**Дебаевское приближение для недебаевского двойного слоя**

*Вандышев Г.К.1,2, Ланкин А.В. 1,2, Норман Г.Э. 1,2,3*

*Студент, 1 курс магистратуры*

*1Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*

*2Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия*

*3**Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва****,*** *Россия*

*E-mail:* [*vandyshev.gk@phystech.edu*](mailto:vandyshev.gk@phystech.edu)

На границе двух веществ возникают поверхностные эффекты, влияющие на свойства обеих фаз. Важной характеристикой является формирование двойного электрического слоя (ДЭС). Простейшая система для изучения ДЭС — граница двух водных растворов электролитов с разной концентрацией. Модель Гуи-Чапмена [1], основанная на приближении идеального раствора, широко используется для описания электрокинетических свойств. Однако в области высоких концентраций электролитов поведение ионов становится сильно коррелированным, и модели, основанные на теории среднего поля, перестают работать. В настоящее время нет аналитических теорий, способных описать ДЭС в этом диапазоне концентраций.

Объектом исследования был двойной электрический слой (ДЭС) на границе водных растворов сильных электролитов с различной концентрацией ионов. В качестве электролитов исследовались растворы NaBr и LiCl. Особое внимание уделялось ионам Li⁺, играющим ключевую роль в Li-ионных аккумуляторах [2]. Граница моделировалась виртуальной селективной стенкой, непроницаемой для ионов щелочных металлов, с использованием потенциала Леннарда-Джонса. Моделирование включало ~22000 молекул воды и проводилось в программе LAMMPS.

В ходе работы была разработана программа для расчета электростатического потенциала на основе молекулярно-динамических траекторий. С использованием метода молекулярной динамики были получены равновесные профили концентрации для растворов электролитов. Профили электростатического потенциала строились путем решения уравнения Пуассона. В области высоких концентраций электролитов была выявлена экспоненциальная (Дебаевская) асимптотика электростатического потенциала.

Результаты моделирования были сопоставлены с данными электрокапиллярных экспериментов [3]. Для каждого электролита приблизительно определены критические значения концентрации () и числа частиц в сфере Дебая (), при которых модель идеального раствора перестает быть применимой. Показано, что при высоких концентрациях наблюдается отклонение в сторону более сильного экранирования электрода как в молекулярно-динамических расчетах, так и в экспериментальных данных, по сравнению с моделью совершенного раствора. Для растворов моновалентных сильных электролитов подтверждена гипотеза, согласно которой отклонение может быть связано с усилением взаимодействия между свободными ионами из-за перекрывания их гидратационных оболочек.

Расчеты проводились на кластерах МФТИ и лаборатории многомасштабного моделирования в физике мягкой материи.

**Литература**

1. Chapman D.L. A contribution to the theory of electrocapillarity // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1913. Vol. 25. P. 475–481.
2. Gui L., Zhongwei Z., Ahmad G. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review // Hydrometallurgy. 2019. Vol. 187. P. 81–100.
3. Apparao B.V. Is there really any special influence of lithium ion on the specific adsorption of anions at the mercury—aq. Solution interface? // Electrochimica Acta. 1981. Vol. 26(5). P. 657–662.