



Imidazólium alapú ionos folyadékok felületének szerkezeti és dinamikai vizsgálata számítógépes szimulációk segítségével

Tóth Ugyonka Helga

Eszterházy Károly Katolikus Egyetem

V. évfolyam, kémia - matematika tanár

Témavezető: Jedlovsky Pál

Eszterházy Károly Katolikus Egyetem

Egyetemi tanár, Kémia Tanszék

37. Országos Tudományos Diákköri Konferencia

Lezárás dátuma: 2024.12.18.

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Jedlovsky Pálnak útmutatásáért és értékes tanácsaiért.

Köszönöm Dr. Hantal Györgynek a szimulációk és az analízisek elvégzésében nyújtott segítségét.

Köszönöm továbbá Dr. Miguel Jorge-nak, Dr. Abdenacer Idrissinek és Dr. Szilágyi Istvánnak dolgozatom témájának felvetését, valamint szakmai tanácsaikat és segítségüket a munkafolyamat során.

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	3
1. Bevezetés.....	4
2. A számítógépes szimulációs módszerek.....	5
2.1. Molekuláris dinamikai szimulációk	7
2.2. A szimulációk gyakorlati kérdései.....	9
3. Határfelületek vizsgálata számítógépes szimulációval	11
3.1. Az ITIM módszer	13
3.2. Voronoi analízis	14
4. A munka előzményei, elméleti háttér	15
5. Az általunk végzett vizsgálatok.....	17
5.1. Célkitűzések	17
5.2. Az elvégzett szimulációk.....	18
5.3. Felületi dinamikai számítások	20
6. Eredmények és következtetések.....	21
6.1. A határfelület tulajdonságai	21
6.2. A felületi molekulák laterális önasszociációja	26
6.3. A határfelület dinamikai jellemzői	29
7. Összefoglalás.....	33
8. Irodalomjegyzék.....	35

1. Bevezetés

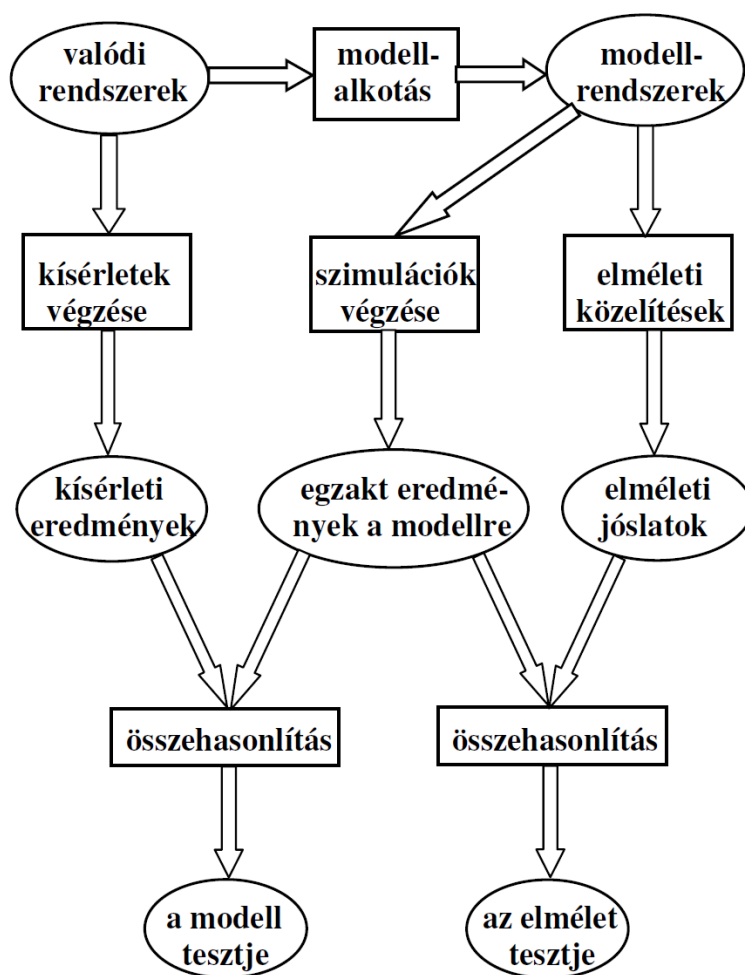
A szimulációk a modern tudomány és technológia szerves részét képezik. Lehetővé teszik, hogy összetett rendszerek viselkedését vizsgáljuk, azt az alkalmazott modell szintjén megértsük, teszteljük, illetve előre jelezzük. A vizsgált folyamatok mögött álló fizikai, kémiai vagy éppen biológiai törvények ismeretében a számítógépes szimulációs módszerek által végrehajthatunk olyan kísérleteket is, melyek laboratóriumi vizsgálata veszélyes, költséges vagy akár lehetetlen lenne. Ilyen módon meghatározhatjuk például egy távoli üstökös pályáját, vagy megjósolhatjuk milyen időjárásra számíthatunk balatoni nyaralásunk alatt. A legsikeresebb Forma-1-es csapatok mögött is komoly szimulációs munkák állnak, ezek segítségével tudják tesztelni a tervezett versenyautók aerodinamikai tulajdonságait [1]. A modern gyógyszerkutatás is először szimulációk segítségével vizsgálja a potenciális gyógyszermolekulák viselkedését és hatását. Kémiai rendszerek szimulációja során az adott rendszer szerkezeti és dinamikai tulajdonságait vizsgáljuk klasszikus vagy kvantummechanikai megközelítésben. A technológia fejlődésével egyre nagyobb és egyre komplexebb rendszereket tanulmányozhatunk. A számítógépes hardverek fejlődése és a modellezési igények egymást kölcsönösen ösztönzik, a technológiai előrelépések folyamatosan új utakat nyitnak a kutatások számára.

Az ionos folyadékok különleges fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkező anyagok, tulajdonságaik közül kiemelkedik alacsony illékonyságuk, mely nagy mértékben csökkenti a szennyezés és hulladék mértéket a klasszikus, igen illékony szerves oldószerekhez képest. Ezáltal egyes ionos folyadékok környezetbarát, „zöld” alternatívát kínálnak számos kémiai szintézishez, elektrokémiai reakciókhoz, gázmegkötéshez. Széleskörű alkalmazási lehetőségeik miatt az elmúlt években számos laboratóriumi és elméleti kutatás tárgyát képezték, azonban ezen kutatások nagy része a folyadék tömbfázisára irányult. Viszonylag kevés figyelmet kapott a folyadék-szilárd, illetve a folyadék-gőz határfelületek vizsgálata, holott számos gyakorlati alkalmazás függ annak tulajdonságaitól. Fontos példák erre az extrakció, a heterogén katalízis vagy épp a gázmegkötés. Munkám során négy imidazólium alapú rendszer folyadék-gőz határfelületét vizsgáltam molekuláris dinamikai szimulációk segítségével. A kutatás során a határfelület molekuláris szintű szerkezetének, illetve annak dinamikai tulajdonságainak megértésére helyeztem a hangsúlyt. A dolgozat második fejezetében bemutatom a számítógépes szimulációs módszereket, a harmadikban pedig a határfelületek számítógépes vizsgálatának általam alkalmazott módszereit. A negyedik fejezetben a kutatás irodalmi előzményeit tekintem át, felvázolva a korábbi releváns eredményeket. Az ötödik és hatodik fejezetben a részletesen ismertem az elvégzett számításokat és azok alapján kapott eredményeket.

2. A számítógépes szimulációs módszerek

A számítási kémia a kémiai tudományok egyik legdinamikusabban fejlődő ága. Immáron több mint hét évtized telt el azóta, hogy Metropolis és munkatársai 1953-ban Los Alamosban elvégezték az első folyadékokkal kapcsolatos szimulációt, ezzel forradalmi újítást hozva a rendezetlen rendszerek statisztikus mechanikai vizsgálatába [2]. A szimulációk iránti érdeklődés azóta sem csökkent, sőt a számítástechnika fejlődésével jelentőségük csak tovább nőtt.

A rendezetlen kémiai rendszerek vizsgálatának három alappillére az elméleti közelítések, a szimulációk és a kísérletek alkotják. Ezek együttes alkalmazásával kaphatjuk a legátfogóbb képet a vizsgált rendszer szerkezeti és dinamikai tulajdonságairól. A módszerek közötti kapcsolatot, az 2.1 ábra szemlélteti:



2.1. ábra: A számítógépes szimuláció helye a rendezetlen, kondenzált fázisú rendszerek tulajdonságainak vizsgálatában [3].

A számítógépes szimulációk alapja egy olyan modellrendszer megalkotása, amelyből kísérletileg mérhető és közvetlenül nem mérhető tulajdonságokat is számíthatunk. Az előbbieket összevetve a kísérleti eredményekkel ellenőrizhetjük a modell helyességét. Ha ezek jó egyezést mutatnak, az a modell megbízhatóságát, és közvetett módon a nem mérhető eredmények érvényességét valószínűsíti. Azonos modellek alkalmazása mellett pedig az elméletek helyességét ellenőrizhetjük a szimulációk segítségével.

A kondenzált rendszerek szerkezeti és dinamikai tulajdonságainak megismerése összetett feladat. A gázfázisú molekuláris rendszerek leírása lényegesen egyszerűbb, hiszen a részecskék közötti gyenge kölcsönhatások miatt aligha beszélhetünk szerkezet kialakulásáról. Az ideális gázokra vonatkozó állapotegyenlet – noha a valóságban ilyen ideális gázok nem léteznek – kiváló referenciaként szolgálhat, a gyakorlatban pedig a reális gázok tulajdonságairól az ideális gázzal való közelítés kvalitatív szinten sokszor megfelelő leírást ad. Kristályos szerkezetű rendszerek esetében a szimmetriák kihasználása segíthet abban, hogy csupán néhány atomra redukálhassuk a rendszert. A folyadékok, oldatok, amorf szilárd anyagok és egyéb rendezetlen kondenzált fázisú rendszerek vizsgálata ennél jóval bonyolultabb, hasonló egyszerűsítések nem állnak rendelkezésünkre [4]. Ezen rendszerek statisztikus mechanikai alapon történő vizsgálatában a számítógépes szimulációk kiemelten fontos szerepet töltenek be. A szimulációk során a rendszer mikroszkopikus tulajdonságai alapján következtethetünk annak makroszkopikus tulajdonságaira (pl. nyomás, hőmérséklet, stb.). Amennyiben ismerjük a részecskék közötti kölcsönhatásokat leíró potenciálfüggvényeket, előállíthatunk olyan mikroállapotú rendszereket, melyek együttese valamilyen statisztikus mechanikai sokaságot alkot (kanonikus, nagykanonikus, stb.), ez a sokaság a makroszkopikus rendszer modelljének tekinthető.

Az említett rendszerek szimulációjának két alapvető változata ismeretes: a Monte Carlo (MC) és a molekuláris dinamika (MD). E két módszer között jelentős elvi különbségek vannak. A Monte Carlo egy sztochasztikus módszer, melynek segítségével egyensúlyi rendszerek statikus jellemzői számíthatók. A módszer lényege abban áll, hogy a részecskék helykoordinátái által definiált konfigurációs térből végzünk véletlenszerű mintavételezést, és az így kapott mikroállapotok alapján a sokaságátlagból számítjuk ki a keresett makroszkopikus tulajdonságokat. Fontos megjegyezni, hogy a MC szimulációk során nem egyetlen rendszert követünk végig egy adott időintervallumon, hanem különálló rendszerek egyedi állapotait vizsgáljuk egy-egy adott időpillanatban. Ebből következik, hogy az MC szimulációk nem alkalmasak nemegyensúlyi rendszerek, valamint időfüggések vizsgálatára.

Ezzel ellentétben molekuláris dinamikai szimulációk esetében a rendszer viselkedését az idő függvényében vizsgáljuk. Ilyenkor a részecskékre vonatkozó klasszikus vagy kvantummechanikai mozgásegyenletek megoldásával kapjuk meg a rendszer trajektóriáját, a keresett fizikai mennyiségek pedig a trajektória mentén számított időátlagként adódnak. Az MD determinisztikus módszer, vagyis ha ismert a rendszer kezdeti helye a fázistérben, akkor a mozgásegyenletek bármely időpillanatban egyértelműen meghatározzák a rendszer helyét, így a trajektória már a kezdeti feltételekben meghatározott.

A Monte Carlo és a molekuláris dinamika módszerek lényegi azonossága az egyensúlyi rendszerek időfüggetlen tulajdonságainak számítása során az ergodikus hipotézisből következik, mely a statisztikus mechanika egyik alapvető posztulátuma. E szerint az egyensúlyi rendszerek esetében a sokaságátlag és az időátlag ekvivalens. Ezt, amennyiben A jelöli azt a mennyiséget, melynek várható értéket keressük, az alábbi képlettel fejezhetjük ki:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t) dt = \int A(\Gamma) f(\Gamma) d\Gamma. \quad (2.1)$$

A képletben τ jelöli a mérés időtartalmát, Γ a $6N$ dimenziós fázistér egy pontja, $f(\Gamma)$ pedig az adott sokaság valószínűségi sűrűségfüggvénye. Mivel munkám során kizárólag az MD módszert alkalmaztam, így a következőkben ezt a módszert ismertetem részletesen.

2.1. Molekuláris dinamikai szimulációk

A molekuláris dinamika módszere a klasszikus mechanika alapelvein nyugszik, és a rendszer mikroszkopikus dinamikájának vizsgálata révén nyújt betekintést annak makroszkopikus tulajdonságaiba. A szimuláció során a rendszert alkotó részecskék mozgásegyenleteit numerikusan oldjuk meg, lehetővé téve a rendszer időbeni fejlődésének pontos leírását [3,5].

A konzervatív rendszer teljes energiáját megadhatjuk az ún. Hamilton (H) függvénnyel, mint a kinetikus és potenciális energia összegét:

$$H(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) \equiv H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{q}^N), \quad (2.2)$$

ahol $\mathbf{p}_N$ az összes részecske impulzusvektorát, $\mathbf{q}_N$ az összes részecske általánosított helyvektorát, m_i a tömegét, V pedig a rendszer potenciális energiáját jelöli. Az így kapott mozgásegyenletek a következők:

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\partial H(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (2.3)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)}{\partial \mathbf{q}_i} = -\frac{\partial V(\mathbf{q}^N)}{\partial \mathbf{q}_i} \equiv \mathbf{F}_i. \quad (2.4)$$

A fenti egyenletek $6N$ egyenletből álló elsőrendű differenciálegyenlet rendszert alkotnak, mely a szabadsági fokok nagy száma miatt analitikus módszerekkel nem oldható meg. Közelítő numerikus módszerek segítségével kell hát folyamodnunk. Általában erre a célra a Verlet-Stömer algoritmust szokás alkalmazni [3]. Az algoritmus alapja a helyvektor analitikus függvényének Taylor-sorfejtése a t_0 időpont körül, majd ennek $t_0 + \Delta t$ és $t_0 - \Delta t$ időpillanatokban történő meghatározása:

$$\mathbf{q}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{q}_i(t) + \Delta t \dot{\mathbf{q}}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \ddot{\mathbf{q}}_i(t) + \dots \quad (2.5)$$

$$\mathbf{q}_i(t_0 - \Delta t) = \mathbf{q}_i(t) - \Delta t \dot{\mathbf{q}}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \ddot{\mathbf{q}}_i(t) - \dots \quad (2.6)$$

Összeadva a két egyenletet, valamint a negyed- és magasabb rendű tagokat elhanyagolva a molekuláris pozíciók megváltozásának egyenletét kapjuk:

$$\mathbf{q}_i(t_0 + \Delta t) = 2\mathbf{q}_i(t_0) - \mathbf{q}_i(t_0 - \Delta t) + (\Delta t)^2 \ddot{\mathbf{q}}_i(t_0) + o((\Delta t)^4). \quad (2.7)$$

Az egyenlet alapján a következő időpillanathoz tartozó pozíciók számításakor a hiba legfeljebb negyedrendű lehet, mivel annak kiszámításához csak a két azt megelőző pillanat pozícióit és a még egyvel korábbi időpillanat gyorsulását használjuk fel. A fenti eljárás azonban nem tartalmazza a részecskék sebességét, ami a kinetikus energia, és így a teljes energia meghatározásához szükséges lenne. A részecskék sebességét az alábbi egyenlettel számíthatjuk:

$$\dot{\mathbf{q}}_i(t) = \frac{\mathbf{q}_i(t + \Delta t) - \mathbf{q}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (2.8)$$

A módszer hátránya, hogy itt a hiba már másodrendben jelentkezik, emiatt egyre elterjedtebbek az ún. prediktor-korrektor típusú algoritmusok, melyek iteratív módon finomítanak egy kezdeti durva becslést egészen a szükséges pontosságig.

Kulcsfontosságú kérdés az integrálás Δt időlépéseinek megválasztása, mivel túl nagy lépések esetén a szimuláció instabillá válik, míg a túl kis időlépés jelentősen növeli a számítási igényt. Ezt az időlépést célszerű a rendszert alkotó részecskék mozgásának a karakterisztikus idejénél valamivel kisebbre választani, ennek megfelelően a molekuláris dinamikai szimulációk időlépése általában a néhány femtoszekundum tartományába esik.

2.2. A szimulációk gyakorlati kérdései

2.2.1. Az alkalmazott potenciálfüggvények

A szimulációk során kiemelkedően fontos a megfelelő potenciálfüggvény kiválasztása, hiszen ez határozza meg a részecskék közötti kölcsönhatásokat és ezen keresztül a rendszer energiáját. Klasszikus mechanikai megközelítésben a potenciálfüggvény alapján számított erők, valamint a tömegek ismeretében Newton II. törvénye alapján számítható a gyorsulás, mely elengedhetetlen az elmozdulás pontos meghatározásához. Mivel az egyes részecskékre ható erők a potenciálfüggvények deriváltjaként adódnak, elengedhetetlen, hogy azok differenciálhatóak legyenek. Egy N részecskéből álló rendszer teljes potenciális energiája az alábbi egyenlettel adható meg:

$$V(\mathbf{q}^N) = \sum_{i=1}^N v_1(\mathbf{q}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N v_2(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{\substack{k>i \\ k>j}}^N \Delta v_3(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k) + \dots + \Delta v_N(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_N), \quad (2.9)$$

ahol a $v_1(\mathbf{q}_i)$ a külső tér hatása a $\mathbf{q}_i$ pontban levő részecskére, $v_2(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$ a $\mathbf{q}_i$ és $\mathbf{q}_j$ pontokban lévő részecskék párkölcsönhatásának energiája, $\Delta v_3(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k)$ a $\mathbf{q}_i$ -ben, $\mathbf{q}_j$ -ben és $\mathbf{q}_k$ -ban lévő részecskehármas többletenergiája az izolált részecskepárokhoz képest, a $\Delta v_N(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_N)$ tag pedig azt a potenciális energiakülönbséget jelöli, amely nem szerepel a korábbi tagokban. Bár ez a kifejezés elvileg pontos, gyakorlati alkalmazása korlátozott, ugyanis a párkölcsönhatásoknál magasabb rendű tagok számításának időigénye igen nagy. Ennek csökkentése érdekében a potenciálfüggvények egyszerűsítése elengedhetetlen. Erre egy lehetséges megoldás a harmad- és magasabb rendű tagoknak a kéttest-kölcsönhatásba átlagos módon történő beépítése. Az így kapott kétrészecske potenciálfüggvényt (v_2^{eff}) effektív párpotenciálnak nevezzük. Ilyenkor a 2.9. egyenlet külső tér hiányában a következő alakra egyszerűsödik:

$$V(\mathbf{q}^N) \approx \sum_{i=1}^N v_2^{eff}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j). \quad (2.10)$$

Az egyre nagyobb számítási kapacitás lehetővé teszi, az egyre pontosabb eredményekre való törekvés pedig megköveteli az egyre pontosabb potenciálfüggvények használatát. Napjainkban is elterjedt és gyakran alkalmazott a két paraméteres (ε , σ) Lennard-Jones potenciál [3], mely a részecskék közötti vonzó és taszító erőket is figyelembe veszi:

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.11)$$

A fenti kifejezésben r a részecskék közötti távolságot jelöli. Amennyiben a rendszer töltéssel rendelkező részecskéket is tartalmaz, a potenciális energia részét képezi a Coulomb-kölcsönhatásból eredő erő is, amit az ún. Coulomb-potenciál ír le:

$$V_c(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_A q_B}{r}. \quad (2.12)$$

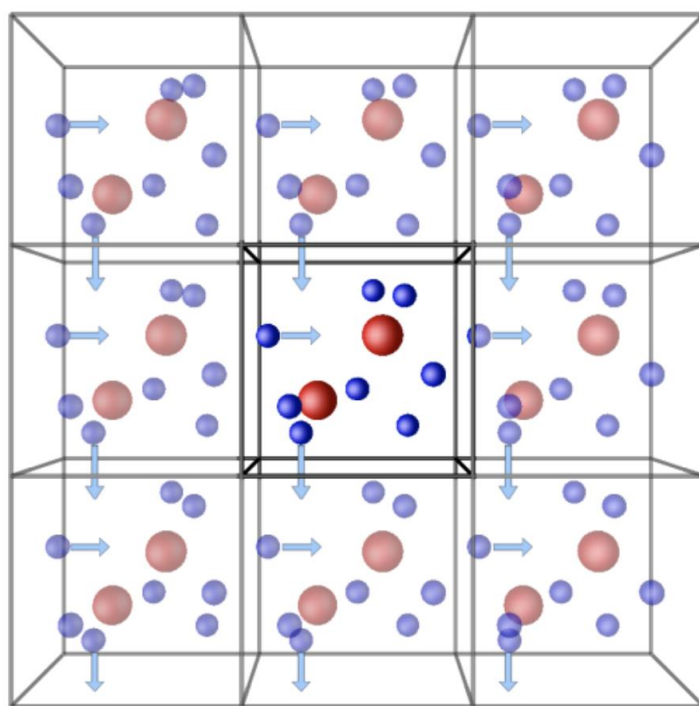
A fenti egyenletben ε_0 a vákuum permittivitása, q_A és q_B pedig a két kölcsönható részecske töltése.

2.2.2. A periodikus határfelületek

Noha a számítógépek rohamos fejlődésével egyre nagyobb rendszerek szimulációja is lehetővé válik, e rendszerek még mindig néhány tízezer atomra korlátozódnak, ami sok nagyságrenddel kisebb, mint a makroszkopikus rendszereket alkotó atomok száma. Ennek egyik következménye, hogy a szimulációs cella felületén található atomok aránya sokkal nagyobb, mint a valós rendszerekben. Hogy elkerüljük ezekből a nem valós határfelületi jelenségekből származó hibákat, a szimulációk során az ún. periodikus határfeltételeket alkalmazzuk [3]. Ez azt jelenti, hogy a szimulációs dobozt minden oldalról saját maga eltolt képmásával vesszük körül, ezáltal ha egy részecske kilép a cella egyik oldalán, akkor a vele szemközti oldalon vissza is tér, és így rendszerünket a tér minden irányában végtelen nagyságúra terjesztjük ki. Ezt szemlélteti a 2.2. ábra. A fenti eljárás miatt fontos, hogy a szimulációs doboz olyan alakú legyen, hogy kizárólag eltolás segítségével hézag- és átfedésmentesen ki tudja tölteni a teret. A gyakorlatban a kocka vagy téglatest alakú szimulációs dobozok terjedtek el a leginkább, de különleges esetekben használhatunk akár rombikus dodekaéder vagy csonkolt oktaéder alakú cellákat is.

A periodikus határfelület alkalmazása által fizikai tartalommal nem rendelkező periodicitást viszünk a vizsgált rendszerbe, ami a számított mennyiségek jelentős hibáját okozhatja. Az ilyen

hibák elkerülése érdekében a szimuláció során egy részecske kölcsönhatását legfeljebb a körülötte levő cellába írható legnagyobb sugarú gömbön belüli szomszédokkal vesszük figyelembe. Ezáltal a távolságfüggő kölcsönhatások (mint a Lennard-Jones vagy a Coulomb kölcsönhatások) számítása jelentősen egyszerűsödik. A Lennard-Jones kölcsönhatás esetén a potenciálfüggvény gyors, a távolság hatodik hatványával arányos lecsengése miatt a hosszútávú járulékok elhanyagolása nem okoz jelentős hibát, hiszen a függvény értéke gyorsan tart a nullához. Ezzel szemben a távolság reciprokéval lecsengő Coulomb-kölcsönhatás esetén ez a levágás komoly hibát eredményezhet, amit korrigálni kell. A hiba korrekciójára több módszer is kifejlesztettek, melyek közül a két legfontosabb a reakcióter-korrekciónak módszere [3,6] és az Ewald-összegzés [3,7,8]. Ezek egyenértékűségét a rendszer energiájának számításában igazolták [9]. Az Ewald-összegzés a kölcsönhatásokat két részre bontja: egy gyorsan lecsengő rövid távú komponensre, amelyet a valós térben számítunk, valamint egy hosszútávú komponensre, melyet a Fourier-transzformáció segítségével határozhatunk meg.



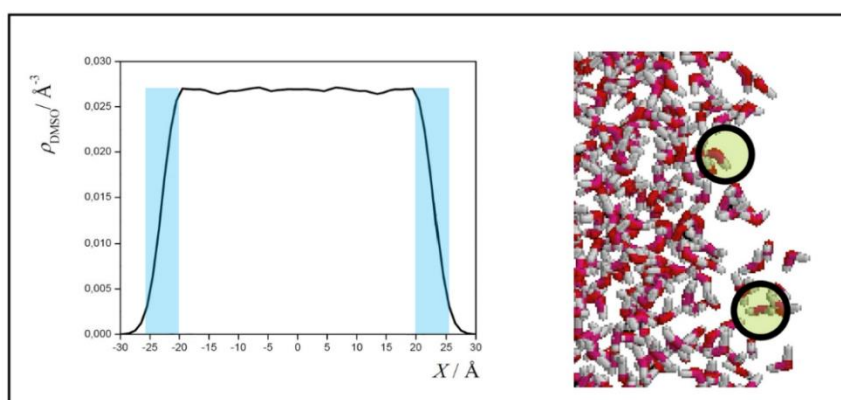
2.2. Ábra: Periodikus határfelületek alkalmazása [10].

3. Határfelületek vizsgálata számítógépes szimulációval

Makroszkopikus rendszerek esetében elmondható, hogy a felületi réteget alkotó részecskék száma sok nagyságrenddel elmarad a tömbfázist alkotókéétól. Tulajdonságai jelentős eltéréseket mutathatnak a tömbfáziséhoz képest, valamint meghatározzák a teljes rendszer számos jellemzőjét, mint például a gőznyomást vagy épp a felületi feszültséget. Ezen tulajdonságok az

alkalmazási lehetőségek szempontjából is relevánsak, hiszen sok folyamat a felületen megy végbe (pl. adszorpció, deszorpció, heterogén katalitikus reakciók stb.) [11,12]. Épp ezért az elmúlt évtizedekben jelentős hangsúly került a határfelületek molekuláris szintű tulajdonságainak egyre pontosabb meghatározására és megértésére, mind kísérleti, mind pedig szimulációs úton. Elterjedtebb felületvizsgáló kísérleti technológiák például a röntgen- és neutronreflexiók eljárások [13–15], az összefrekvencia keltési (SFG) vagy a második felharmonikus keltési (SHG) spektroszkópia [16–19]. Azonban a laboratóriumi folyamatok során nagy kihívást jelent, hogy akár már kis mennyiségű szennyező anyag is nagy mértékben módosíthatja a felület tulajdonságait [20,21]. A kísérleti eredmények kiegészítésére és megerősítésére kiváló megoldást jelenthetnek a számítógépes szimulációk, hiszen ezek atomi szintű felbontásban képesek megmutatni a vizsgált rendszer alkalmasan választott modelljének határfelületét és az ott végbemenő folyamatokat.

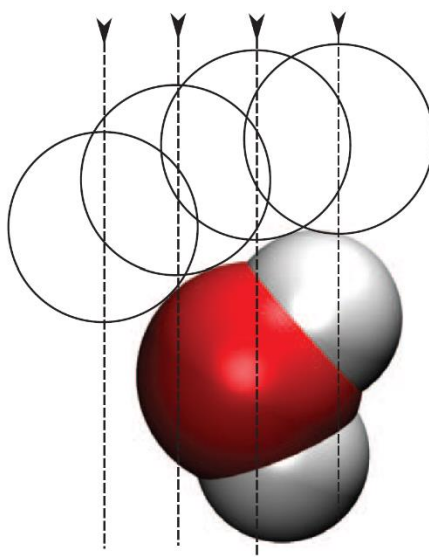
A számítógépes szimulációk esetében azonban felmerül az a nehézség, hogy a folyadék felülete nem molekulárisan sík, hanem kapilláris hullámoktól érdes. A felületi részecskék azonosításának hagyományos módszerei leggyakrabban a sűrűségprofilok alapján működtek, és azokat a molekulákat, ionokat tekintették határfelületinek, melyek a két fázis közötti átmeneti sűrűségi régióban találhatók. Így azonban olyan molekulákat is határfelületinek tekintenek, amelyek bár a fázis belsejében helyezkednek el, de a sűrűség alapján még az átmeneti régióban találhatók. Ezzel szemben más molekulák kimaradhatnak a vizsgálatból, annak ellenére, hogy valóban határfelületiek, mivel kívül esnek a meghatározott sűrűség tartományon. Jól látható, hogy a kapilláris hullámok elhanyagolása miatt ez a módszer rendszeres hibával terhelt. Ezt illusztrálja a 3.1. ábra.



3.1. ábra: Határfelület meghatározása sűrűség profil alapján és az ebből származó hiba [22].

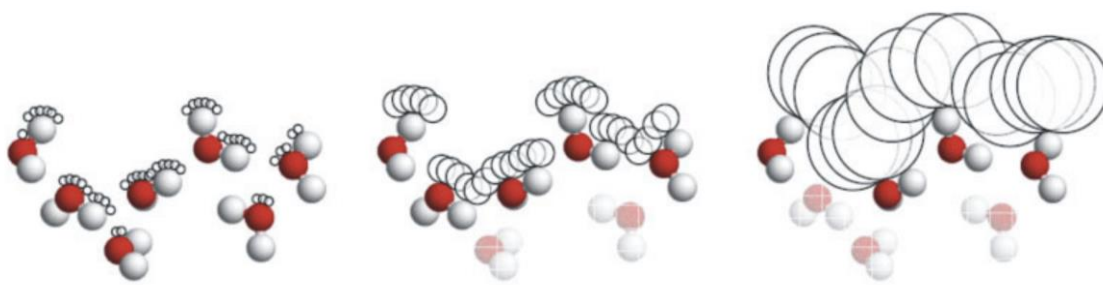
3.1. Az ITIM módszer

A probléma hatékony megoldására számos megközelítést és eljárást dolgoztak ki [23–26]. Ezek közül kiemelkedik az ITIM (Identification of The Truly Interfacial Molecules) módszer, mely igen hatékony kompromisszumnak bizonyult a pontosság és a számításigény tekintetében [27]. Az ITIM analízis a valóban felületi molekulák azonosítása által képes meghatározni a határfelület molekuláris szerkezetét. A folyamat alapgondolata egyszerű, de épp ezért elegáns: ahogy a 3.2. ábrán is látható, a makroszkopikus síkra merőleges egyenesek mentén próbagolyókat mozgat a vizsgált felület irányába. Amint egy próbagolyó megérint egy molekulát, az eljárás azt határfelületinek tekinti. Az összes tesztvonal vizsgálata után meghatározható a valóban felületi molekulák teljes halmaza. A módszer további előnye, hogy nem csak a határfelületi molekulákat képes azonosítani, hanem a további rétegeket is. Ehhez csupán annyi szükséges, hogy az első rétegben azonosított molekulák figyelmen kívül hagyásával ismételjük meg az ITIM analízist [24].



3.2. ábra: Az ITIM algoritmus sematikus reprezentációja [26].

A próbagolyó sugara jelentős hatással van az elemzés pontosságára. Ennek megválasztásánál célszerű arra törekedni, hogy a vizsgált rendszer atomjainak sugarához hasonló méretű legyen. A túl kicsi és túl nagy méretű próbagolyó is hibaforrás lehet, előbbi esetben olyan molekulák is felületiként kerülhetnek azonosításra, melyek a további rétegekben vannak, utóbbi esetben pedig valóban felületi molekulák kerülhetnek elhanyagolásra. Ezt szemlélteti a 3.3. ábra.



3.3. ábra: A próbagolyó méretének hatása a felületiként azonosított molekulák listájára. A baloldali esetben a próbagolyó sugara túl kicsi, a jobboldali esetben túl nagy, a középső esetben éppen megfelelő méretű [24].

A határfelületi molekulák ismeretében meghatározható a folyadék fázis valódi határfelülete, és számítható annak számos további tulajdonsága, mint például az egyes rétegek közötti távolság, a felületi molekulák orientációja, egyes komponensek esetleges felületi adszorpciója, vagy a felületi molekulák közötti laterális kölcsönhatások erőssége.

3.2. Voronoi analízis

Kétkomponensű rendszerek önasszociációjának egy lehetséges vizsgálati módszere a Voronoi analízis [28]. Egy térbeli diszkrét pontrendszerben minden ponthoz tartozik egy ún. Voronoi poliéder, mely azon térbeli pontok mértani helyét foglalja magában, melyek közelebb vannak az adott ponthoz, mint a diszkrét pontrendszer bármely másik pontjához. Ezek a poliéderek a teret hézag- és átfedésmentesen osztják fel. A poliéderek határoló lapjai azon pontok mértani helyét adják meg, ahol az adott ponttól és egy adott szomszédjától mért távolság egyenlő [29]. A Voronoi poliéderek térfogata megmutatja, mekkora tér áll rendelkezésre egy adott pont számára, míg a térfogat reciproka értéke a pont körüli lokális sűrűséget jellemzi. Zaninetti már 1992-ben megmutatta, hogy ha a pontok eloszlása nem homogén, akkor a Voronoi poliéderek térfogatának eloszlása exponenciális csökkenést mutat, míg egyenletes eloszlás esetén Gauss-eloszlást kapunk [30]. Amennyiben a módszert kétkomponensű rendszer analízisére alkalmazzuk, az eloszlás alapján a rendszerben található azonos típusú molekulák, ionok önasszociációja azonosítható. Ehhez az analízis során az egyik komponenst figyelmen kívül kell hagyni. Amennyiben a rendszer homogén, a görbe Gauss-eloszlást mutat. Azonban ha a rendszerben az azonos típusú részecskék jelentős asszociációt mutatnak, a figyelmen kívül hagyott komponens asszociátumai nagy üres tereket hagynak maguk után, és a másik komponens részecskéi alapján számított Voronoi cellák eloszlása exponenciálisan csökkenő trendet mutat [28]. Két dimenziós rendszerek esetében Voronoi poligonokról (VP)

beszélhetünk, itt a poligonok területének eloszlása mutatja meg hogy a részecskék mennyire homogénen töltik ki a rendelkezésükre álló területet.

4. A munka előzményei, elméleti háttér

Több mint száz évvel ezelőtt egy német kutató, Paul Walden érdekes jelenséget figyelt meg munkássága során: azt tapasztalta, hogy egy só, az etilammónium-nitrát (EAN) szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú. [31] Ezt megelőzően senki sem gondolta volna, hogy ionos anyagok szobahőmérsékleten folyékonyak lehetnek. Felfedezéséért ma Waldent az ionos folyadékok területének megalkotójaként tartják számon. Az ionos folyadékok (Ionic liquids, IL) - Walden eredeti cikkével összhangban – azok a sók, melyek olvadáspontja viszonylag alacsony, 100°C alatti. Az irodalomban számos további megnevezéssel is találkozhatunk, mint a „tisztá folyékony elektrolitok”, „folyékony sók”, „szerves ionos olvadékok”, azonban a továbbiakban, az egyszerűség kedvéért csak az ionos folyadék kifejezést használom, külön megkülönböztetve a már szobahőmérsékleten is folyékony ionos rendszereket (Room Temperature Ionic Liquids, RTIL) [32].

Ezek az anyagok, szemben a molekuláris oldószerekkel teljes egészében ionokból állnak, szokatlanul alacsony olvadáspontjuk az őket alkotó ionok szerkezeti sajátosságaiból (alacsony töltéssűrűség és alacsony szimmetria) adódik. Ezek a vegyületek legtöbbször egy nagy szerves kationból és egy kisebb, általában szervesetlen anionból állnak. Megválasztásuk során fontos szempont, hogy a kristályos szerkezet destabilizálódjon. Ez könnyen elérhető a szerkezet szimmetriájának megtörésével, amire alkalmas lehet a kation, ha úgy választjuk meg, hogy a hozzá kapcsolódó alkil lánc elég hosszú legyen ahhoz, hogy a Coulomb erők hatását redukálja. A túl hosszú alkil lánc (12 szénatomnál hosszabb) azonban növelheti is az olvadáspontot.

Az ionos folyadékokat legtöbbször az alapján csoportosítják, hogy alkalmasak-e proton átadására, így megkülönböztethetünk protikus és aprotikus ionos folyadékokat. Ez a felosztás azonban nem túl szigorú, mivel akár egy ionos folyadékon belül is találkozhatunk mindkét tulajdonsággal. A protikus ionos folyadékok (PIL) protonátadással jönnek létre, jellemzően egy Brønsted sav és egy Brønsted-bázis alkotja azonos mólarányban. Általában ezek a könnyebben és olcsóbban előállítható ionos folyadékok. A protikus ionos folyadékok egyik legalapvetőbb tulajdonsága, hogy hidrogénkötés kialakítására képesek, ez pedig jelentős mértékben befolyásolja például más molekuláris folyadékokkal való elegyedésüket, valamint egyéb kémiai és fizikai tulajdonságaikat (pl. a gőznyomást, a katalitikus aktivitást, fehérjestabilizációt stb.). Az aprotikus ionos folyadékok (AIL) esetében nem tudunk egy közös szerkezeti jellemzőt meghatározni, kation-anion struktúrák széles skáláját ölelik fel. Ezen két meghatározó csoporton túl egyéb tulajdonságok és egyedi szerkezeti jellemzők alapján további alosztályokba

sorolhatjuk az ionos folyadékokat. Ilyenek például a királis központtal rendelkező IL-ek, a polimerizálható ionos folyadékok vagy épp a paramágneses atomot, vagy csoportot tartalmazó ionos folyadékok [33]. Az ionos folyadékok különleges kémiai és fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint például a kiemelkedő hőstabilitás, jó oldódási és elegyedési készség, vagy épp jó elektromos vezetőképesség [34]. Ezen tulajdonságok lehetővé teszik az ionos folyadékok alkalmazását a kémia és vegyipar számos területén, például kenőanyagként [35] napelemekben [36], valamint elektrokémiai eszközökben [37]. Mindemellett az ionos folyadékok rendkívül alacsony illékonysága jelentősen csökkenti a hulladék és a szennyezés mértékét a hagyományos illékony szerves oldószerekhez képest, így környezetbarát „zöld” alternatívát kínálnak [38] számos kémiai szintézishez [34], gázmegkötéshez [39–41] és a legkülönbözőbb elektrokémiai reakciókhoz [42]. Az ionkombinációk sokfélesége pedig lehetővé teszi a tulajdonságaik finomhangolását, például a polaritásuk vagy viszkozitásuk szabályozását. Széleskörű alkalmazási lehetőségeik nagy érdeklődést váltottak ki a molekuláris szintű tulajdonságaik megértése iránt.

Annak ellenére, hogy számos gyakorlati szempontból is jelentős folyamat (pl. adszorpció, extrakció, heterogén katalízis, stb.) a határfelületeken megy végbe, az ionos folyadékok határfelületének vizsgálata eddig kevesebb figyelmet kapott. Viszonylag kevés olyan szimulációs vizsgálat létezik, melyek a folyadék-folyadék [43–45], illetve a folyadék-gőz [46–49] fázisok határfelületeit vizsgálja. E vizsgálatok többsége különböző alkil-imidazólium kationokat variál általában valamilyen halogén, legtöbbször fluor tartalmú szerves anionnal. Lísál és munkatársai [48] három szobahőmérsékleten folyékony ionos folyadék gőz-folyadék határfelületét vizsgálták; melyben a bisz(trifluormetil-szulfonil) aniont (NTf_2^-) variálták imidazólium alapú, egymástól csak az alkil oldallánc hosszában különböző kationokkal. Eredményeik szerint a kation apoláris lánc a gőzfázis felé orientálódik, az imidazólium gyűrű pedig a felülettel párhuzamos elrendeződést mutat. Munkájuk nagy pontossággal tárta fel a határfelület molekuláris szintű tulajdonságait.

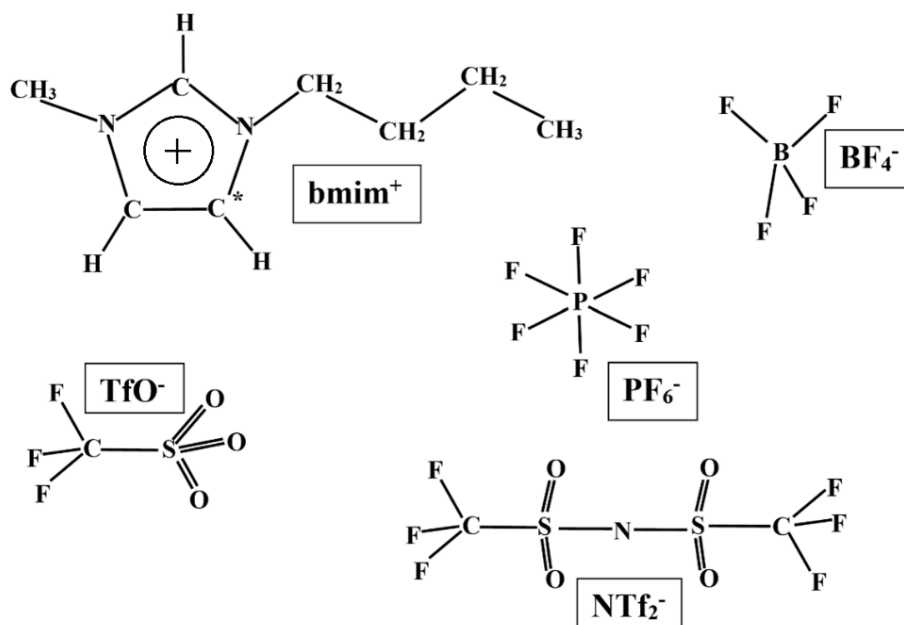
Ugyanakkor több alapvető kérdés továbbra is tisztázatlan, különleges érdeklődés övezi például az ellentétes töltésű ionok térbeli elrendeződését. A kérdés régóta vitatott, az egyik lehetséges magyarázat szerint a felületen feldúsult kationok pozitív felületi töltéstöbbletet okoznak, melyet az anionok a második rétegtől kezdődően egyensúlyoznak ki a Goüy-Chapman elméletnek [50] megfelelő elektromos kettős réteg jellegű szerkezetet létrehozva [51]. Egy másik magyarázat szerint az azonos ionok önasszociációja figyelhető meg a folyadékfelszínen, „sakktabla-szerű” szerkezetet alkotva [52]. Mindkét forgatókönyvet alátámasztják kísérleti eredmények, amelyek

rámutatnak a kutatások gyakorlati jelentőségére is. Mindezen erőfeszítések ellenére azonban egyelőre nincs egyértelmű konszenzus ebben a kérdésben.

5. Az általunk végzett vizsgálatok

5.1. Célkitűzések

Munkám során molekuláris dinamikai szimulációk segítségével vizsgáltam különböző ionos folyadék gőzfázissal alkotott határfelületeit. A választott kation a széles körben elterjedt 1-butil-3-metilimidazólium (bmim^+) volt, ezt variáltam négy különböző méretű, alakú és szimmetriájú anionnal: BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^- és trifluorometánszulfonát (TfO^-). A vizsgált ionok szerkezeti képletét az 5.1. ábra mutatja. A számítások elvégzéséhez a GROMACS (GRONingen MACHine for Chemical Simulations) programcsomagot [53], a valóban felületi ionok meghatározására pedig Pytim felületanalizáló programot [54] alkalmaztam. Elsődleges kutatási célom a vizsgált ionos folyadék határfelületek molekuláris szintű szerkezetének meghatározása volt, különös tekintettel az irodalomban tárgyalt két eset, az elektromos kettősréteg, illetve a „sakktáblaszerű” elrendeződés esetleges jelenlétére. A rendszer szerkezeti tulajdonságainak meghatározása mellett célom volt vizsgálni annak dinamikai tulajdonságait is, nevezetesen az ionok átlagos tartózkodási idejét és túlélési valószínűségének időfüggését a határfelületen, illetve a felületi rétegben történő laterális diffúziójukat.



5.1. ábra: A vizsgált ionok szerkezeti képlete.

5.2. Az elvégzett szimulációk

Munkám során négy ionos folyadék, nevezetesen a [bmim][PF₆], [bmim][BF₄], [bmim][TfO] és a [bmim][NTf₂] gőzfázissal alkotott határfelületét vizsgáltam kanonikus (N, V, T) sokaságon (azaz a rendszer hőmérsékletének és térfogatának, valamint az ionok számának állandó értéken tartásával) 298 K hőmérsékleten molekuláris dinamikai szimulációk segítségével. A választott szimulációs doboz téglatest alakú volt és rendszerenként 864 ionpár tartalmazott. A szimulációs doboznak a határfelület makroszkopikus síkjára merőleges X éle minden esetben pontosan kétszer olyan hosszú volt, mint az Y és Z élek, melyek pontos értékét a 5.1. táblázat tartalmazza. A szimulációkat a Doherty és munkatársai által fejlesztett modellpotenciállal (a továbbiakban DZGLA) [55] végeztük. Ez egy nem polarizálható, OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) alapú modell [56]. Az eredmények erőterétől való függésének vizsgálata érdekében a [bmim][PF₆] rendszer esetében megismételtem a szimulációkat további két potenciállal: a Bhargava és Balasubramanian által kidolgozott (továbbiakban: BB) [57], illetve és a Zhang, Liu és Cao által javasolt (továbbiakban ZLC) [58] modellel. Míg a DZGLA és BB modellek minden atomot explicit módon kezelnek, a ZLC modell a CH, CH₂ és CH₃ csoportokat egyetlen kölcsönhatási hellyel írja le.

anion	modell	$d^a/\text{\AA}$	kationok száma				anionok száma			
			1 réteg	2 réteg	3 réteg	4 réteg	1 réteg	2 réteg	3 réteg	4 réteg
BF ₄ ⁻	DZGLA	66.2563	195.4	112.8	157.3	151.8	79.0	205.8	136.3	152.4
	DZGLA	67.2712	184.3	109.0	150.8	144.7	94.2	188.0	130.8	144.2
PF ₆ ⁻	DZGLA-FC	67.2712	195.0	104.2	155.7	143.9	88.4	198.6	131.6	147.6
	BB	66.6875	191.0	83.7	146.8	138.7	63.8	200.0	123.3	138.6
	ZLC	66.1753	204.8	92.1	155.3	142.3	91.4	199.8	126.4	147.2
TfO ⁻	DZGLA	68.0538	198.3	108.7	155.5	145.1	115.5	186.5	126.3	149.2
NTf ₂ ⁻	DZGLA	73.2523	185.9	116.8	148.7	146.1	140.7	167.3	138.5	143.0

^aA makroszkopikus felület síkjára merőleges X él hossza $2d$

5.1. táblázat: A szimulációs doboz Y és Z él d hossza, valamint a kationok és anionok száma az első négy molekuláris rétegben

Az említett potenciálok mindegyike a molekulák párkölcsönhatásainak összegeként adja meg a teljes potenciális energiát, a két részecske közötti kölcsönhatást pedig az atomjaik közötti Lennard-Jones és Coulomb-féle potenciálok összegeként írja le, emellett a folyadékfázisban jelen lévő töltésárnyékolási effektusok figyelembevétele miatt 0,8-as szorzóval csökkentett iontöltést használnak. Annak érdekében, hogy az iontöltés hatását is vizsgálni tudjam, a [bmim][PF₆] szimulációt megismételtem a DZGLA modell teljes töltéssel rendelkező (skálázatlan) verziójával is [56], melyre DZGLA-FC néven fogok hivatkozni.

A szimulációk során periodikus határfelületeket alkalmaztam, a mozgásegyenleteket pedig a leapfrog algoritmussal [3] integráltam 2 fs időléptékenként. Az ionpárok kölcsönhatását centrumaik 13 Å távolsága felett nem számítottam, a hosszú távú kölcsönhatások hozzájárulását az Ewald-összegzés továbbfejlesztett verziójával, a Particle Mesh Ewald (PME) módszerrel [59] számítottam. A kiindulási konfiguráció létrehozásához egy kocka alakú szimulációs dobozt feltöltöttem véletlenszerű elrendezésben 864 db ionpárral. Egy 100 ps hosszúságú energia-minimalizálási folyamatot követően elvégeztem egy 1 ns hosszú elő-ekvilibrációs szimulációt állandó (1 bar) nyomáson a Berendsen-féle termosztáló és barosztáló algoritmusok [60] használatával. Ezt követően a szimulációs doboz X élét kétszeresére nyújtottam, így létrehozva a gőzfázist és ezzel együtt a gőz-folyadék határfelületeket. A következő lépés határfelületi rendszer ekvilibrálása volt, mely 100 ns-ig tartott kanonikus sokaságon. Az így nyert egyensúlyi rendszeren egy további, szintén 100 ns hosszúságú szimulációt végeztem, mely során 5 ps időközönként összesen 20000 konfigurációt mentettem el a későbbi analízisek céljára.

Az összegyűjtött konfigurációkon kétféle módon is végeztem ITIM analízist. Az első esetben a teljes ionokat vettem figyelembe a felületi rétegek meghatározásához, azaz amint a próbagolyó megérintette egy adott ion bármelyik atomját, az egész iont felületiként azonosítottam. Az így azonosított rétegeket „**molekuláris rétegeknek**” nevezem. Ezt követően az atomok szintjén is megismételtem a rétegek meghatározását. Egyszerűsítés céljából a bmim⁺ egy-egy CH_x csoportját ebben az eljárásban egyetlen „virtuális atomnak” tekintettem. Ebben a megközelítésben csak azokat az atomokat (ill. CH_x csoportokat) azonosítottam felületiként, melyeket a próbagolyó valóban megérintett. Az így kapott rétegeket a továbbiakban „**atomos rétegeknek**” nevezem. A fenti módszer segítségével meghatároztam az első négy molekuláris és az első tíz atomos réteget. A felület makroszkopikus síkjára (YZ) merőleges tesztvonalakat úgy helyeztem el, hogy azok az YZ síkot egy 0,4 Å rácsközü négyzetrács mentén döfjék. A próbagolyó sugarát 2 Å-nek választottam, mivel a határfelületet atomi felbontásban szerettem volna meghatározni. Ebben az esetben a próbagolyó mérete a rendszer atomjainak mérettartományába kell, hogy essen. Ha ez a feltétel teljesül, az eredmények csak nagyon kis

mértékben függenek a próbagolyó méretétől. Ezen állítás megerősítésére a [bmim][PF₆] rendszer esetében az ITIM analízist megismételtem 1,25 Å, illetve 2,5 Å sugarú próbagolyóval is, ám ez nem okozott érdemi különbséget a kapott eredményekben. Az atomok méretét a Lennard-Jones távolsági paraméter szerint becsültem meg. A határfelületen esetlegesen végbemenő laterális önasszociációs folyamatokat Voronoi-analízis segítségével vizsgáltam a 3.2. fejezetben foglaltaknak megfelelően, a Ruocco és munkatársai által javasolt algoritmus [61] alkalmazásával.

5.3. Felületi dinamikai számítások

5.3.1. Felületi túlélési valószínűség és átlagos felületi tartózkodási idő

A részecskék $L(t)$ túlélési valószínűsége a folyadék felületén annak a valószínűségét jelenti, hogy egy részecske, amely a felszíni rétegben van egy adott t_0 időpontban, megszakítás nélkül ott marad a $t_0 + t$ időpillanatig. A folyamat, mely során a részecske elhagyja a felületi réteget, elsőrendű kinetikát követ, ennek következtében $L(t)$ exponenciálisan csökkenő függvény, azaz $L(t) = A * \exp(-t/\tau)$, ahol τ a részecskék átlagos tartózkodási ideje a felületen. Amennyiben k különböző mechanizmussal hagyhatják el a részecskék a folyadék felületét, akkor $L(t)$ k különböző exponenciális függvény összegeként adható meg:

$$L(t) = \sum_{i=1}^k A_k \exp(-t/(\tau_k)), \quad (5.1.)$$

ahol A_k és τ_k a k -adik mechanizmus relatív súlya, illetve karakterisztikus ideje. A részecskék a gyakorlatban kétféle módon hagyhatják el a felszínt: gyors oszcillációk által (ebben az esetben hamar vissza is térnek a felszínre ugyanazon oszcillációs folyamat miatt), vagy véglegesen a diffúziós mozgásuk által. A részecskéknek felületen való átlagos tartózkodását a lassabb, végleges távozásnak megfelelő τ értékkel jellemezhetjük, melyet a továbbiakban τ_{res} -sel jelölök és átlagos felületi tartózkodási időnek nevezek. Vizsgálataim során a kapott $L(t)$ adatokat biexponenciális függvénnyel illesztettem.

5.3.2. Laterális diffúziós koefficiens meghatározása

A folyadék makroszkopikus síkjában a részecskék $D_{||}$ laterális diffúziós koefficiense meghatározható az Einstein-egyenlet [3] felhasználásával, ahol MSD lesz a részecskék átlagos négyzetes elmozdulása az YZ síkban:

$$D_{||} = \frac{MSD}{2t}. \quad (5.2.)$$

A keresett értéket úgy kaphatjuk meg, hogy egyenest illesztünk az MSD -t adatpár sorra. Fontos megjegyezni, hogy ez az adatpár csak egy kezdeti szakasz után lesz lineáris, amikor a részecskék már ténylegesen diffúziós mozgást végeznek a kis időkre jellemző ballisztikus mozgás helyett. A felületi diffúzió τ_D karakterisztikus ideje az az idő, amely alatt a részecske az egy részecskére jutó átlagos területnek megfelelő felületi részt bejárja: [62,63]

$$\tau_D = \frac{d^2}{2D_{||} < N_{surf} >}, \quad (5.3.)$$

ahol d a szimulációs doboz Y és Z éleinek hossza, $< N_{surf} >$ pedig a felületi részecskék átlagos száma.

Végül, de nem utolsó sorban fontos megemlíteni, hogy a két fenti folyamat (azaz a laterális diffúzió és a felületről való távozás) karakterisztikus idejének, azaz τ_D -nek és τ_{res} -nek az egymáshoz való viszonya mutatja meg, hogy a részecskéknek van-e elég ideje számottevő felületi diffúzióra. Amennyiben $\tau_{res} \ll \tau_D$, a diffúziós mozgás időigénye jelentősen meghaladja a részecskék átlagos felületi tartózkodásának idejét, vagyis a részecskék még az előtt távoznak a felületről, hogy ott érdemi diffúziós mozgást végezhetnének. Ilyen esetekben a felületi diffúzió nem értelmezhető. Ellenkező esetben, azaz ha $\tau_D \ll \tau_{res}$, a részecskék kellően hosszú ideig maradnak a felületen ahhoz, hogy diffúziós mozgással bejárják annak elegendően nagy részét.

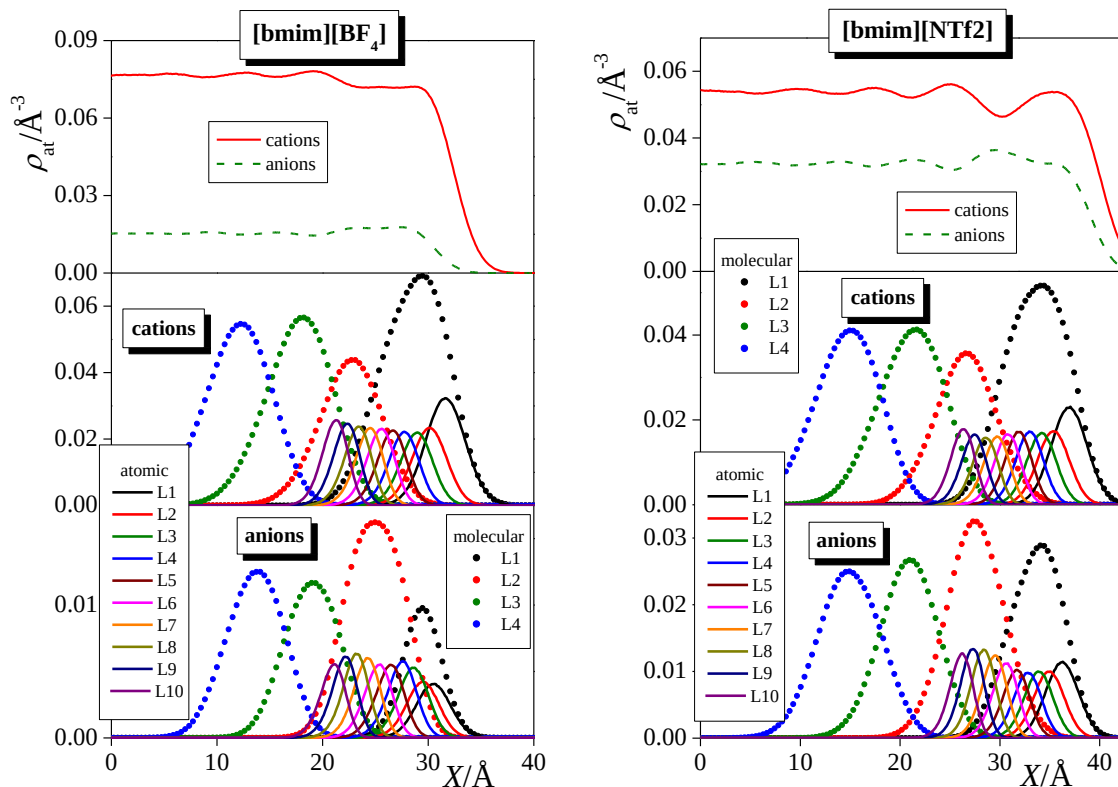
6. Eredmények és következtetések

6.1. A határfelület tulajdonságai

Sűrűségprofilok

Az eredmények kiértékelésének első lépéseként a rendszerek sűrűségprofiljait határoztam meg. A vizsgált rendszerek közül kiemeltem a [bmim][BF₄] és a [bmim][NTf₂] rendszereket, mivel az anion mérete szempontjából ezek képviselik a két szélsőséget. A határfelület normálisa mentén számított atomi darabszámsűrűség profilokat a 6.1. ábra illusztrálja. A felső paneleken a kationok és az anionok atomi darabszámsűrűség profiljai, míg az alsó panelekben az első négy molekuláris és az első tíz atomos réteg hozzájárulása látható a rendszerek sűrűségprofiljához. Amint a görbéken megfigyelhető, az első molekuláris, sőt az első atomos réteg is mindig

jelentősen túlnyúlik azon az X tartományon, ahol az összsűrűség eléri a folyadékfázisra jellemző értéket. Emellett az első három, kisebb mértékben pedig a negyedik atomos réteg is hozzájárul ahhoz a tartományhoz, ahol az összsűrűség a folyadék- és a gőzfázisra jellemző értékek közé esik.



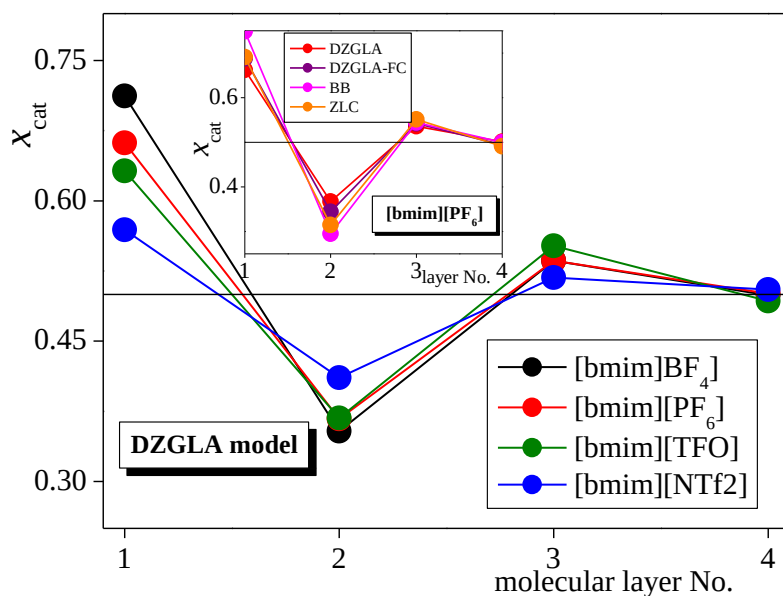
6.1. ábra: A kationok és anionok i , valamint az ITIM módszerrel meghatározott első négy molekuláris és első tíz atomos réteg atomi darabszámsűrűség profiljai a határfelület normálisa mentén.

Ezen eredmények megerősítik a valódi felület meghatározó módszerek alkalmazásának fontosságát, hiszen a klasszikus, pl. a sűrűségprofil átmeneti sűrűségű tartományán alapuló határfelület meghatározó módszerek rendszeres hibával terheltek. Az is látható, hogy a folyadék felszínének meghatározása atomos rétegek alapján (molekuláris rétegek helyett) sokkal finomabb felbontást eredményez a határfelületi régióban. Például a BF_4^- ion esetében a tizedik atomos réteg olyan mélyen nyúlik be a folyadékfázisba, mint a második molekuláris réteg, míg nagyobb ionok esetén a második molekuláris réteg belső határát sem éri el.

A rétegek összetétele és a felületi töltéseloszlás

Az első négy molekuláris réteg összetételét a kation móltörtje szerint a 6.2. ábra szemlélti. Az első molekuláris rétegben markáns kation többlet, míg a második rétegben anion többlet

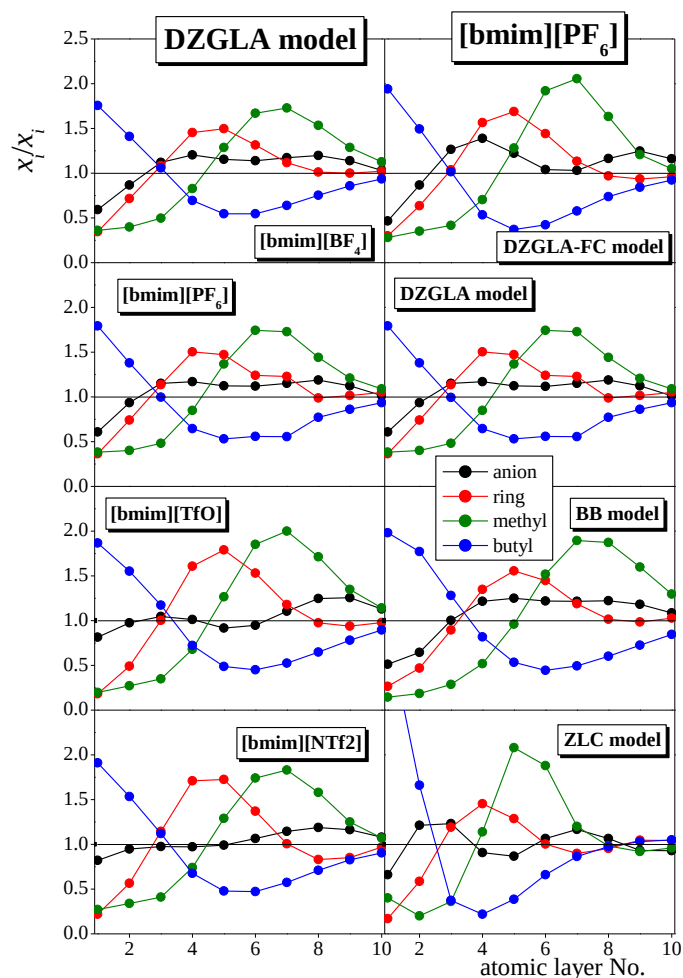
figyelhető meg. A kationok móltörtje az első rétegben 0,6-0,75, a második rétegben pedig 0,3-0,4 között található. Az érték nagymértékben függ az anion típusától: minél nagyobb az anion, annál kisebb az első rétegben a kation többlet. Az ábra betétje szemlélteti, hogy míg az eredmények érzékenyek az anion típusára, a választott potenciálmodellről ugyanez nem mondható el. A harmadik rétegtől az összetétel gyorsan konvergál a 0,5 móltört felé.



6.2. ábra: A határfelületi rétegek összetétele az első négy molekuláris rétegben a kation móltörtje szerint a vizsgált rendszerekben. Az ábra betétje a [bmim][PF₆] rendszer különböző modellekkel való szimulációját mutatja. Az összekötő vonalak csak a trendek szemléltetését szolgálják.

Az ionok nagy mérete miatt ez még mindig meglehetősen kis felbontásnak számít, ezért megvizsgáltam az első tíz atomos réteg jellemzőit is, melyet 6.3. ábra szemléltet. Az ábrán az anionokhoz, az imidazólium gyűrűhöz, a metilcsoportokhoz és a kationok butil láncához tartozó atomok móltörtje láthatóak. Az ábra könnyebb értelmezhetősége érdekében az értékek normáltak a csoportoknak a különböző rendszerekben való teljes móltörtjükkel (így a tömbfázis felé haladva az 1,0-hez tartanak). Az eredmények alapján az első három rétegben az alkil láncok, a 4-5. rétegben az imidazólium gyűrű atomjai, míg a 6-8. rétegben metil csoport atomjai dominálnak. Mindez, a korábbi vizsgálatok eredményeivel összhangban [46,48] arra utal, hogy a kationok preferált orientációja merőleges a felület síkjára, a butil lánc a gőzfázis felé, míg a metil csoport a tömbfázis felé mutat. Az anionok többé-kevésbé egyenletesen oszlanak el a felületen. Az első molekuláris rétegben tapasztalt kationtöbblet alapján pozitív felületi töltéstöbbletre számíthatnánk, ez a várakozás áll az elektromos kettősréteggel kapcsolatos elképzelés

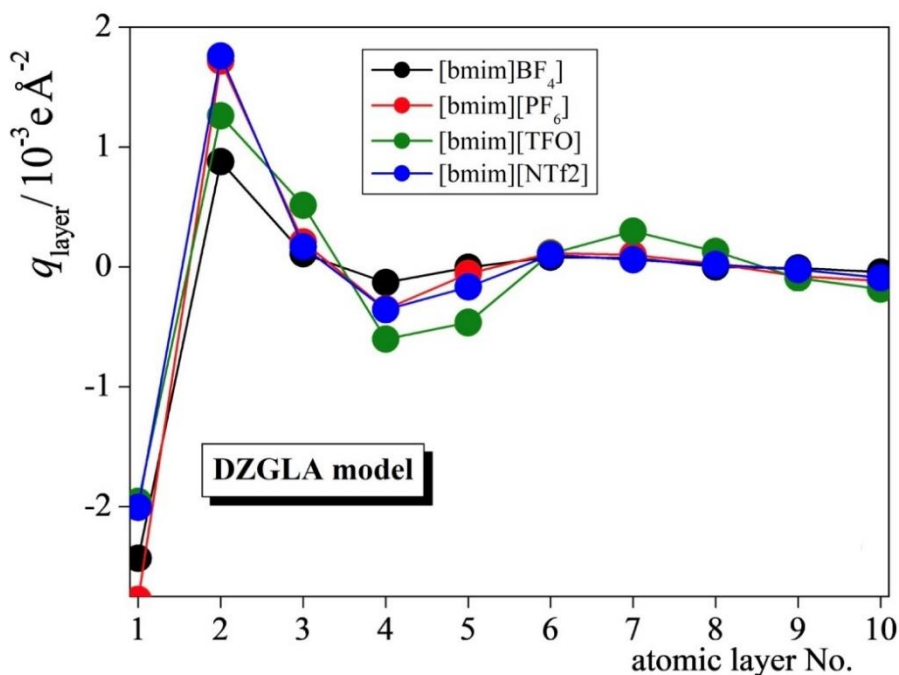
mögött is. Az atomos felbontású eredmények azonban azt mutatják, hogy a kationok töltést nem hordozó butil láncának atomjai találhatóak az első atomos rétegekben, míg a kation töltést hordozó részének atomjai nehezen jutnak el a felületre. A kisebb méretű anionok esetében ilyen akadály nem áll fenn. Ez alapján feltételezhető, hogy a kation többlet ellenére az anion atomjai közelebb vannak a folyadék felületéhez, mint a kationok pozitív töltésű csoportjai.



6.3. ábra: A határfelületi rétegek összetétele az első tíz atomos rétegben, az értékek normáltak az adott csoport atomjainak a különböző rendszerekben való teljes móltörtjével. Az összekötő vonalak csak a trendek szemléltetését szolgálják.

E kérdés részletesebb vizsgálata érdekében kiszámítottam a felületi töltéssűrűséget az első tíz atomos rétegben. A számítások eredményeit az 6.4. ábra szemlélteti. Amint az látható az első atomos réteg minden esetben negatív töltéstöbbletet mutat, azonban ez már a második atomos rétegben részben kompenzálódik, nagyrészt olyan atomok által, melyek kémiai kötésben állnak a felszíni rétegben negatív töltést hordozó atomokkal. Az anion esetében a központi atomok (B, P, S és C) pozitív parciális töltéseit a külső atomok (F és O) negatív parciális töltései

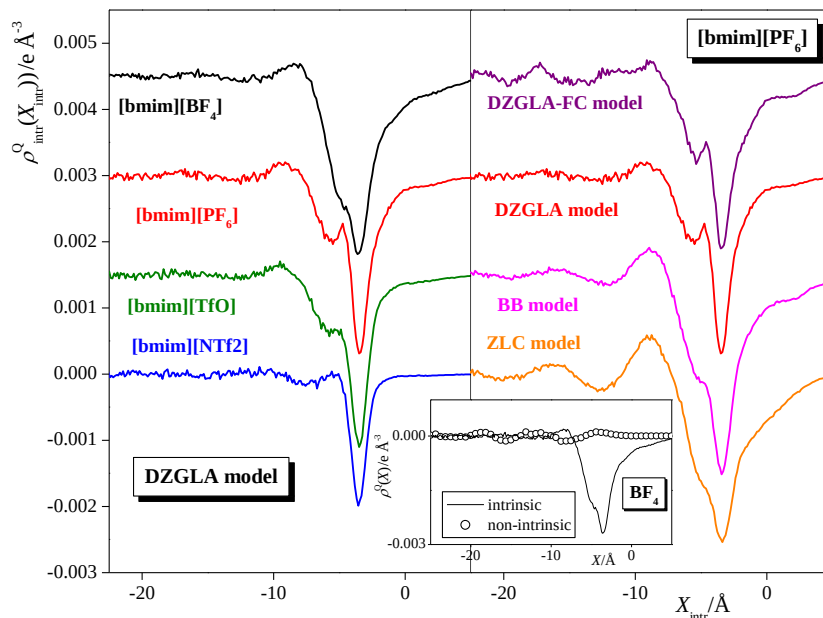
túlkompenzálják. Ezen eredmények alapján az ionos folyadékok felületén a töltésszétválás mértéke minimális, és elsősorban az anionokon belüli töltéseloszlás következménye. Kiemelendő, hogy ezek az eredmények nem érzékenyek az anion típusára, egyetlen érdemi különbség, hogy a kisebb anionok esetében valamivel nagyobb a felületi negatív töltéstöbblet mértéke. Ez azzal magyarázható, hogy a kisebb anionok könnyebben illeszkednek a felületi butil láncok közé.



6.4. ábra: A DZGLA-modellel szimulált rendszerek első tíz atomos rétegének felületi töltéssűrűsége a vizsgált rendszerekben. Az összekötő vonalak csak a trendek szemléltetését szolgálják.

Annak érdekében, hogy még pontosabb képet kapjunk a felületi töltéseloszlásról kiszámítottam a valódi folyadék felszínhez viszonyított (folytonos) töltéssűrűség profilt. Az eredményeket az 6.5. ábra szemlélteti. A korábbi eredményekkel összhangban itt is azt tapasztaltam, hogy az anion és a modellpotenciál típusától függetlenül a folyadékfelszín minden esetben kis negatív töltéstöbbletet hordoz, ez azonban legfeljebb egy 5–10 Å széles tartományban van jelen. Nem látható továbbá a pozitív töltéseknek a Gouy-Chapman elméletnek megfelelő exponenciális lecsengése a tömbfázis belseje felé, amit korábban már alkáli halogenidek vizes oldatának gőzfázissal alkotott határfelületén is megfigyeltek. [64] Mindez összhangban van azzal a korábbi megfigyelésünkkel is, miszerint a kationok pozitív töltést hordozó részét a hozzájuk kapcsolódó, felület felé orientálódó butil-láncok „árnyékolják”, míg az anionok nincsenek kitéve ilyen hatásoknak. Fontos megjegyezni, hogy a felületi negatív töltéstöbblet abszolút

értelemben elenyészően kis mértékű, és csak a valódi felülethez viszonyítva számított töltéssűrűség profilon látható, amint azt a 6.5. ábra betétje szemlélteti. Mindezen eredmények kizárják egy nem elhanyagolhatóan széles és nem elhanyagolhatóan kis kapacitású elektromos kettősréteg jelentését.

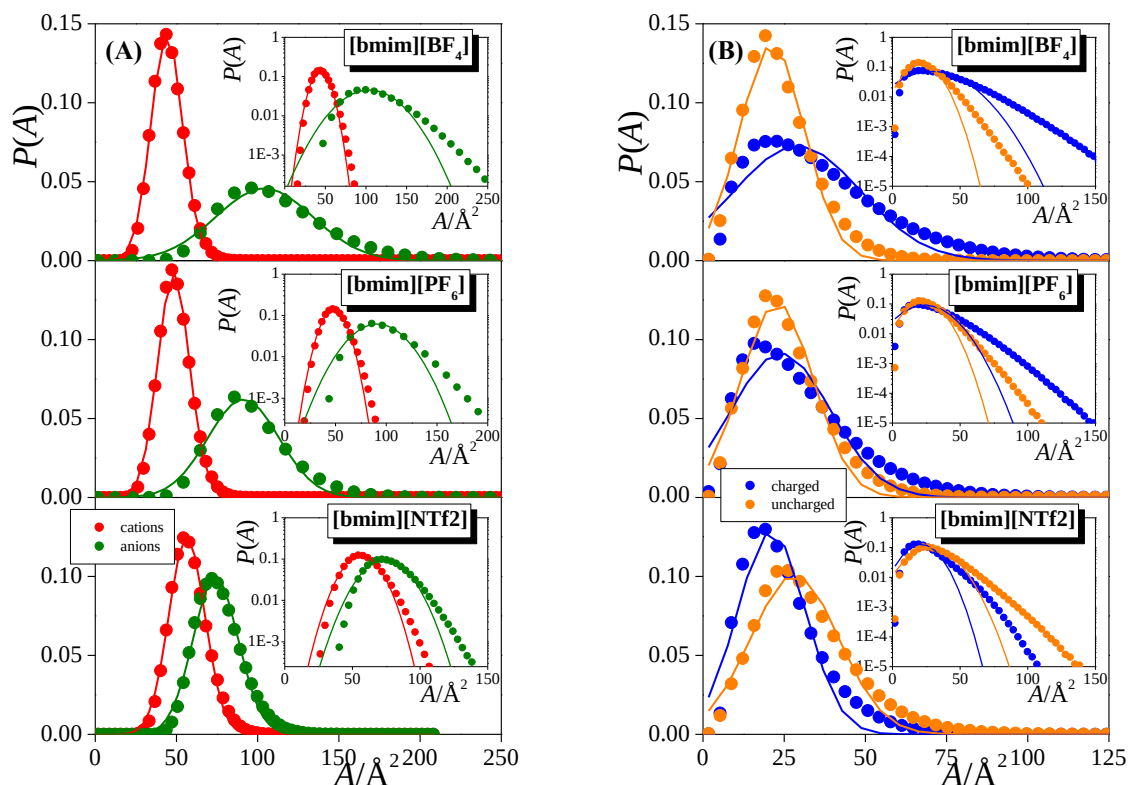


6.5. ábra: A valódi (azaz a kapilláris hullámoktól érdes) folyadékfelülethez viszonyított töltéssűrűség profil a vizsgált rendszerekben (bal oldalon), illetve a [bmim][PF₆] rendszerben különböző modellekkel szimulálva (jobb oldalon). A [bmim][TfO] rendszerhez ill. BB modellhez tartozó görbékét 0,0015 e/Å³, a [bmim][PF₆] rendszerhez ill. DZGLA modellhez tartozó görbékét 0,003 e/Å³, míg a [bmim][BF₄] rendszerhez ill. DZGLA-FC modellhez tartozó görbékét 0,0045 e/Å³ egységgel eltolva ábrázolom a könnyebb áttekinthetőség kedvéért. Az ábra betétje a folyadékfelület átlagos síkjához, illetve a valódi, molekulárisan érdes felülethez viszonyítva számított töltéssűrűség profilok közötti különbséget szemlélteti a [bmim][BF₄] rendszeren.

6.2. A felületi molekulák laterális önasszociációja

Az irodalomban feltételezett a másik lehetséges szerkezeti elrendeződés a hasonló ionok önasszociációja a folyadékfelületen. Ennek vizsgálatára Voronoi analízist alkalmaztam 3.2. fejezetben leírtak szerint. Ennek során először levetítettem a határfelületi réteg ionjainak egy-egy központi atomját az YZ síkra. A kation esetében ez a pont az a gyűrűhöz tartozó szénatom volt, amely butil lánchoz kapcsolódó nitrogén atomhoz kötődik (5.1. ábrán csillaggal jelölve), míg a BF₄⁻, PF₆⁻, NTf₂⁻ és TfO⁻ anionok esetében a B, P, N és S atomokat választottam erre a célra. A lehetséges önasszociáció meghatározásához a Voronoi analízist kétszer végeztem el,

először az anionok, majd a kationok figyelmen kívül hagyásával. A kationok (piros) és anionok (zöld) vetületeinek VP területeloszlására vonatkozó eredményeket az 6.6.A. ábra szemlélteti.

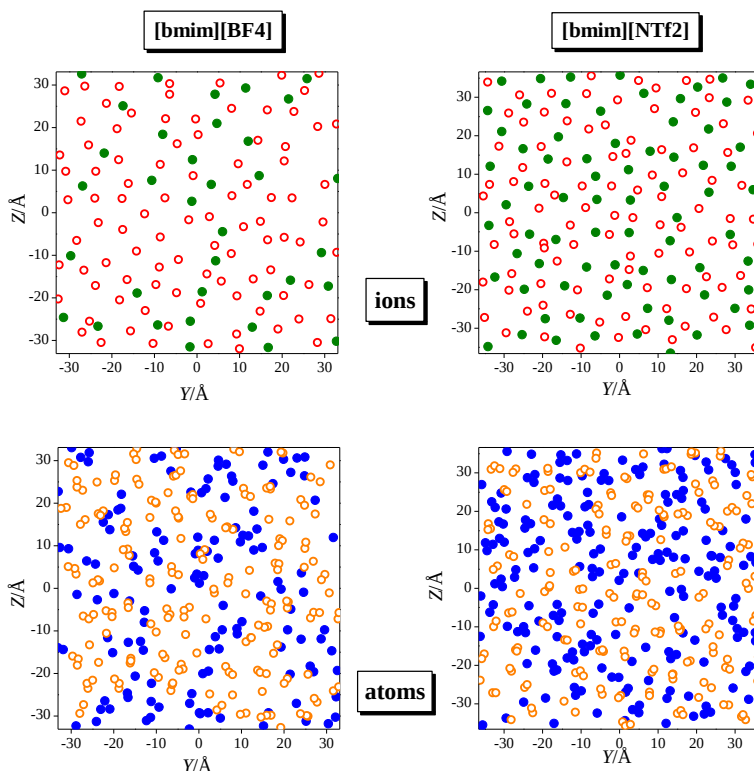


6.6. ábra: (A) Az első molekuláris réteghez tartozó kationok (piros) és anionok (zöld) vetületeinek VP területeloszlása, valamint (B) az első atomos rétegbeli töltést hordozó (kék) és töltés nélküli (narancssárga) atomok vetületeinek VP területeloszlása a felület makroszkopikus síkjára (YZ).

A görbékre Gauss függvényt illesztettem, az ábra betétje ugyanezt az illesztést logaritmikus skálán szemlélteti. Az ábrán jól látható, hogy a görbék csak minimális eltérést mutatnak a Gauss-eloszlástól, e szerint a hasonló ionok között nem történik jelentős mértékű önasszociáció. Ezt az eredményt a 6.7. ábra felső paneljei is szemléltetik, amelyek a felületi kationok (piros) és anionok (zöld) vetületeit mutatják a folyadékfelület YZ makroszkopikus síkjára az [bmim][BF₄] és [bmim][NTf₂] rendszerek egy-egy egyensúlyi konfigurációjában.

Annak ellenére, hogy a hasonló ionok között nem tapasztalható önasszociáció, a tömbfázishoz hasonlóan [65] a töltéssel rendelkező és a töltés nélküli ionrészek a folyadék felszínén mégis mutathatnak oldalirányú önasszociációt. Ennek vizsgálatához az ionok (nem-hidrogén) atomjait két csoportba osztottam a hozzájuk tartozó parciális töltésnek megfelelően. A butil lánc utolsó három szén atomját töltés nélkülinek, „töltetlennek” tekintettem, mivel ezek csak

elhanyagolható mértékű parciális töltést hordoznak, míg a többi atomot töltéssel rendelkező, „töltött” atomként azonosítottam. Ezek közül a „töltött” atomok közül csak azokat vettem itt figyelembe, amelyek jelentős valószínűséggel fordulnak elő a felület első atomi rétegében: az anionok fluor atomjait, a kation gyűrűjében lévő két szomszédos szénatomot, a metil csoport szénatomjait és a butil lánc első szénatomjait. A töltött (kék) és töltés nélküli (narancssárga) atomok Voronoi analízisének eredményeit a 6.6.B. ábra szemlélteti, az ábra betétjén ugyanezek az eredmények logaritmikus skálán láthatók. A Voronoi poligonok területeloszlása exponenciálisan csökkenő trendet mutat, amelyre Gauss-görbe nem illeszthető jól. Logaritmikus skálán az exponenciális csökkenés lineáris lesz, ami még szembeűnőbben különbözik a Gauss-eloszlástól. Mindezek alapján elmondható, hogy az ionok töltéssel rendelkező és töltés nélküli részei enyhe oldalirányú önasszociációt mutatnak. Ezt szemléltetik 6.7. ábra alsó paneljei is, amelyek az egyensúlyi konfigurációban lévő a [bmim][BF₄] és [bmim][NTf₂] rendszerek egy-egy egyensúlyi konfigurációjában a töltött (kék) és töltés nélküli (narancssárga) atomok YZ síkra vetített képeit mutatják.

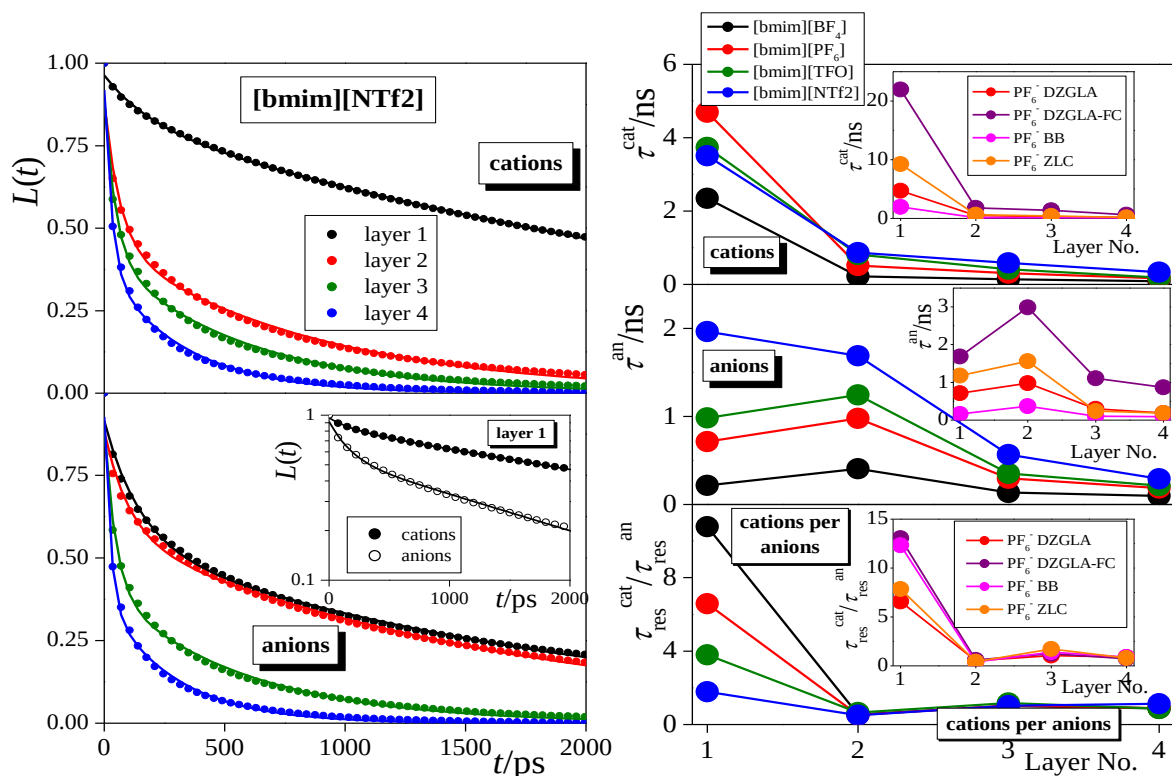


6.7. ábra: Egyensúlyi pillanatképek a [bmim][BF₄] (bal oldali oszlop) és a [bmim][NTf₂] (jobb oldali oszlop) első molekularétegében található kationok (piros) és anionok (zöld) vetületeiről, valamint az első atomrétegéhez tartozó „töltött” (kék) és „töltés nélküli” atomok (narancssárga) vetületeiről (alsó sor).

6.3. A határfelület dinamikai jellemzői

6.3.1. Az ionok átlagos felületi tartózkodási ideje

Az ITIM módszerrel meghatározott tömbfázis és felület közötti kicserélődés dinamikájának jellemzésére meghatároztam az ionok $L(t)$ határfelületi túlélési valószínűségét és τ_{res} átlagos felületi tartózkodási idejét. A számításokat az első négy molekuláris rétegben végeztem el. A kapott $L(t)$ adatokra biexponenciális lecsengésű függvényt illesztettem, az illesztés jóságát a 6.8. ábra (a) panel szemlélteti.



6.8. ábra: (a) A kationok (fent) és anionok (lent) túlélési valószínűsége az első (fekete szimbólumok), második (piros), harmadik (zöld) és negyedik (kék) molekularétegben a $[bmim][NTf_2]$ felületén, valamint a biexponenciális illesztésük (vonalak). (b) A kationok (felső panel) és az anionok (középső panel) átlagos felületi tartózkodási ideje, valamint ezen értékek aránya (alsó panel), ahogyan azt a DZGLA modellel szimulált rendszerek első molekularétegében kaptuk.

Az ionok egyes rétegekhez tartozó τ_{res} átlagos tartózkodási idejét a 6.1. táblázatban foglalom össze. A határfelületi réteg kationjainak átlagos felületi tartózkodási ideje néhány ns nagyságú, míg az anionoké 2-5-ször kisebb. Az adatokból világosan látszik, hogy az ionok dinamikája meglehetősen lassú, nagyságrendekkel lassabb, mint molekuláris folyadékok esetében [62].

anion	modell	kationok				anionok		
		réteg	$\tau_{\text{res}}/\text{ns}$	$\tau_{\text{D}}/\text{ns}$	$D_{\parallel}/\text{\AA}^2\text{ns}^{-1}$	$\tau_{\text{res}}/\text{ns}$	$\tau_{\text{D}}/\text{ns}$	$D_{\parallel}/\text{\AA}^2\text{ns}^{-1}$
BF_4^-	DZGLA	1	2.35	1.2	6.8	0.218	0.54	15
		2	0.223	0.78	8.9	0.406	1.7	4.2
		3	0.139	1.5	4.9	0.137	1.4	5.4
		4	0.085	1.3	5.4	0.097	2.3	3.2
	DZGLA	1	4.69	2.1	3.9	0.713	1.9	4.4
		2	0.515	1.8	4.3	0.979	2.3	3.3
		3	0.309	3.7	2.2	0.296	5.1	1.6
		4	0.167	1.5	5.1	0.187	3.1	2.5
PF_6^-	DZGLA-FC	1	21.9	10	0.79	1.68	2.0	4.0
		2	1.80	6.4	1.2	2.99	11	0.67
		3	1.38	10	0.78	1.11	6.2	1.3
		4	0.636	13	0.62	0.867	5.1	1.5
	BB	1	1.96	1.5	5.9	0.159	1.1	8.0
		2	0.143	- ^a	- ^a	0.368	3.1	2.5
		3	0.142	24	0.35	0.102	0.55	15
		4	0.085	1.3	6.1	0.094	2.4	3.4
	ZLC	1	9.27	4.0	1.9	1.18	4.7	1.6
		2	0.645	3.7	2.0	1.56	5.7	1.3
		3	0.409	2.1	3.7	0.237	1.6	4.8
		4	0.155	7.3	1.0	0.191	3.5	2.1
TfO^-	DZGLA	1	3.74	1.9	3.9	0.983	2.5	3.0
		2	0.813	1.4	5.5	1.25	2.5	3.1
		3	0.411	1.4	6.0	0.352	2.7	3.1
		4	0.186	1.7	4.7	0.214	1.8	4.3
NTf_2^-	DZGALA	1	3.51	1.8	4.4	1.96	1.3	6.4
		2	0.864	1.9	4.9	1.69	1.4	6.9
		3	0.585	2.6	3.6	0.568	1.1	8.3
		4	0.331	1.2	8.0	0.291	0.9	10.0

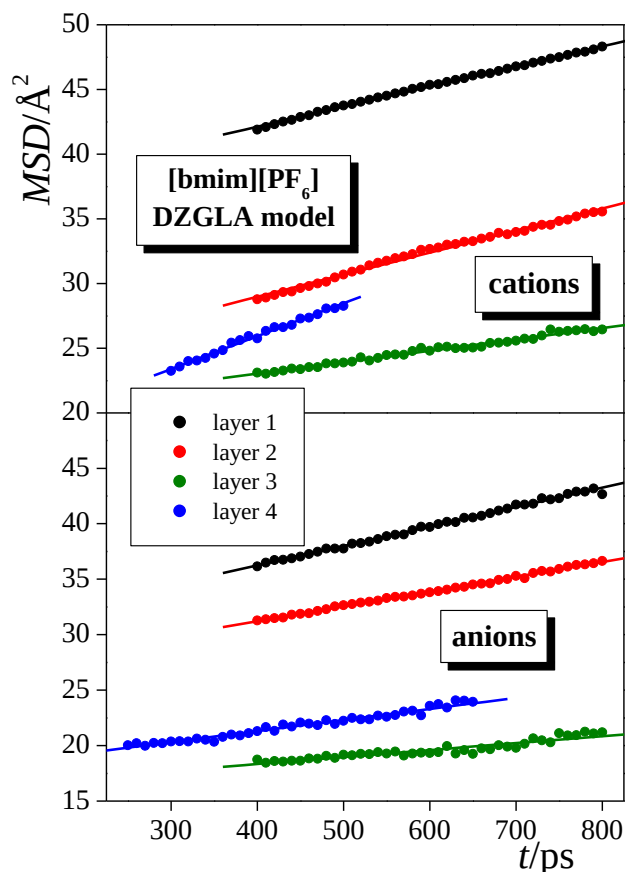
^aMSD vs. t az adatokat nem lehetett egy egyenes vonallal illeszteni egyetlen időablakban sem

6.1. táblázat: Az ionok felületi dinamikájának laterális diffúziós együtthatója és karakterisztikus ideje az első négy molekularétegben. A vastag betűkkel jelölt időértékek azokat az eseteket jelölik, amikor az ionok jelentős laterális diffúziót mutatnak a rétegben való tartózkodásuk alatt

Az anionok esetében kapcsolat figyelhető meg az anion mérete és a tömbfázis és a határfelület közötti kicserélődés dinamikájának sebessége között: minél kisebb és gömbszerűbb az anion, annál gyorsabb ez a kicserélődési dinamika. Így például az NTf_2^- ionok felületi rétegben való tartózkodási ideje egy nagyságrenddel hosszabb, mint az BF_4^- ionoké. Ezt követően összehasonlítottam az első és a további rétegekben található ionok dinamikai tulajdonságait. A τ_{res} értékek összehasonlításából világosan látszik, hogy az első rétegben található kationok egy nagyságrenddel hosszabb ideig maradnak a rétegben, mint a második és ez alatti rétegekben találhatóak, illetve mint az anionok bármelyik felületi rétegében. Ez azt jelenti, hogy a gőzfázis közelsége csak az első rétegre fejt ki jelentős hatást, ez a hatás a további rétegekben gyorsan csökken. Az anionok a második rétegben valamivel hosszabb átlagos tartózkodási időt mutatnak mint az első rétegben, ez alól egyedül az NTf_2^- ion volt kivétel. Az eredmények alapján az is látható, hogy a tartózkodási idő sokkal nagyobb mértékben függ a választott potenciálmodelltől, mint az anion típusától vagy egyéb szerkezeti paraméterektől, feltehetőleg azért, mert a különböző modellekben a parciális töltések másként oszlanak el az atomokon. A megfigyelt lassú dinamikai tulajdonságok a részecskék közötti erős, elsőrendű elektrosztatikus kölcsönhatásokkal magyarázhatóak. Ez nem meglepő, ha visszagondolunk arra, hogy az ionos rendszerek szobahőmérsékleten és légköri nyomáson legtöbbször szilárd halmazállapotúak és a szobahőmérsékleten ionos folyadékok képezik a különleges kivételt ezen általánosnak mondható szabály alól. Mindez azonban nem ad magyarázatot a kationok hosszabb átlagos felületi tartózkodási idejére. Ennek oka azzal a szabadenergia nyereséggel magyarázható, mely az apoláris lánc gőz fázis felé való orientációjához kapcsolódik.

6.3.2. Laterális diffúzió a folyadékfelületen A felszíni ionok oldalirányú mozgásának vizsgálata céljából meghatároztam azok $D_{||}$ laterális diffúziós együtthatóját és a hozzájuk tartozó τ_D karakterisztikus időt a vizsgált rendszerek első négy molekuláris rétegben. Az MSD (mean square displacement, átlagos négyzetes elmozdulás) értékeket az idő (t) függvényében ábrázoltam, melyre egyenest szerettem volna illeszteni. E folyamat során nehézséget okozott, hogy az ionok lassú dinamikájuk miatt hosszú ideig, néhány száz ps-ig a ballisztikus tartományban maradnak, ezen idő eltelte után pedig gyakran elhagyják a vizsgált réteget. Az említett nehézségek ellenére is sikerült egy kivétellel minden rendszer esetében egy 150-400 ps időablakot találni, ahol az egyenes illeszthető volt, ezáltal sikerült meghatározni a laterális diffúziós koefficiensst. Az eredményeket a 6.9. ábra szemlélteti a $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ példáján, a kapott $D_{||}$ és τ_D értékeket pedig a 6.1. táblázat tartalmazza. Az eredmények azt mutatják, hogy a

felszíni oldalirányú diffúzió ezekben a rendszerekben nagyon lassú folyamat, és akkor is lassú marad, ha távolodunk a folyadék felszínétől. A diffúzió jellemző ideje minden vizsgált felszín alatti rétegben általában néhány ns nagyságrendű, míg az oldalirányú diffúziós együttható értéke jellemzően az 1-10 Å²/ns tartományba esik, ami ismét a molekuláris folyadékokban tapasztalhatónál [62] több nagyságrenddel lassabb dinamikára utal.



6.9. ábra: A kationok (fent) és anionok (lent) MSD vs. t adatainak lineáris része a DZGLA modell által leírt [bmim][PF₆] folyadékfelszín alatti első (fekete), második (piros), harmadik (zöld) és negyedik (kék) molekularétegben, az illesztett egyenesekkel együtt.

Az ionok egyes rétegekbeni τ_{res} és τ_D értékeinek összehasonlítása (6.1. táblázat) azt mutatja, hogy általában csak az első réteg kationjai mutatnak jelentős oldalirányú diffúziót a rétegben eltöltött idejük alatt, más esetekben az ion jóval rövidebb idő alatt hagyja el a réteget, mint amennyi az oldalirányú diffúzióhoz szükséges lenne. Kivételt ez alól csak a [bmim][NTf₂] esetében találunk, ahol az NTf₂⁻ anionok az első két rétegben elég hosszú ideig maradnak ahhoz, hogy oldalirányú diffúziót mutassanak. A kationok felszíni rétegben való diffúziója annak köszönhető, hogy ebben a rétegben nagyságrendekkel hosszabb ideig tartózkodnak, mint más ionok más rétegekben

7. Összefoglalás

Munkám során négy imidazólium-alapú ionos folyadék gőzfázissal alkotott határfelületét vizsgáltam molekuláris dinamikai szimulációk segítségével. A választott kation az 1-butil-3-metilimidazólium (bmim^+) volt, ezt kombináltam négy különböző méretű, alakú és szimmetriájú anionnal, a BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^- és TfO^- ionokkal. Az ionos folyadékok felszínének szerkezetét és dinamikáját az ITIM módszer segítségével vizsgáltam két különböző felbontásban, egyszer molekuláris, egyszer pedig atomos szinten. A valódi folyadékfelület ilyen módon elvégzett vizsgálata eddig nem látott mélységekben engedett betekintést az ionos folyadék felületének molekuláris szintű szerkezetébe és dinamikájába.

A határfelület molekuláris szintű szerkezetének kérdése régóta vitatott, az egyik lehetséges magyarázat szerint a határfelület elektromos kettős réteg jellegű szerkezetet alkot, míg egy másik magyarázat szerint az azonos ionok önasszociációja figyelhető meg a folyadékfelszínen, „sakktábla-szerű” szerkezetet alkotva. Előbbi vizsgálatára meghatároztam a felületi rétegek összetételét és a felületi töltéseloszlást. Az első molekuláris rétegben tapasztalt markáns kation többlet ellenére a határfelület kis mértékű negatív töltéstöbbletet hordoz. Ez a látszólagos ellentmondás azzal magyarázható, hogy a felületen a kationok töltés nélküli alkil láncai dominálnak, melyek egyrészt nem járulnak hozzá a felületi töltéshez, másrészt árnyékolják a kationok pozitív töltést hordozó részét. Ezzel ellentétben kisebb és mozgékonyabb negatív töltésű anionok nincsenek kitéve ilyen hatásoknak, így könnyebben eléri a felszínt. Fontos megjegyezni, hogy negatív töltéstöbblettel csak az első atomos réteg rendelkezik, ami arra utal, hogy ez a negatív felületi töltés inkább az anionokon belüli töltéseloszlásnak, mint az ionok közötti szerkezetnek tulajdonítható. A valódi felülethez viszonyított (folytonos) töltéssűrűség profil is megerősíti, hogy folyadékfelszín minden esetben kis negatív töltéstöbbletet hordoz, ez azonban legfeljebb egy 5–10 Å széles tartományban van jelen. Nem látható azonban a pozitív töltéseknek a Goüy-Chapman elméletnek megfelelő exponenciális lecsengése a tömbfázis belseje felé. Mindezen eredmények kizárják egy nem elhanyagolhatóan széles elektromos kettősréteg jelentését.

A szerkezetre vonatkozó másik elképzelés a „sakktábla-szerű” elrendeződés volt, melynek lehetőségét Voronoi analízissel vizsgáltam. Az eredmények alapján a folyadékfelületen a hasonló ionok között nem ment végbe jelentős mértékű önasszociáció, azonban a tömbfázishoz hasonlóan az ionok töltést hordozó és töltés nélküli részei önasszociátumokat képeznek. Ezen eredmények alapján a sakktábla-szerű elrendeződés valóban jellemző a határfelület

szerkezetére, de csak oly módon, hogy ha az ionok töltött és töltés nélküli részeit tekintjük a sakktábla fekete és fehér mezőinek, nem pedig az anionokat és kationokat.

Az egyes részecskék dinamikája a folyadék felszínén általában két-három nagyságrenddel lassabbnak bizonyult, mint a molekuláris folyadékokban, mivel a részecskék közötti kölcsönhatások az ionos folyadékokban sokkal erősebbek. Az oldalirányú diffúzió általában lassabbnak bizonyult, mint a rétegek közötti kicserélődés ideje. Ennek következtében az ionok egy adott felszín alatti rétegben való tartózkodásuk alatt nem képesek jelentős laterális diffúzióra. Ez alól egyedül a felületi rétegben tartózkodó bmim^+ ionok és az első két rétegbeli NTf_2^- anionok jelentettek kivételt, mivel ezen ionok tartózkodási ideje az első rétegekben lényegesen hosszabb, mint bármely más ioné bármely más rétegben.

8. Irodalomjegyzék

- [1] T. Höltzl, Kémiai szimulációk az atomoktól a vegyipari reaktorokig, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2019.
- [2] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>.
- [3] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, 2nd ed., Oxford University Press/Oxford, 2017. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001>.
- [4] W.F. Van Gunsteren, H.J.C. Berendsen, *Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 992–1023. <https://doi.org/10.1002/anie.199009921>.
- [5] M.E. Tuckerman, G.J. Martyna, *Understanding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications*, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 159–178. <https://doi.org/10.1021/jp992433y>.
- [6] J.A. Barker, R.O. Watts, Structure of water; A Monte Carlo calculation, *Chem. Phys. Lett.* 3 (1969) 144–145. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(69\)80119-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(69)80119-3).
- [7] S. Nosé, M.L. Klein, Constant pressure molecular dynamics for molecular systems, *Mol. Phys.* 50 (1983) 1055–1076. <https://doi.org/10.1080/00268978300102851>.
- [8] P.P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys.* 369 (1921) 253–287. <https://doi.org/10.1002/andp.19213690304>.
- [9] M. Neumann, O. Steinhauser, G.S. Pawley, Consistent calculation of the static and frequency-dependent dielectric constant in computer simulations, *Mol. Phys.* 52 (1984) 97–113. <https://doi.org/10.1080/00268978400101081>.
- [10] Periodic Boundary Conditions, (2024). <https://lammptube.com/2019/10/30/periodic-boundary-conditions/>.
- [11] D.J. Tobias, J.C. Hemminger, Getting Specific About Specific Ion Effects, *Science* 319 (2008) 1197–1198. <https://doi.org/10.1126/science.1152799>.
- [12] E. Sloutskin, B.M. Ocko, L. Tamam, I. Kuzmenko, T. Gog, M. Deutsch, Surface Layering in Ionic Liquids: An X-ray Reflectivity Study, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7796–7804. <https://doi.org/10.1021/ja0509679>.
- [13] J. Daillant, *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999. <https://doi.org/10.1007/3-540-48696-8>.
- [14] M. Tolan, *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films: Materials Science and Basic Research*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999. <https://doi.org/10.1007/BFb0112834>.
- [15] J. Penfold, Neutron reflectivity and soft condensed matter, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7 (2002) 139–147. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00015-8](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00015-8).
- [16] Y.R. Shen, Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation, *Nature* 337 (1989) 519–525. <https://doi.org/10.1038/337519a0>.
- [17] K.B. Eisenthal, Liquid Interfaces Probed by Second-Harmonic and Sum-Frequency Spectroscopy, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1343–1360. <https://doi.org/10.1021/cr9502211>.
- [18] G.L. Richmond, Molecular Bonding and Interactions at Aqueous Surfaces as Probed by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2693–2724. <https://doi.org/10.1021/cr0006876>.
- [19] Y.R. Shen, *Principles of nonlinear optics*, Wiley classics library ed, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2003.
- [20] T. Gilányi, I. Varga, R. Mészáros, Specific counterion effect on the adsorption of alkali decyl sulfate surfactants at air/solution interface, *Phys Chem Chem Phys* 6 (2004) 4338–4346. <https://doi.org/10.1039/B400958D>.

- [21] I. Varga, R. Mészáros, T. Gilányi, Adsorption of Sodium Alkyl Sulfate Homologues at the Air/Solution Interface, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 7160–7168. <https://doi.org/10.1021/jp071344f>.
- [22] P. Jedlovsky, Fluid határfelületek modellezése számítógépes szimulációval, *Magy. Kémiai F.* 117 (2011) 166–173.
- [23] E. Chacón, P. Tarazona, Intrinsic Profiles beyond the Capillary Wave Theory: A Monte Carlo Study, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 166103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.166103>.
- [24] L.B. Pártay, G. Hantal, P. Jedlovsky, Á. Vincze, G. Horvai, A new method for determining the interfacial molecules and characterizing the surface roughness in computer simulations. Application to the liquid–vapor interface of water, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 945–956. <https://doi.org/10.1002/jcc.20852>.
- [25] A.P. Willard, D. Chandler, Instantaneous Liquid Interfaces, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 1954–1958. <https://doi.org/10.1021/jp909219k>.
- [26] M. Sega, S.S. Kantorovich, P. Jedlovsky, M. Jorge, The generalized identification of truly interfacial molecules (ITIM) algorithm for nonplanar interfaces, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 044110. <https://doi.org/10.1063/1.4776196>.
- [27] M. Jorge, P. Jedlovsky, M.N.D.S. Cordeiro, A Critical Assessment of Methods for the Intrinsic Analysis of Liquid Interfaces. 1. Surface Site Distributions, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11169–11179. <https://doi.org/10.1021/jp101035r>.
- [28] A. Idrissi, P. Damay, K. Yukichi, P. Jedlovsky, Self-association of urea in aqueous solutions: A Voronoi polyhedron analysis study, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 164512. <https://doi.org/10.1063/1.2996348>.
- [29] A. Okabe, B. Boots, K. Sugihara, S.N. Chiu, D.G. Kendall, eds., *Spatial Tessellations*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2000. <https://doi.org/10.1002/9780470317013>.
- [30] L. Zaninetti, The Voronoi tessellation generated from different distributions of seeds, *Phys. Lett. A* 165 (1992) 143–147. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(92\)90089-5](https://doi.org/10.1016/0375-9601(92)90089-5).
- [31] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bull Russ. Acad Sci* 8 (1914) 405–422.
- [32] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, Structure and Nanostructure in Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6357–6426. <https://doi.org/10.1021/cr500411q>.
- [33] N.M. Figueiredo, I.V. Voroshylova, E.S.C. Ferreira, J.M.C. Marques, M.N.D.S. Cordeiro, Magnetic Ionic Liquids: Current Achievements and Future Perspectives with a Focus on Computational Approaches, *Chem. Rev.* 124 (2024) 3392–3415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00678>.
- [34] P. Wasserscheid, T. Welton, eds., *Ionic Liquids in Synthesis*, 1st ed., Wiley, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527621194>.
- [35] Y. Zhou, J. Qu, Ionic Liquids as Lubricant Additives: A Review, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 3209–3222. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12489>.
- [36] M. Grätzel, Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 164 (2004) 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.023>.
- [37] P. Hapiot, C. Lagrost, Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2238–2264. <https://doi.org/10.1021/cr0680686>.
- [38] R.D. Rogers, K.R. Seddon, Ionic Liquids--Solvents of the Future?, *Science* 302 (2003) 792–793. <https://doi.org/10.1126/science.1090313>.
- [39] L.A. Blanchard, D. Hancu, E.J. Beckman, J.F. Brennecke, Green processing using ionic liquids and CO₂, *Nature* 399 (1999) 28–29. <https://doi.org/10.1038/19887>.

- [40] J.L. Anthony, S.N.V.K. Aki, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture, *Int. J. Environ. Technol. Manag.* 4 (2004) 105. <https://doi.org/10.1504/IJETM.2004.004624>.
- [41] N. Noorani, A. Mehrdad, Solubility of carbon dioxide in some imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and correlation with NRTL model, *Aust. J. Chem.* 75 (2022) 353–361. <https://doi.org/10.1071/CH21302>.
- [42] J. Avila, C. Corsini, C.M. Correa, M. Rosenthal, A. Padua, M. Costa Gomes, Porous Ionic Liquids Go Green, *ACS Nano* 17 (2023) 19508–19513. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c06343>.
- [43] A. Chaumont, R. Schurhammer, G. Wipff, Aqueous Interfaces with Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18964–18973. <https://doi.org/10.1021/jp052854h>.
- [44] R.M. Lynden-Bell, J. Kohanoff, M.G. Del Popolo, Simulation of interfaces between room temperature ionic liquids and other liquids, *Faraday Discuss.* 129 (2005) 57. <https://doi.org/10.1039/b405514d>.
- [45] G. Hantal, M. Sega, S. Kantorovich, C. Schröder, M. Jorge, Intrinsic Structure of the Interface of Partially Miscible Fluids: An Application to Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 28448–28461. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09810>.
- [46] G. Hantal, M.N.D.S. Cordeiro, M. Jorge, What does an ionic liquid surface really look like? Unprecedented details from molecular simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 21230. <https://doi.org/10.1039/c1cp22639h>.
- [47] G. Hantal, I. Voroshylova, M.N.D.S. Cordeiro, M. Jorge, A systematic molecular simulation study of ionic liquid surfaces using intrinsic analysis methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5200. <https://doi.org/10.1039/c2cp23967a>.
- [48] M. Lísál, Z. Posel, P. Izák, Air–liquid interfaces of imidazolium-based [TF2N[−]] ionic liquids: insight from molecular dynamics simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5164. <https://doi.org/10.1039/c2cp23572b>.
- [49] D.N. Lapshin, M. Jorge, E.E.B. Campbell, L. Sarkisov, On competitive gas adsorption and absorption phenomena in thin films of ionic liquids, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 11781–11799. <https://doi.org/10.1039/D0TA03419C>.
- [50] R.J. Hunter, *Foundations of colloid science*, 2. ed., reprinted, Oxford Univ. Press, Oxford, 2009.
- [51] M.A. Gebbie, M. Valtiner, X. Banquy, E.T. Fox, W.A. Henderson, J.N. Israelachvili, Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013) 9674–9679. <https://doi.org/10.1073/pnas.1307871110>.
- [52] J.A. Smith, O. Werzer, G.B. Webber, G.G. Warr, R. Atkin, Surprising Particle Stability and Rapid Sedimentation Rates in an Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 64–68. <https://doi.org/10.1021/jz9000642>.
- [53] M.J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J.C. Smith, B. Hess, E. Lindahl, GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers, *SoftwareX* 1–2 (2015) 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>.
- [54] M. Sega, G. Hantal, B. Fábián, P. Jedlovszky, Pytim: A python package for the interfacial analysis of molecular simulations, *J. Comput. Chem.* 39 (2018) 2118–2125. <https://doi.org/10.1002/jcc.25384>.
- [55] B. Doherty, X. Zhong, S. Gathiaka, B. Li, O. Acevedo, Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations, *J. Chem. Theory Comput.* 13 (2017) 6131–6145. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00520>.

- [56] S.V. Sambasivarao, O. Acevedo, Development of OPLS-AA Force Field Parameters for 68 Unique Ionic Liquids, *J. Chem. Theory Comput.* 5 (2009) 1038–1050. <https://doi.org/10.1021/ct900009a>.
- [57] B.L. Bhargava, S. Balasubramanian, Refined potential model for atomistic simulations of ionic liquid [bmim][PF₆], *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 114510. <https://doi.org/10.1063/1.2772268>.
- [58] X. Zhong, Z. Liu, D. Cao, Improved Classical United-Atom Force Field for Imidazolium-Based Ionic Liquids: Tetrafluoroborate, Hexafluorophosphate, Methylsulfate, Trifluoromethylsulfonate, Acetate, Trifluoroacetate, and Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 10027–10040. <https://doi.org/10.1021/jp204148q>.
- [59] U. Essmann, L. Perera, M.L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L.G. Pedersen, A smooth particle mesh Ewald method, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 8577–8593. <https://doi.org/10.1063/1.470117>.
- [60] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. Van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3684–3690. <https://doi.org/10.1063/1.448118>.
- [61] G. Ruocco, M. Sampoli, R. Vallauri, Analysis of the network topology in liquid water and hydrogen sulphide by computer simulation, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6167–6176. <https://doi.org/10.1063/1.462889>.
- [62] B. Fábíán, M. Sega, G. Horvai, P. Jedlovsky, Single Particle Dynamics at the Intrinsic Surface of Various Apolar, Aprotic Dipolar, and Hydrogen Bonding Liquids As Seen from Computer Simulations, *J. Phys. Chem. B* 121 (2017) 5582–5594. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b02220>.
- [63] N.A. Rideg, M. Darvas, I. Varga, P. Jedlovsky, Lateral Dynamics of Surfactants at the Free Water Surface: A Computer Simulation Study, *Langmuir* 28 (2012) 14944–14953. <https://doi.org/10.1021/la302998k>.
- [64] G. Hantal, J. Kolafa, M. Sega, P. Jedlovsky, Polarization effects at the surface of aqueous alkali halide solutions, *J. Mol. Liq.* 385 (2023) 122333. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122333>.
- [65] J.N.A. Canongia Lopes, A.A.H. Pádua, Nanostructural Organization in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 3330–3335. <https://doi.org/10.1021/jp056006y>.