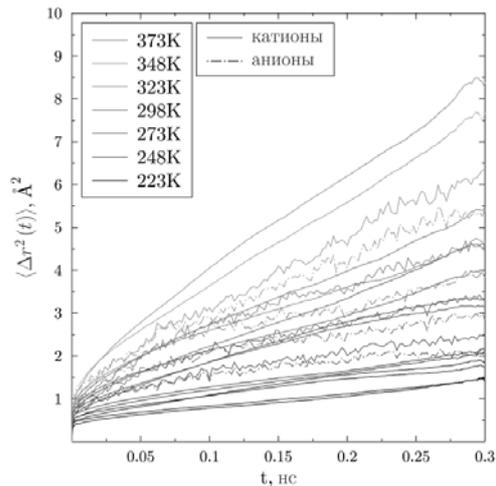


Рис. 3. Средний квадрат смещения центров масс ионов [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Показаны данные без усреднения и с усреднением. Хорошо виден сглаживающий эффект усреднения. Не усредненные данные могут довольно сильно отличаться от усредненных. В расчете было 1000 пар ионов

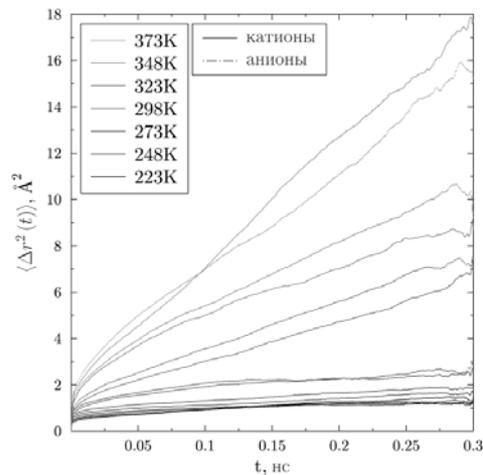


Рис. 4. Средний квадрат смещения центров масс ионов [tema]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Данные с усреднением. В расчете было 125 пар ионов

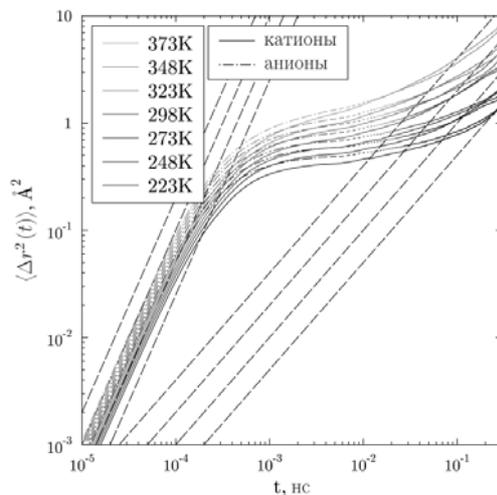


Рис. 5. Средний квадрат смещения центров масс ионов [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> в двойном логарифмическом масштабе. Виден баллистический участок, субдиффузионный режим и начало перехода к линейному участку. Пунктирные линии имеют наклон 2 и 1

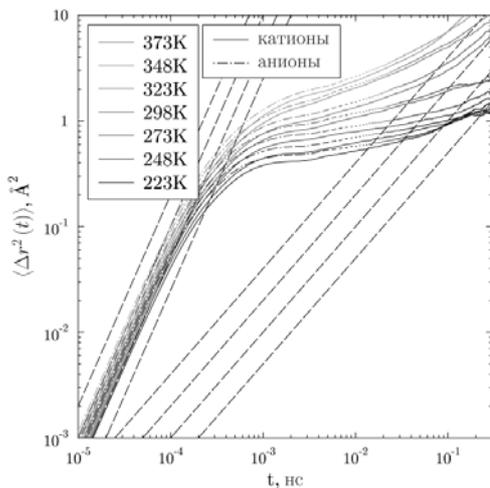


Рис. 6. Средний квадрат смещения центров масс ионов  $[\text{tema}]^+[\text{BF}_4]^-$  в двойном логарифмическом масштабе. Виден баллистический участок, субдиффузионный режим и начало перехода к линейному участку. Пунктирные линии имеют наклон 2 и 1

Для начального баллистического участка наклон графиков равен 2, затем становится меньше единицы, что соответствует субдиффузии, а на больших временах показатель степени начинает приближаться к 1.

### 3.2. Результаты расчета разбега траекторий

При  $t \gg t_m$  расхождение молекулярно-динамических траекторий эквивалентно диффузии. То есть

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle (r - r')^2 \rangle = 2 \langle r^2 \rangle = 12Dt.$$

Как видно из графиков, коэффициент диффузии меняется. Чтобы найти истинно диффузионные участки, были построены графики в двойном логарифмическом масштабе. Участки с наклоном равным единице и будут таковыми. Их можно выделить два:

$$0.08 < t < 0.17 \text{ нс} \quad D_1 = 1.7 \text{ Å}^2/\text{нс} \quad \text{и}$$

$$t > 1.5 \text{ нс} \quad D_2 = 0.2 \text{ Å}^2/\text{нс}.$$

### 4. ОЦЕНКИ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Считается, что метод молекулярной динамики дает абсолютно точные результаты для выбранного потенциала. На самом деле это утверждение справедливо лишь для бесконечно длинных расчетов. К сожалению, человечество не располагает ни ресурсами, ни достаточным запасом терпения для проведения таких расчетов, поэтому результаты молекулярно-динамического моделирования всегда содержат статистические погрешности. На данном этапе развития метода молекулярной динамики статистические ошибки считаются второстепенными и зачастую никак не учитываются. Обычно эти погрешности существенно меньше погрешностей, вносимых потенциалом взаимодействия, но с появлением более совершенных потенциалов и распространением *ab initio* расчетов они неминуемо выйдут на первый план. Часть работы, посвященная статистическим погрешностям, основана на [47].

Применение независимого метода оценки статистических ошибок говорит о необходимости по мень-

шей мере 10 операций усреднения, что соответствует усреднению по отрезку в 1000 шагов или 2 пс и совпадает с оценками времени динамической памяти для системы. Хотя надо заметить, что полученное время динамической памяти соответствует нижней границе оптимального отрезка усреднения независимого метода учета коррелированности данных. Для таких сложных систем с зарядами, сложной молекулярной структурой и частичной упорядоченностью как ионные жидкости могут существовать времена памяти, соответствующие хаотизации более сложных величин, которые и следует учитывать при рассмотрении процессов диффузии.

### 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе проведено молекулярно-динамическое моделирование двух ионных жидкостей, исследованы их диффузионные и стохастические свойства, проведены оценки погрешностей результатов двумя независимыми методами.

Были обнаружены аномалии в диффузионных процессах, протекающих в ионных жидкостях при комнатных температурах. Зависимость среднеквадратичного смещения центров масс ионов становится линейной на довольно больших временах (около 30 нс при 298 К). На более коротких временах можно выделить по крайней мере два участка с практически линейной зависимостью (рис. 7). Эти участки описываются двумя разными коэффициентами диффузии.

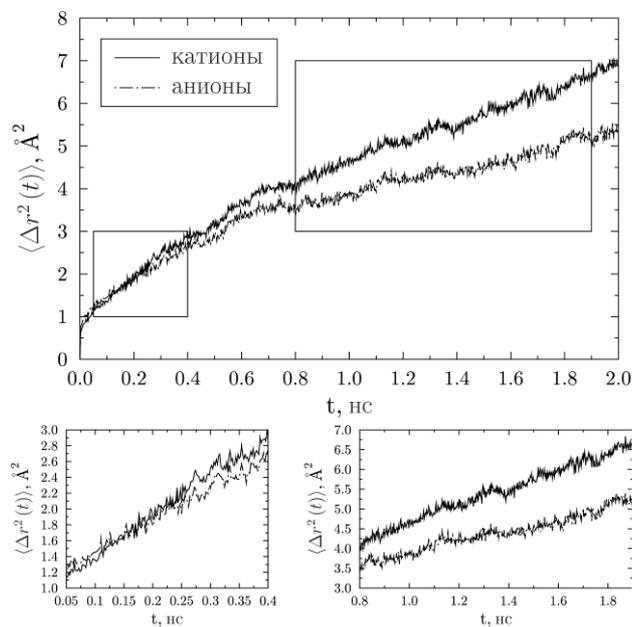


Рис. 7. Средний квадрат смещения центров масс ионов  $[\text{bmim}]^+[\text{BF}_4]^-$ . 298 К. Выделены два приблизительно линейных участка с разными коэффициентами диффузии

Остается неясным, является ли наличие нескольких коэффициентов диффузии на разных временах исключительно феноменологическим или же имеет определенный физический смысл. Нельзя исключать, что на разных временах могут включаться различные механизмы диффузии, что и приводит к зависимости коэффициента диффузии от времени. Этому вопросу будут посвящены дальнейшие исследования.

По характерному времени перехода к эйнштейновской диффузии можно примерно определить энергию, связанную со случайными блужданиями частиц. Она приблизительно равна 60 кДж/моль, что сравнимо с типичной энергией плавления.

С точки зрения применения ионных жидкостей в качестве электролитов для суперконденсаторов, не играет существенной роли, в каком из режимов будет протекать перераспределение зарядов при зарядке и разрядке устройства. Вполне возможно, что в ограниченном объеме пор нанометрового размера диффузия будет полностью протекать в субдиффузионном режиме, не переходя к классической линейной зависимости. Необходимо только, чтобы это происходило достаточно быстро. Исследование микроскопических механизмов диффузии и процесса перехода к линейному участку может позволить выявить основные факторы, затрудняющие диффузию ионов, и свести их к минимуму в серийных устройствах.

Оценки коэффициентов диффузии для  $[\text{bmim}]^+[\text{BF}_4]^-$  348 К дают  $2.2 \text{ \AA}^2/\text{нс}$  для катионов и  $1.7 \text{ \AA}^2/\text{нс}$  для анионов, что в 5 раз меньше известных экспериментальных данных ( $11 \text{ \AA}^2/\text{нс}$  для катионов и анионов при 353 К [14]). Среди возможных причин расхождения можно назвать несовершенство потенциала и погрешности довольно косвенных измерений коэффициентов диффузии в эксперименте.

Работа выполнена при финансовой поддержке по программе фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН (координатор ак. Климов Д.М.) и гранта РФФИ 11-01-12131-офи-м. Расчеты производились на вычислительном кластере «МФТИ-60».

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $\langle \dots \rangle$  — усреднение по ансамблю;  
 $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  
 $t$  — время, с;  
 $t_m$  — время памяти, с;  
 $\tau$  — время при наличии усреднения, с;  
 $T$  — общее время расчета, с;  
 $N$  — количество частиц;  
 $v$  — скорость,  $\text{м}/\text{с}$ ;  
 $r$  — координата, м;  
 $\Delta r$  — смещение, м;  
 $U$  — потенциальная энергия, Дж/моль;  
 $K_l$  — константа связи, Дж/(моль  $\text{м}^2$ );  
 $l$  — длина связи, м;  
 $l_0$  — равновесная длина связи, м;  
 $K_\theta$  — константа валентного угла, Дж/(моль  $\text{рад}^2$ );  
 $\theta$  — валентный угол, рад;  
 $\theta_0$  — равновесная величина валентного угла, рад;  
 $K_\varphi$  — константа двугранного угла, Дж/моль;  
 $\varphi$  — величина двугранного угла, рад;  
 $n$  — кратность двугранного угла;  
 $\gamma$  — сдвиг двугранного угла, рад;  
 $\varepsilon$  — глубина ямы, Дж/моль;  
 $\sigma$  — расстояние, на котором энергия взаимодействия равна нулю, м;  
 $q$  — заряд, кл;  
 $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м;  
 $\text{\AA}$  — ангстрем,  $10^{-10}$  м.

Индексы:

- $i, j$  — порядковый номер частицы;  
 $ij$  — взаимодействие  $i$ -го и  $j$ -го атомов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E.W. Castner, J.F. Wishart. Spotlight on ionic liquids. *J. Chem. Phys.*, 132(12):120901, 2010.
2. H. Hamaguchi, R. Ozawa. Structure of Ionic Liquids and Ionic Liquid Compounds: Are Ionic Liquids Genuine Liquids in the Conventional Sense? *Adv. Chem. Phys.*, 131:85-104, 2005.
3. P. Walden. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, pages 405-422, 1914.
4. G. M. Arantes, M.C.C. Ribeiro. A microscopic view of substitution reactions solvated by ionic liquids. *J. Chem. Phys.*, 128(11):114503, 2008.
5. R.M. Lynden-Bell. Redox potentials and screening in ionic liquids: effects of sizes and shapes of solute ions. *J. Chem. Phys.*, 129(20):204503, 2008.
6. G. Girard, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, K. Wynne. The effects of anion and cation substitution on the ultrafast solvent dynamics of ionic liquids: A time-resolved optical Kerr-effect spectroscopic study. *J. Chem. Phys.*, 119(1):464, 2003.
7. C. Hardacre, J.D. Holbrey, M. Nieuwenhuysen, T.G.A. Youngs. Structure and solvation in ionic liquids. *Acc. Chem. Res.*, 40(11):1146-55, 2007.
8. M.N. Kobrak. A comparative study of solvation dynamics in room-temperature ionic liquids. *J. Chem. Phys.*, 127(18):184507, 2007.
9. C. Chen. A functionalised ionic liquid: 1-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-3-methyl imidazolium chloride. *Physics and Chemistry of Liquids*, 48(3):298-306, 2010.
10. M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev. Ionic liquid near a charged wall: structure and capacitance of electrical double layer. *J. Phys. Chem. B*, 112(38):11868-72, 2008.
11. A. Lewandowski, A. S. Mocek. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries. An overview of electrochemical studies. *J. Power Sources*, 194(2):601-609, 2009.
12. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science (New York, N.Y.)*, 313(5794):1760-3, 2006.
13. A.V. Lankin, G.E. Norman, V. V. Stegailov. Atomistic simulation of the interaction of an electrolyte with graphite nanostructures in perspective supercapacitors. *High Temperature*, 48(6):837-845, 2010.
14. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, M. Watanabe. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *J. Phys. Chem. B*, 108(42):16593-16600, 2004.
15. O. Borodin, G. D. Smith, H. Kim. Viscosity of a room temperature ionic liquid: predictions from nonequilibrium and equilibrium molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B*, 113(14):4771-4, 2009.
16. M. G. Del Popolo, G. A. Voth. On the Structure and Dynamics of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108(5):1744-1752, 2004.
17. M. Sha, G. Wu, Q. Dou, Z. Tang, H. Fang. Doublelayer formation of  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  ionic liquid triggered by surface negative charge. *Langmuir*, 26(15):12667-72, 2010.
18. J. Habasaki, K.L. Ngai. Heterogeneous dynamics of ionic liquids from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 129(19):194501, 2008.
19. M.H. Kowsari, S. Alavi, M. Ashrazaadeh, B. Naja. Molecular dynamics simulation of imidazolium-based ionic liquids. I. Dynamics and diffusion coefficient. *J. Chem. Phys.*, 129(22):224508, 2008.

20. E. Sloutskin, R. M. Lynden-Bell, S. Balasubramanian, M. Deutsch. The surface structure of ionic liquids: comparing simulations with x-ray measurements. *J. Chem. Phys.*, 125(17):174715, 2006.
21. S. Maolin, Z. Fuchun, W. Guozhong, F. Haiping, W. Chunlei, C. Shimou, Z. Yi, H. Jun. Ordering layers of [bmim][PF<sub>6</sub>] ionic liquid on graphite surfaces: molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 128(13):134504, 2008.
22. M.H. Kowsari, S. Alavi, M. Ashrazaadeh, B. Naja. Molecular dynamics simulation of imidazolium-based ionic liquids. II. Transport coefficients. *J. Chem. Phys.*, 130(1):014703, 2009.
23. M. Moreno, F. Castiglione, A. Mele, C. Pasqui, G. Raos. Interaction of water with the model ionic liquid [bmim][BF<sub>4</sub>]: molecular dynamics simulations and comparison with NMR data. *J. Phys. Chem. B*, 112(26):7826\_36, 2008.
24. M.E. Perez-Blanco, E. J. Maginn. Molecular dynamics simulations of CO<sub>2</sub> at an ionic liquid interface: adsorption, ordering, and interfacial crossing. *J. Phys. Chem. B*, 114(36):11827\_37, 2010.
25. S. Tsuzuki, W. Shinoda, H. Saito, M. Mikami, H. Tokuda, M. Watanabe. Molecular dynamics simulations of ionic liquids: cation and anion dependence of self-diffusion coefficients of ions. *J. Phys. Chem. B*, 113(31):10641-9, 2009.
26. C. Schroder, T. Rudas, G. Neumayr, W. Gansterer, O. Steinhauser. Impact of anisotropy on the structure and dynamics of ionic liquids: A computational study of 1-butyl-3-methylimidazolium trioroacetate. *J. Chem. Phys.*, 127(4):044505, 2007.
27. C. Schroder, T. Rudas, O. Steinhauser. Simulation studies of ionic liquids: orientational correlations and static dielectric properties. *The J. Chem. Phys.*, 125(24):244506, 2006.
28. O. Borodin. Polarizable force field development and molecular dynamics simulations of ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 113(33):11463-78, 2009.
29. J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Padua. Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions. *J. Phys. Chem. B*, 108(43):16893-16898, 2004.
30. J. N. Canongia Lopes, J. Deschamps, A. A. H. Padua. Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. *J. Phys. Chem. B*, 108(6):2038-2047, 2004.
31. J. de Andrade, E. S. Boes, H. Stassen. Computational Study of Room Temperature Molten Salts Composed by 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cations Force-Field Proposal and Validation. *J. Phys. Chem. B*, 106(51):13344-13351, 2002.
32. P.A. Hunt. The simulation of imidazolium based ionic liquids. *Mol. Sim.*, 32(1):1-10, 2006.
33. Z. Liu, S. Huang, W. Wang. A Refined Force Field for Molecular Simulation of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108(34):12978-12989, 2004.
34. Z. Liu, X. Wu, W. Wang. A novel united-atom force field for imidazolium-based ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(9):1096-104, 2006.
35. J. N. C. Lopes, A. A. H. Padua. Molecular force field for ionic liquids III: Imidazolium, pyridinium, and phosphonium cations; chloride, bromide, and dicyanamide anions. *J. Phys. Chem. B*, 110(39):19586-19592, 2006.
36. S. V. Sambasivarao, O. Acevedo. Development of OPLS-AA Force Field Parameters for 68 Unique Ionic Liquids. *J. Chem. Th. Comp.*, 5(4):1038-1050, 2009.
37. S. Plimpton. Fast parallel algorithms for shortrange molecular dynamics. *J. Comp. Phys.*, 117:1-19, 1995.
38. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, M. Watanabe. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *J. Phys. Chem. B*, 109(13):6103-10, 2005.
39. Rudyak V., Belkin A. A. Nonclassical properties of molecular diffusion in liquids and dense gases. *Defect and Diffusion Forum*. 2008. Vol. 273-276. Pp. 560–565.
40. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. Коэффициент самодиффузии. *ТВТ*. 2008. Т. 46. № 1. С. 35–44.
41. N. Burch, R.B. Lehoucq, Continuous Time Random Walks on Bounded Domains. *Phys. Rev. E*, Volume 83, 012105, 2011.
42. Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. О неклассической диффузии молекул жидкостей и плотных газов *ДАН*. 2007. Т. 412. № 4. С. 490-493.
43. Fomin Y.D., Ryzhov V. N. Water-like anomalies in the core-softened systems: Dependence on the trajectory in density-temperature plane *Phys. Lett. A*. 2011. Vol. 375. Pp. 2181–2184.
44. Fomin Y.D., Tsiok E.N., Ryzhov V. N. Complex phase behavior of the system of particles with smooth potential with repulsive shoulder and attractive well *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 134. P. 044523.
45. Fomin Y.D., Ryzhov V.N., Gribova N. V. Breakdown of excess entropy scaling for systems with thermodynamic anomalies *Phys. Rev. E*. 2010. Vol. 81. P. 061201.
46. Ивановский Г., Норман Г.Э., Стегайлов В.В., Усманова Д.Р. Анализ стохастических свойства ионной жидкости. Статья в этом сборнике.
47. D. Frenkel, B. Smit. *Understanding molecular simulation. From algorithms to applications*. Academic Press, 2 edition, 2002.
48. H. Flyvbjerg, H. G. Petersen. Error estimates on averages of correlated data. *J. Chem. Phys.*, 91(1):461-466, 1989.