

УДК 004.94 + 54-145.4 + 544.034.1 + 544.272 + 544.623

МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДИНАМИКА В РАСТВОРАХ $BmimBF_4$ И $LiBF_4$ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ: МД МОДЕЛИРОВАНИЕ**Д.С. Дударев^a, Е.О. Логачёва^b, Я.В. Колесник^c, О.Н. Калугин^d**

* Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

a) ✉ dima.dudarev@gmail.comID <https://orcid.org/0000-0002-2556-8036>b) ✉ ekaterinalogatcheva@gmail.comID <https://orcid.org/0000-0001-7826-8320>c) ✉ ykolesnik@karazin.uaID <https://orcid.org/0000-0002-9569-4556>d) ✉ onkalugin@gmail.comID <https://orcid.org/0000-0003-3273-9259>

Ионные жидкости приобрели огромную популярность в последние десятилетия благодаря комплексу уникальных свойств. Несмотря на широкое использование смесей ионных жидкостей с апротонными дипольными растворителями в электрохимии, актуальным остаётся прогнозирование их макроскопических, в первую очередь транспортных, свойств исходя из микроскопической картины всей совокупности межчастичных взаимодействий в таких системах. Метод молекулярно-динамического моделирования (МДМ) является одним из наиболее мощных инструментов решения подобного рода задач. Однако одной из нерешённых проблем классического МДМ ион-молекулярных систем является корректный учёт эффектов поляризации. В последнее время для её решения было предложено использовать вариацию эффективных зарядов ионов в растворах.

В настоящей работе представлены результаты МДМ структурных и динамических свойств растворов тетрафтороборатов 1-бутил-3-метилимидазолия ($BmimBF_4$) и лития ($LiBF_4$) в пропиленкарбонате (PC) при 298.15 K в *NPT* ансамбле с использованием программных пакетов GROMACS и MDNAES.

Показана возможность воспроизведения экспериментальных динамических свойств (коэффициентов диффузии катионов и растворителя, вязкости, а также электропроводности) бинарных систем на основе смесей ионных жидкостей с PC в широком интервале концентраций с учётом эффектов поляризации путём уменьшения парциальных зарядов на атомах ионов.

Структура сольватной оболочки катионов была изучена в рамках функций радиального распределения, распределения координационных чисел, а также наличия водородных связей между органическим катионом и молекулами растворителя. Результаты указывают на более прочную и структурированную сольватную оболочку катиона Li^+ по сравнению с $Bmim^+$, что согласуется с выводами о подвижности этих катионов. Времена переориентации молекул пропиленкарбоната и времена их жизни в рамках первых сольватных оболочек катионов оказались в несколько раз выше для катиона лития.

Ключевые слова: тетрафтороборат 1-бутил-3-метилимидазолия, тетрафтороборат лития, пропиленкарбонат, молекулярно-динамическое моделирование, эффекты поляризации, микроструктура, микродинамика, сольватная оболочка.

Введение

В области электрохимических применений семейство 1-алкил-3-метилимидазолиевых ($Rmim^+$) ионных жидкостей (ИЖ) с различными анионами (PF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$ и т.д.) выглядит перспективным кандидатом для основных компонентов различных электрохимических устройств [1-3]. Среди ключевых факторов, способствующих применению этих ИЖ в электрохимических устройствах, важнейшей является подвижность ионов, которая ограничена присущей ионным жидкостям высокой вязкостью [4,5]. Эта проблема обычно решается смешением ионных жидкостей с низкомолекулярными электрохимически устойчивыми растворителями (ацетонитрил (AN), γ -бутиролактон (γ -BL) и пропиленкарбонат (PC)). Использование смесей ИЖ с молекулярными жидкостями также позволяет существенно снизить стоимость электролитной части электрохимических устройств [4,5].

Именно из-за своих уникальных свойств смеси ионных жидкостей с молекулярными растворителями вызывают интерес исследователей на протяжении уже более чем двух десятков лет. В числе прочих – наличие максимума на кривой зависимости электропроводности от мольной доли ионной жидкости [6-8], что объясняется возникновением специфических ассоциативных взаимодействий в новых растворах [9].

Как известно, методы молекулярного моделирования, в частности – молекулярно-динамического моделирования (МДМ), являются одними из самых мощных методов анализа таких систем [10-16]. В числе прочего, они позволяют исследовать микроскопические характеристики ионной сольватации в них, которые являются труднодоступными для получения в «классических» экспериментах [17-19].

Одной из актуальных проблем МДМ ион-молекулярных систем является учёт эффектов поляризации при моделировании. Эффекты поляризации оказывают довольно существенное влияние на результаты МДМ, например, на коэффициенты диффузии, которые в ряде случаев оказываются заниженными в 5-10 раз по сравнению с экспериментальными данными [20-22]. Одним из возможных решений проблемы является учёт эффектов поляризации посредством корректировки (фактически – снижения) эффективного заряда атомов в частице (ионе). Физическим обоснованием такого подхода являются *ab initio* расчёты, указывающие на значительный перенос заряда между ионами ионных жидкостей [23].

В настоящей работе исследована возможность учёта эффектов поляризации в системах LiBF_4 – PC и VmimBF_4 – PC в рамках молекулярно-динамического моделирования путём вариации (снижения) парциальных зарядов на атомах соответствующих ионов.

Валидация силовых полей катионов и анионов проведена по совокупности транспортных свойств, как отдельных частиц, так и электролитных систем в целом.

Особое внимание в работе уделено анализу микроструктуры и микродинамики сольватации катионов, во многом определяющих макроскопические, практически важные свойства ион-молекулярных систем.

Детали молекулярно-динамического моделирования

Выбранные для изучения системы «ИЖ + растворитель» состоят из катионов 1-бутил-3-метилимидазолия (Vmim^+), тетрафтороборат анионов (BF_4^-) и молекул растворителя – пропиленкарбоната (PC). Для сравнения также была изучена аналогичная бинарная система с заменой большого многоатомного катиона на одноатомный катион лития, LiBF_4 -PC.

Для получения реалистичных динамических свойств и учёта эффектов поляризации использовались модели силовых полей с уже сниженными нецелочисленными зарядами на катионах и анионе [23]. Для Li^+ была использована модель [24] с вариацией заряда на катионе. Для растворителя использовалась полноатомная нежёсткая и неполяризуемая модель силового поля [25].

Строение катиона и растворителя с обозначениями атомов приведено на рисунке 1.

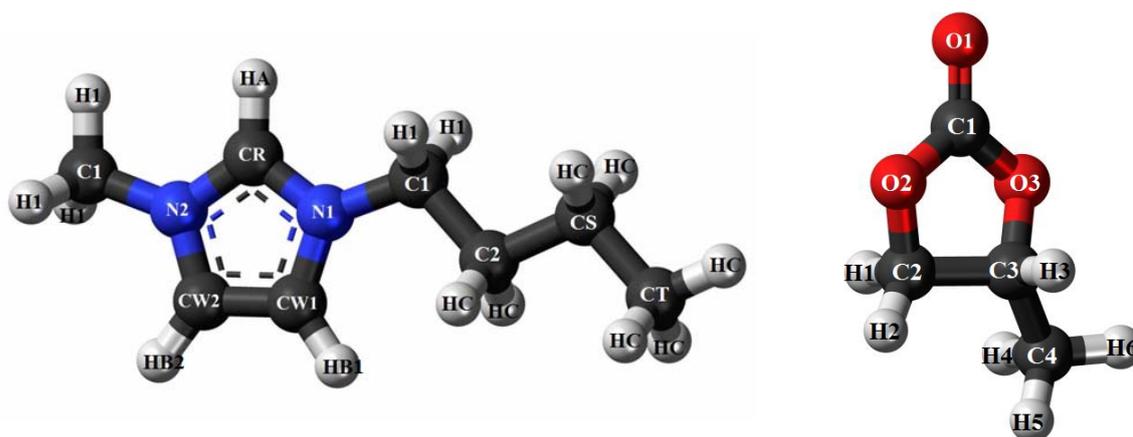


Рисунок 1. Обозначения атомов катиона Vmim^+ и PC.

Потенциалы внутримолекулярных взаимодействий были представлены суммой потенциалов связей (r), валентных (θ) и двугранных углов (φ) [23,24]

$$U_{intra} = \sum_{ij}^{bonds} \frac{K_{r,ij}}{2} (r_{ij} - r_{0,ij})^2 + \sum_{ijk}^{angle} \frac{K_{\theta,ijk}}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{0,ijk})^2 + \sum_{ijkl}^{dihed} \sum_{n=1}^5 A_n \cos^{n-1}(\varphi_{ijkl}). \quad (1)$$

В формуле (1) $K_{r,ij}$ и $K_{\theta,ijk}$ - силовые константы, а индекс «0» соответствует равновесным значениям валентных связей и углов. Двугранный угол φ выбирали таким образом, чтобы он равнялся 180° для транс- и 0° для цис-конфигураций.

Потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий вычислялась как сумма потенциалов Леннарда-Джонса и кулоновского. Последний вычисляли по методу Particle mesh Ewald (PME) в GROMACS [26] и по методу реактивного поля в MDNAES [27]

$$U_{inter} = \sum_i \sum_{j \neq i} \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right). \quad (2)$$

Параметры межмолекулярных взаимодействий для катионов и BF_4^- представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры моделей силовых полей ионов. Колонки «заряд (± 0.79)» и «заряд (± 1)» указывают на различные использованные заряды для ионов (первые – из источника [23], вторые – пересчитанные нами согласно методике [28] с целью воспроизведения моделей потенциальных полей с целочисленными зарядами для сравнения).

Атом	Масса, а.е.м.	σ , нм	ϵ , кДж/моль	Заряд (± 0.79)	Заряд (± 1)
Vmim^+					
CR	12.0112	0.355	0.29288	-0.010	-0.013
N	14.0067	0.325	0.71128	0.140	0.184
CW	12.0112	0.355	0.29288	-0.110	-0.144
HA	1.00797	0.170	0.04184	0.180	0.236
HB	1.00797	0.200	0.12552	0.170	0.223
CT	12.0112	0.350	0.27614	-0.294	-0.294
C1	12.0112	0.350	0.27614	-0.250	-0.250
C2	12.0112	0.350	0.27614	-0.076	-0.076
CS	12.0112	0.350	0.27614	-0.196	-0.196
H1	1.00797	0.250	0.12552	0.120	0.120
HC	1.00797	0.250	0.12552	0.098	0.098
Li^+					
Li	6.94	0.202590	0.0765672	0.79	1
BF_4^-					
B	10.8110	0.368	0.25104	1.01	1.28
F	18.9984	0.280	0.08368	-0.45	-0.57

Моделирование проводили с использованием программного пакета GROMACS [26] и MDNAES [27]. Для всех этапов и систем использовался термостат V -rescale с временем релаксации 10 пс и баростат Берендсена с временем релаксации 1000 пс. Временной шаг моделирования – 0.5 фс, температура – 298.15 К, ансамбль – NPT , форма ячейки – кубическая.

Были проанализированы следующие системы: бесконечно разбавленные растворы катионов Vmim^+ , Li^+ и аниона BF_4^- (1 молекула иона + 499 молекул PC), смеси пропиленкарбоната с ионной жидкостью различного мольного состава (таблица 2).

Таблица 2. Состав моделируемых систем

Мольная доля ИЖ	$N(\text{kat}^+) = N(\text{BF}_4^-)$	$N(\text{PC})$
0.01	5	495
0.05	25	475
0.2	100	400
0.5	250	250
0.75	375	125

МДМ проводили в четыре этапа: уравнивание, валидация моделей ионов (воспроизведение экспериментальных данных отобранными моделями потенциальных полей по определённым критериям), расчёт структурных свойств и микродинамических свойств сольватных оболочек катионов.

Для уравнивания всех моделируемых систем проводили моделирование длительностью 1 нс. О достижении состояния термодинамического равновесия судили по отсутствию временного дрейфа полной энергии систем.

Правильность выбора потенциальных моделей ионов подтверждали по воспроизведению динамических свойств бесконечно разбавленных систем. Время моделирования для бесконечно разбавленных систем составило 25 нс, для систем конечной концентрации – 10 нс.

На третьем этапе МДМ изучали структурные свойства: функции радиального распределения (ФРР), водородные связи и распределение координационных чисел (КЧ) в сольватных оболочках катионов. Анализ производился при помощи программного пакета TRAVIS [29]. Для изучения структурных свойств проводилось моделирование бесконечно разбавленных систем с катионами Vim^+ или Li^+ на протяжении 1 нс.

Изучение динамики молекул растворителя в сольватной оболочке катионов в бесконечно разбавленных системах проводили в программном пакете MDNAES [27]. Время моделирования составило 10 нс.

Коэффициент трансляционной самодиффузии рассчитывали из среднеквадратического смещения по методу наименьших квадратов

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle = 6Dt. \quad (3)$$

Вязкость (η) и электропроводность (σ) находили по формулам Грина-Кубо [9,27,30,31]:

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{P}^{\alpha\beta}(0) \mathbf{P}^{\alpha\beta}(\tau) \rangle, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{1}{3Vk_B T} \int_0^\infty \langle j(0) j(t) \rangle dt, \quad (5)$$

$$j = \sum_i q_i v_i, \quad (6)$$

где $\mathbf{P}^{\alpha\beta}$, j , V – недиагональные элементы тензора напряжения, мгновенный ток системы и объём системы, соответственно.

Оценку динамики молекул растворителя в сольватной оболочке катионов производили в терминах автокорреляционных функций дипольного момента $C_\mu(t)$ и времени жизни молекул в сольватной оболочке $C_r(t)$ (ур. 7,8) [27]:

$$C_\mu(t) = \left\langle \frac{\boldsymbol{\mu}(0) \boldsymbol{\mu}(t)}{|\boldsymbol{\mu}(0)| |\boldsymbol{\mu}(t)|} \right\rangle, \quad (7)$$

$$C_r(t) = \frac{\langle \sum_i p(0) p(t) \rangle}{n}, \quad (8)$$

а также соответствующих характеристических времён, аппроксимируя АКФ $C_\mu(t)$ и $C_r(t)$ моноэкспоненциальной зависимостью.

$$C(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (9)$$

Валидация моделей потенциальных полей катионов

Как уже упоминалось ранее, для катионов и аниона в [23] предложено использовать нецелочисленные заряды. Решено было сравнить такие системы с традиционными с целыми зарядами по величине коэффициента диффузии для бесконечно разбавленных растворов (255 РС + 1 $\text{Vim}^+/\text{Li}^+/\text{BF}_4^-$). Результаты представлены в таблице 3.

Экспериментальные величины коэффициента диффузии находили из предельной молярной электропроводности по уравнению Нернста-Эйнштейна:

$$D_i = \frac{RT}{z_i^2 F^2} \Lambda_i^0. \quad (10)$$

Таблица 3. Коэффициенты диффузии ионов в бесконечно разбавленных растворах в РС для моделей ионов с разными зарядами

Ион	Заряд	$D \cdot 10^{10}, \text{ м}^2/\text{с}$	Эксперимент*
Vmim^+	+1	2.3 ± 0.6	3.8
	+0.79	3.1 ± 0.5	
Li^+	+1	0.8 ± 0.4	2.2
	+0.79	2.2 ± 0.6	
BF_4^-	-1	3.7 ± 0.8	5.0
	-0.79	5.3 ± 0.5	

* Значения коэффициентов самодиффузии найдены по экспериментальным значениям предельной ионной проводимости [32].

Результаты моделирования указывают, что зарядовые модели со значением ± 0.79 лучше воспроизводят экспериментальные данные по динамическим свойствам. Соответственно, подобный учёт методов поляризации может улучшить воспроизведение динамических свойств ионов в бесконечно разбавленных системах. Для проверки подобного подхода в смесях молекулярных растворителей с ионными жидкостями было решено также использовать эти модели с модифицированными зарядами на ионах.

На рис. 2 представлены результаты МД моделирования коэффициентов самодиффузии ионов и молекул растворителя, а также вязкости и электропроводности растворов в зависимости от состава бинарных систем ионная подсистема – пропиленкарбонат в сравнении с экспериментальными данными.

Стоит упомянуть, что в отличие от ионных жидкостей с органическим катионом, LiBF_4 растворяется в РС ограниченно. Установлено [33], что насыщенный раствор имеет мольную долю около 0.40, поэтому расчёты проводились только для систем с $\chi = 0.01, 0.05, 0.20$.

Как видно из рис. 2, полученные по результатам МД моделирования транспортные характеристики достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Отдельно стоит отметить воспроизведение наличия и положения максимума на кривой зависимости электропроводности от мольной доли ИЖ для обоих типов катионов.

Из анализа рис. 2 можно заключить, что для растворов LiBF_4 характерны меньшие величины коэффициента диффузии и электропроводности, большие значения вязкости и более резкое изменение всех величин при изменении концентрации в сравнении с VmimBF_4 . Эта закономерность наблюдается даже с учётом ограниченных экспериментальных данных по LiBF_4 в РС и меньшему количеству рассчитанных для него точек на кривых. Меньший коэффициент диффузии в системе со сферическим катионом является следствием меньшей подвижности молекул в системе. На этот же факт указывает и различие в вязкости – большая вязкость для систем с литием является следствием сниженной подвижности, что вызвано особенностями сольватации катиона Li^+ по сравнению с Vmim^+ .

Результаты и обсуждение

Микроструктура сольватных оболочек катионов. Для бесконечно разбавленной системы Vmim^+ в РС были получены ФРП для пар Н--О1 (атом водорода имидазольного кольца – атом кислорода карбонильной группы), на которых можно проследить локализацию молекул растворителя вокруг катиона (рис. 3(а)). Видно, что наибольшая локализация молекул растворителя (причиной которой является образование водородных связей) происходит вокруг атомов водорода имидазольного кольца. Также наблюдается незначительная локализация вокруг атомов водорода метильной группы. При этом для первых можно выделить довольно чёткий радиус первой сольватной оболочки (ПСО) ~ 0.46 нм. На рис. 3(б) построен аналогичный график ФРП в системе с катионом лития Li^+ --О (три кислорода пропиленкарбоната). На нём явно для пары Li^+ --О1 наблюдается очень выраженный первый максимум с радиусом ПСО ~ 0.31 нм.

Из сравнения ФРП для катионов Vmim^+ и Li^+ (рис. 3) можно сделать вывод о том, что для второго характерна более сильная сольватация молекул РС. Для подтверждения этого были получены распределения координационных чисел (КЧ) в сольватных оболочках катионов в бесконечно разбавленных растворах (рис. 4). Вновь для Li^+ наблюдается сольватация с преимущественным КЧ 5, тогда как для Vmim^+ возможно большее количество вариантов одновре-

менного присутствия молекул РС с преимущественным КЧ 3, что наряду с данными ФРП указывает на менее сильную сольватацию молекул растворителя вокруг органического несимметричного катиона.

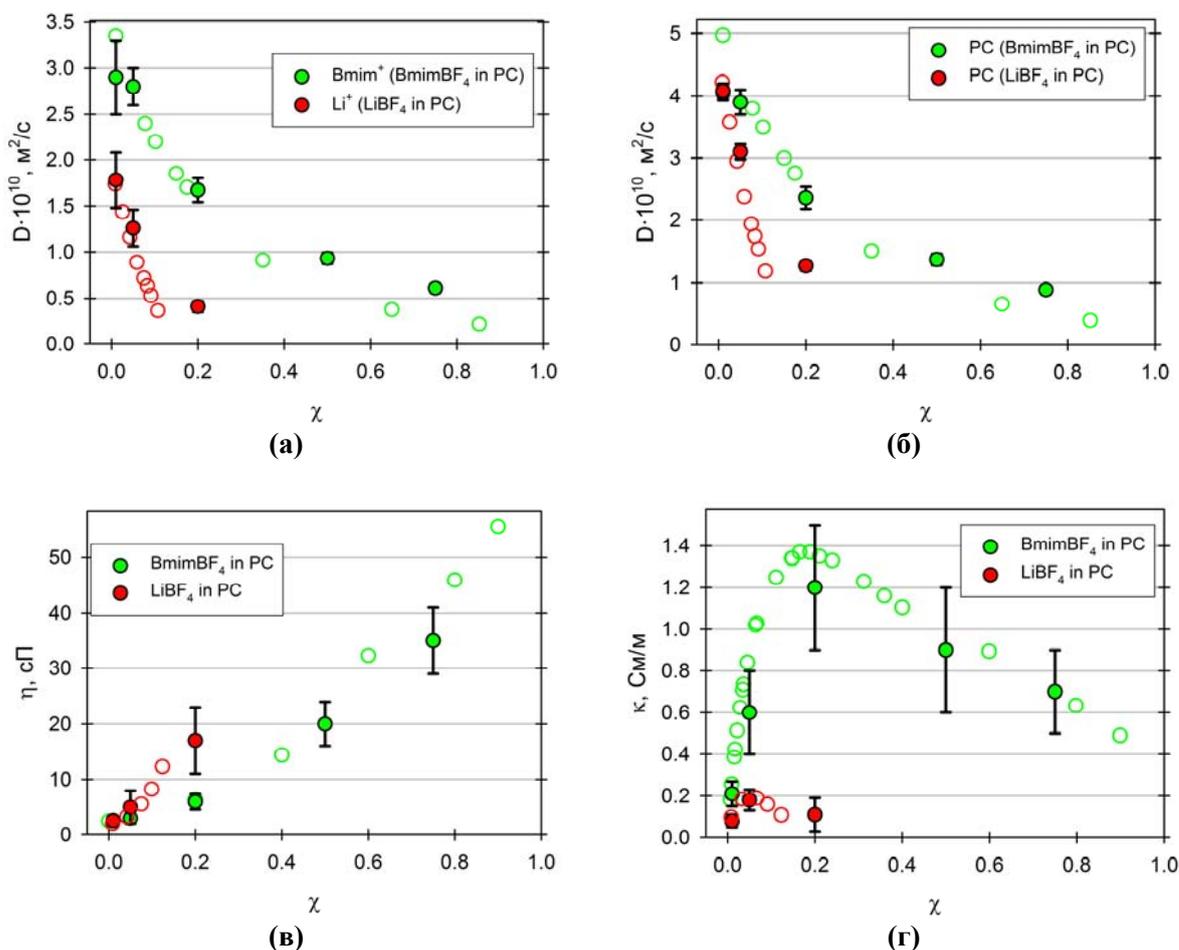


Рисунок 2. Зависимость коэффициента диффузии $Bmim^+$ и Li^+ (а), РС (б), вязкости (в) и электропроводности системы (г) от мольной доли ИЖ. Пустые метки соответствуют экспериментальным данным [32-36].

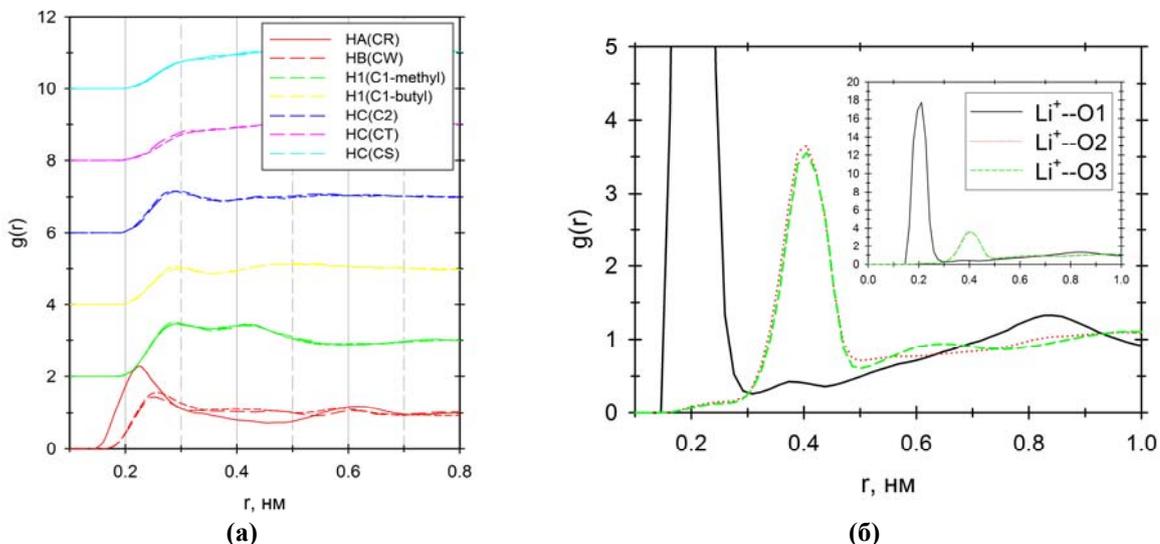


Рисунок 3. ФРП для пар H--O1 ($Bmim^+$ в РС) (а) и Li--O (Li^+ в РС) (б).

Анализ наличия слабых водородных связей между всеми атомами водорода катиона Bmim⁺ и атомом кислорода O1 молекул растворителя PC проводили, отобрав критерии для существования слабой водородной связи как H--O < 0.32 нм, C--O < 0.40 нм [37]. Расстояния находили из положения максимума на ФРП для первого соседа по всем искомым парам. Результаты представлены на рисунке 5.

Для удобства упомянутые расстояния на рис. 5 являются максимальными на соответствующих осях абсцисс и ординат. Таким образом, все атомы водорода 1-бутил-3-метилимидазолия образуют слабую водородную связь с кислородами молекул пропиленкарбоната. Самую сильную водородную связь (относительно остальных атомов водорода катиона) образует атом HA(CR), затем примерно равные по силе – HB1(CW1), HB2(CW2) и три атома H1(C1) метильной группы. Такой порядок силы связи следует ожидать, учитывая суммарный положительный заряд для трёх атомов водорода метильной группы (они образуют более сильную водородную связь, чем атомы H1(C1) бутильного радикала), эти же результаты подтверждаются функциями радиального распределения, полученными ранее в данной работе.

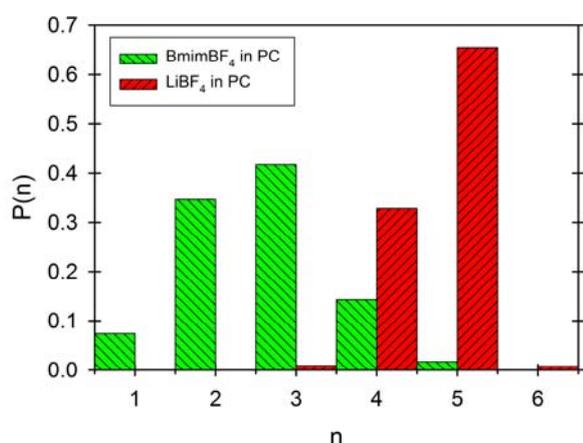


Рисунок 4. Распределение КЧ в сольватных оболочках катионов

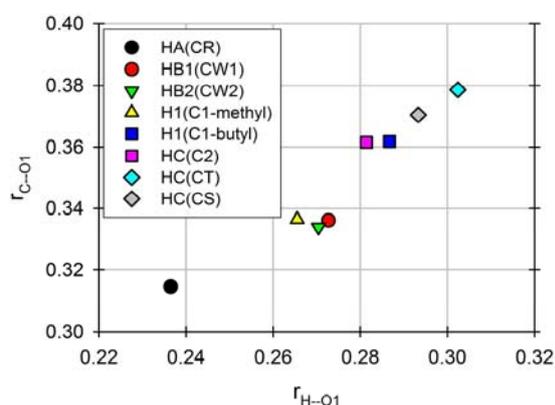
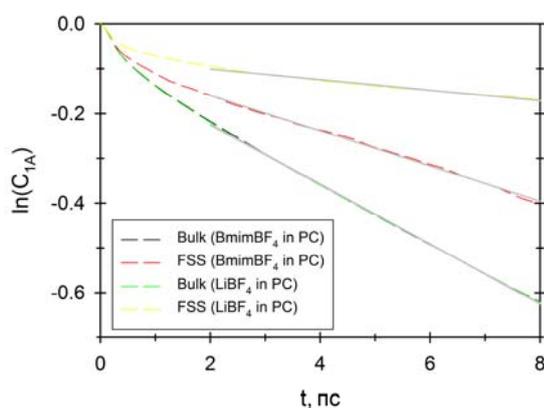
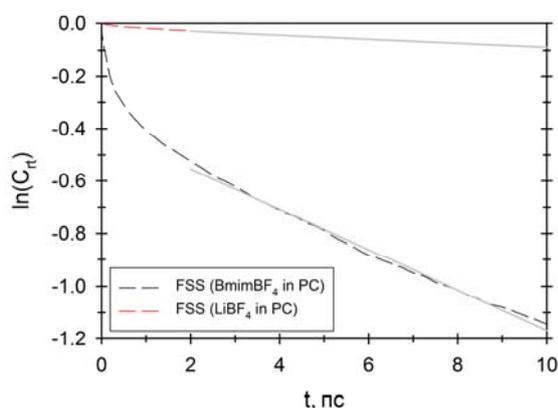


Рисунок 5. Зависимость расстояния C--O1 от H--O1 (Bmim⁺ в PC)



(а)



(б)

Рисунок 6. АКФ направления дипольного момента молекул растворителя (а) и времени жизни молекул растворителя в ПСО катионов (б). «Bulk» соответствует объёму растворителя, «FSS» – ПСО катионов.

Динамика ионной сольватации. При анализе микродинамики сольватации катионов были найдены времена переориентации молекул растворителя τ_μ и их времена жизни в первой сольватной оболочке (ПСО) катионов τ_{rl} по уравнениям (7-9). Результаты расчётов представлены в таблице 4 и на рис. 6.

Таблица 4. Времена переориентации молекул РС и их пребывания в ПСО катионов

Область	$\tau_{из}$, пс		$\tau_{пр}$, пс	
	Bmim ⁺	Li ⁺	Bmim ⁺	Li ⁺
Объём растворителя	14.9	15.0	—	—
ПСО	25.4	85.3	13.0	134.5

По полученным результатам можно сделать вывод, что катион лития является структурообразующим (время переориентации в рамках ПСО в ~5.5 раз превышает аналогичное в остальном объёме системы) и создаёт более прочную сольватную оболочку в сравнении с органическим катионом.

С другой стороны, для 1-бутил-3-метилимидазолия также характерна положительная сольватация и структурообразование вокруг катиона (время переориентации молекул растворителя почти вдвое больше в ПСО по сравнению с остальным объёмом раствора).

Выводы

В работе исследована возможность учёта эффектов поляризации в системах LiBF₄ – РС и BmimBF₄ – РС в рамках молекулярно-динамического моделирования путём вариации (снижения) зарядов атомов катионов и анионов. Это позволило воспроизвести не только экспериментальные коэффициенты диффузии катионов и аниона в бесконечно разбавленных растворах, но и воспроизвести экспериментальные концентрационные зависимости диффузии частиц, вязкости и электропроводности бинарных систем электролит-молекулярный растворитель. Полученные результаты могут служить доказательством того, что предложенный подход может быть использован для МД моделирования аналогичных систем с другими ионными жидкостями, простыми солями и молекулярными растворителями.

Используя аппарат пространственных и временных корреляционных функций, была детально изучена микроструктура и микродинамика сольватных оболочек катионов Bmim⁺ и Li⁺ в РС.

Анализ структурных характеристик указывает на образование слабых водородных связей между катионами 1-бутил-3-метилимидазолия и молекулами растворителя. Также обнаружено, что сольватная оболочка Li⁺ более структурирована и прочна по сравнению с аналогичной для Bmim⁺. Результаты анализа микродинамики указывают на то, что молекулы РС в первой сольватной оболочке Bmim⁺ являются более подвижными и обладают меньшим временем удержания по сравнению с оболочкой Li⁺.

Благодарность

Данная работа была выполнена в рамках научно-исследовательской работы «Органические модификаторы и ион-молекулярные системы и новые материалы на их основе для аналитического и электрохимического использования» (номер государственной регистрации 0118U002025) Министерства образования и науки Украины на базе кафедры неорганической химии химического факультета Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина.

Литература / References

1. Hallett J.P., Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576.
2. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K.I., Kuwabata S. New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1196-1221.
3. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal. A* **2010**, *373*, 1-56.
4. MacFarlane D.R., Forsyth M., Howlett P.C., Pringle J.M., Sun J., Annat G., Neil W., Izgorodina E.I. Ionic Liquids in Electrochemical Devices and Processes: Managing Interfacial Electrochemistry. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165-1173.
5. MacFarlane D.R., Tachikawa N., Forsyth M., Pringle J.M., Howlett P.C., Elliott G.D., Davis H.J., Watanabe M., Simon P., Angell C. Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 232-250.

6. Nishida T., Tashiro Y., Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J. Fluor. Chem.* **2003**, *120*, 135-141.
7. Kalugin O.N., Voroshylova I.V., Riabchunova A.V., Lukinova E.V., Chaban V.V. Conductometric Study of Binary Systems Based on Ionic Liquids and Acetonitrile in a wide Concentration Range. *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 188-199.
8. Marcus Y., Hefter G. Ion Pairing. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4585-4621.
9. Dommert F., Schmidt J., Qiao B., Zhao Y., Klekeler C., Delle Site L., Berger R., Holm C. Comparative Study of Two Classical Force Fields on Statics and Dynamics of [EMIM][BF₄] Investigated Via Molecular Dynamics Simulations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 224501.
10. Gkagkasa K., Ponnuchamy V., Dašić M., Stanković I. Molecular dynamics investigation of a model ionic liquid lubricant for automotive applications. *Tribol. Int.* **2017**, *113*, 83-91.
11. Thomas M., Sancho Sanz I., Holloczki O., Kirchner B. Ab initio molecular dynamics simulations of ionic liquids. In *NIC Symposium 2016*, Jülich, Germany, Feb 11-12, 2016; Binder K., Müller M., Kremer M., Schnurpfeil A., Eds.; Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, pp 117-124.
12. Yan T., Burnham C.J., Del Pópolo M.G., Voth G.A. Molecular Dynamics Simulation of Ionic Liquids: The Effect of Electronic Polarizability. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (32), 11877-11881.
13. Batista M.L.S., Coutinho J.A.P., Gomes J.R.B. Prediction of Ionic Liquids Properties through Molecular Dynamics Simulations *Curr. Phys. Chem.* **2014**, *4* (2), 151-172.
14. Fatemi S.M., Foroutan M. Recent findings about ionic liquids mixtures obtained by molecular dynamics simulation *J. Nanostructure Chem.* **2015**, *5* (3), 243-253.
15. Docampo-Álvarez B., Gómez-González V., Montes-Campos H., Otero-Mato J.M., Méndez-Morales T., Cabeza O., Gallego L.J., Lynden-Bell R.M., Ivaniššev V.B., Fedorov M.V., Varela L.M. Molecular dynamics simulation of the behaviour of water in nano-confined ionic liquid–water mixtures. *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, *28*, 464001.
16. Dasari S., Mallik B.S. Biosolvation Nature of Ionic Liquids: Molecular Dynamics Simulation of Methylated Nucleobases in Hydrated 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate. *ACS Omega* **2018**, *3* (7), 8344-8354.
17. Pratik D., Jindal K.S. Recent advances in molecular simulations of ionic liquid–ionic liquid mixtures. *COGSC* **2019**, *18*, 90-97.
18. Gómez-González V., Docampo-Álvarez B., Otero-Mato J.M., Cabeza O., Gallego L.J., Varela L.M. Molecular dynamics simulations of the structure of mixtures of protic ionic liquids and monovalent and divalent salts at the electrochemical interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 12767-12776.
19. Bedrov D., Piquemal J.-P., Borodin O., MacKerell A.D., Roux B., Schröder C. Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids and Electrolytes Using Polarizable Force Fields. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7940-7995.
20. Bhargava B.L., Balasubramanian S. Refined Potential Model for Atomistic Simulations of Ionic Liquid [Bmim][PF₆]. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114510.
21. Köddermann T., Paschek D., Ludwig R. Molecular Dynamic Simulations of Ionic Liquids: A Reliable Description of Structure, Thermodynamics and Dynamics. *Chemphyschem* **2007**, *8*, 2464-2470.
22. Cadena C., Zhao Q., Snurr R.Q., Maginn E.J. Molecular Modeling and Experimental Studies of the Thermodynamic and Transport Properties of Pyridinium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2821-2832.
23. Mondal A., Balasubramanian S.J. Quantitative prediction of physical properties of imidazolium based room temperature ionic liquids through determination of condensed phase site charges: a refined force field. *Phys. Chem.* **2014**, *118*, 3409-3422.
24. Chernozhuk T.V., Kalugin O.N., Kolesnik Ya.V. Microstructure and dynamics of single charged ions in propylene carbonate. *Kharkov Univ. Bull. Chem. Ser.* **2013**, *22* (45), 25-38.
25. Koverga V.A., Voroshylova I.V., Smortsova Y., Miannay F.A., Cordeiro N., Idrissi A., Kalugin O.N. Local structure and hydrogen bonding in liquid γ -butyrolactone and propylene carbonate: A molecular dynamics simulation. *J. Mol. Liq.* **2019**, *287*, 110912.

26. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Pall S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E. GROMACS: High Performance Molecular Simulations Through Multi-Level Parallelism from Laptops to Supercomputers. *SoftwareX* **2015**, 1-2, 19-25.
27. Kalugin O.N., Kolesnik Ya.V. MDNAES: the program set for computer simulation of ion-molecular systems by using molecular dynamics method. *Kharkov Univ. Bull. Chem. Ser.* **1999**, 4 (27), 58-79.
28. Koverga V., Kalugin O.N., Miannay F.A., Smortsova Y., Goloviznina K., Marekha B., Jedlovszky P., Idrissi A. The local structure in the BmimPF₆/acetonitrile mixture: the charge distribution effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 21890-21902.
29. Brehm M., Kirchner B. TRAVIS - a free analyzer and visualizer for Monte Carlo and molecular dynamics. *J. Chem. Inf. Model.* **2011**, 51 (8), 2007-2023.
30. Hess B. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 209-217.
31. Hansen J.P., McDonald I.R. Statistical mechanics of dense ionized matter. IV. Density and charge fluctuations in a simple molten salt. *Phys. Rev. A* **1975**, 11, 2111-2123.
32. Ryabchunova A.V., Gavryukova E.O., Kirichenko A.A., Kalugin O.N. Electrical conductivity of solutions of imidazolium ionic liquids in propylene carbonate over a wide range of concentrations. In *Modern problems of electrochemistry: education, science, production: a collection of scientific works*, Proceedings of the VII Ukrainian Congress of Electrochemistry, Kharkiv, Ukraine, Sep 21-25, 2015; Omelchuk A.O., Sahnenko M.D., Eds.; Kharkiv: NTU "KhPI", 2015, pp 155-156.
33. Varlamova T.M., Yurina E.S. Lithium perchlorate (tetrafluoroborate)-diethyl carbonate-propylene carbonate electrolyte systems. *Russ. J. Phys. Chem.* **2006**, 80, 1265-1268.
34. Marekha B.A., Kalugin O.N., Bria M., Buchner R., Idrissi A. Translational Diffusion in Mixtures of Imidazolium ILs with Polar Aprotic Molecular Solvents. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 5509-5517.
35. Phuoc H.L., Tran A.T., Walczyk D.J., Miller A.M., Yu L. Conductivity, viscosity, and thermodynamic properties of propylene carbonate solutions in ionic liquids. *J Mol. Liq.* **2017**, 246, 215-220.
36. Richardson P.M., Voice A.M., Ward I.M. Pulsed-Field Gradient NMR Self Diffusion and Ionic Conductivity Measurements for Liquid Electrolytes Containing LiBF₄ and Propylene Carbonate. *Electrochim. Acta* **2014**, 130, 606-618.
37. Grabowski S.J. Weak to Strong Hydrogen Bonds. In *Hydrogen Bonding - New Insights*. Dordrecht: Springer, 2006; pp 149-192.

Надіслано до редакції 21 жовтня 2019 р.

Д.С. Дударев, К.О. Логачова, Я.В. Колесник, О.М. Калугін. Міжчастинкові взаємодії та динаміка у розчинах BmimBF₄ і LiBF₄ у пропіленкарбонаті: МД моделювання.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Іонні рідини набули великої популярності в останні десятиліття завдяки комплексу унікальних властивостей. Попри широке використання сумішей іонних рідин з апротонними диполярними розчинниками в електрохімії, актуальним залишається прогнозування їх макроскопічних, в першу чергу транспортних, властивостей виходячи з мікроскопічної картини всієї сукупності міжчастинкових взаємодій у таких системах. Метод молекулярно-динамічного моделювання (МДМ) є одним з найбільш потужних інструментів вирішення подібного роду завдань. Однак, однією з невирішених проблем класичного МДМ іон-молекулярних систем є коректне урахування ефектів поляризації. Останнім часом для її вирішення було запропоновано використовувати варіацію ефективних зарядів іонів в розчинах.

У даній роботі представлені результати МДМ структурних і динамічних властивостей розчинів 1-бутил-3-метілімідазолій (BmimBF₄) та літій (LiBF₄) тетрафтороборатів в пропіленкарбонаті (PC) при 298.15 K в *NPT* ансамблі з використанням програмних пакетів GROMACS і MDNAES.

Показана можливість відтворення експериментальних динамічних властивостей (коефіцієнтів дифузії катіонів і розчинника, в'язкості, а також електричної провідності) бінарних систем на основі сумішей

іонних рідин з PC в широкому інтервалі концентрацій з урахуванням ефектів поляризації шляхом зменшення парціальних зарядів на атомах іонів.

Структура сольватної оболонки катіонів була вивчена в рамках функцій радіального розподілу, розподілу координаційних чисел, а також наявності водневих зв'язків між органічним катіоном і молекулами розчинника. Результати вказують на більш міцну і структуровану сольватну оболонку катіона Li⁺ в порівнянні з Bmim⁺, що узгоджується з висновками про рухливості цих катіонів. Часи переорієнтації молекул пропіленкарбонату і часи їхнього життя в перших сольватних оболонках катіонів виявилися в кілька разів вищими для літій катіону.

Ключові слова: 1-бутил-3-метилімідазолій тетрафтороборат, літій тетрафтороборат, пропіленкарбонат, молекулярно-динамічне моделювання, ефекти поляризації, мікроструктура, мікродинаміка, сольватна оболонка.

D.S. Dudarev, K.O. Logacheva, Ya.V. Kolesnik, O.N. Kalugin. Interparticle interactions and dynamics in BmimBF₄ and LiBF₄ solutions in propylene carbonate: MD simulation.

V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Inorganic chemistry department, 4 Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

Ionic liquids have gained immense popularity in recent decades due to a combination of unique properties. Despite the widespread use of ionic liquids mixtures with aprotic dipolar solvents in electrochemistry, it remains relevant to predict their macroscopic, primarily transport, properties based on the microscopic picture of the entire set of interparticle interactions in such systems. The method of molecular dynamics simulation (MDS) is one of the most powerful tools for solving problems of this kind. However, one of the unsolved problems of the classical MDS of ion-molecular systems is the correct accounting of polarization effects. Recently it was proposed to use a variation of the effective ion charges in solutions to solve this task.

This paper presents the results of the MDS structural and dynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium (BmimBF₄) and lithium (LiBF₄) tetrafluoroborates solutions in propylene carbonate (PC) at 298.15 K in *NPT* ensemble using GROMACS and MDNAES software packages.

The possibility of reproducing the experimental dynamic properties (diffusion coefficients of cations and solvent, viscosity, and electrical conductivity) of binary systems based on mixtures of ionic liquids with PC in a wide concentration range was shown. Polarization effects were taken into account by reducing the partial charges of the ion atoms.

The structure of the solvation shell of cations was studied within the framework of radial distribution functions, distribution of coordination numbers and the presence of hydrogen bonds between the organic cation and solvent molecules. The results point to stronger and more structured solvation shell of the Li⁺ cation compared to Bmim⁺, which is consistent with the conclusions about the mobility of these cations. The reorientation times of propylene carbonate molecules and their lifetimes in the framework of the first solvation shells of the cations are several times higher for the lithium cation.

Keywords: 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, lithium tetrafluoroborate, propylene carbonate, molecular dynamics simulation, polarization effects, microstructure, microdynamics, solvation shell.

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 33 (56), 2019