

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН**

На правах рукописи

**Закирьянов Дмитрий Олегович**

**НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ,  
КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ  
ГАЛОГЕНИДНЫХ И ОКСИГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук

**Ткачёв Николай Константинович**

Екатеринбург – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	13
1.1. Состояние проблемы. Литературный обзор. ....	13
1.1.1. Экспериментальные данные.....	13
1.1.2. Теоретические подходы.....	16
1.2. Зависимость температур плавления от параметров короткодействующего отталкивания.....	21
1.3. Расчет парных потенциалов ГЦМ в рамках теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка.....	23
1.3.1. Краткий обзор теории Хартри-Фока и теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка.....	24
1.3.2. Вычисление параметров парных потенциалов для галогенидов щелочных металлов.....	30
1.4. Расчет температур плавления галогенидов щелочных металлов.....	33
1.4.1. Метод прямого нагрева.....	33
1.4.2. Метод сосуществующих фаз.....	35
1.5. Расчет температуры ликвидуса двухкомпонентных систем с простой эвтектической фазовой диаграммой.....	39
1.5.1. Расчет температуры ликвидуса с использованием зародыша новой фазы.....	40
1.5.1. Расчет температуры ликвидуса путем прямого нагрева.....	44
1.6. Краткие выводы.....	46
ГЛАВА 2. НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	48
2.1. Состояние проблемы. Литературный обзор.....	48
2.1.1. Молекулярно-динамические расчеты коэффициентов теплопроводности.....	51
2.1.2. Теплопроводность галогенидов щелочных металлов.....	48
2.2. Феноменологическая модель теплопроводности, учитывающая различия в колебаниях катиона и аниона.....	54
2.3. Расчет коэффициентов теплопроводности хлоридов щелочных металлов с потенциалом Борна-Майера, параметризованного Фуми и Тоси.....	66
2.4. Расчет коэффициентов теплопроводности галогенидов щелочных металлов в рамках метода неравновесной молекулярной динамики.....	71
2.4. Краткие выводы.....	79
ГЛАВА 3. ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТОПОЛОГИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ХЛОРИДОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ КАЛЬЦИЯ И СВИНЦА: МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ.....	80
3.1. Теория функционала электронной плотности.....	81
3.1. Локальная структура и спектр комбинационного рассеяния расплавленного $\text{CaCl}_2$ .....	83
3.2. Локальная структура и колебательные свойства топологически неупорядоченного дихлорида свинца.....	87

3.3. Краткие выводы.....	92
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ С МНОГОВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ: КВАНТОВАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА.....	93
4.1. Краткое описание метода квантовой молекулярной динамики в приближении Борна-Оппенгеймера .....	93
4.2. Краткий обзор существующих теоретических исследований расплавов с многовалентными ионами. Постановка задачи.....	95
4.2. Локальная структура и колебательные свойства расплавленных галогенидов свинца $PbX_2$ ( $X = Cl, Br, I$ ) по данным квантовой молекулярной динамики .....	97
4.3. Неэмпирические молекулярно-динамические расчеты строения оксидно-галогенидных расплавов, содержащих свинец $Pb_3O_2X_2$ ( $X = Cl, Br, I$ ) .....	108
4.4. Особенности строения расплавов редкоземельных элементов: $GdCl_3$ , $GdCl_3 + Gd_2O_3$ , $GdCl_3 + Gd_2O_3 + KCl$ .....	119
4.5. Краткие выводы.....	131
ВЫВОДЫ.....	132
Список литературы: .....	134

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Расплавленные соли вызывают многосторонний интерес вследствие рекордной плотности заряда, как в науке, так и в контексте технологических приложений, таких как атомная энергетика (жидкосолевые реакторы, переработка отработавших ядерных отходов) и электрометаллургия (получение легких металлов и покрытий). Исследователям интересна связь микроскопической организации расплавов с их макроскопическими характеристиками, закономерности физико-химических свойств. Структура и связанные с ней свойства достаточно хорошо изучены для простых ионных жидкостей, таких как галогениды щелочных металлов [1]. При этом на теоретическом уровне наблюдается значительный прогресс в моделях описания этих расплавов: начиная с модели заряженных твердых сфер [2], которая уже позволяет описывать принципиальные особенности организации структуры ввиду зарядового упорядочения, и заканчивая многопараметрическими моделями, учитывающими многочастичные эффекты и взаимную поляризацию ионов [3, 4]. При этом для параметризации сложных моделей часто прибегают к квантово-химическому моделированию, где электронное строение ионов рассматривается как условие задачи.

Однако, для большого класса расплавов, содержащих многозарядные ионы, задача об описании их строения остается нерешенной. А именно, большая часть исследователей ставят вопросы о возможных комплексных ионных группировках, их энергетических и колебательных характеристиках, концентрации, времени жизни и т.д. [1, 3].

Несомненно, исследования, направленные на прояснение этих вопросов, являются фундаментальной научной проблемой. Для технологических приложений, для достижения максимальной эффективности при применении расплавленных солей, также важно знать физико-химические свойства расплавов. Так, интерес представляют электропроводность, плотность, вязкость, теплопроводность, теплоемкость и т.д., и их температурные зависимости.

Однако, количественные характеристики, полученные различными научными группами, зачастую имеют существенные расхождения. Например, имеются разные сведения о зависимости теплопроводности расплавов от температуры [5]. Это можно объяснить, в том числе, разного рода сложностями при проведении высокотемпературных экспериментов над химически активными, токсичными или агрессивными средами. Между тем, достоверные данные необходимы для ряда приложений, таких как жидкосолевые реакторы [6], получение легких и редкоземельных металлов [7] и т.д.

С развитием компьютерных технологий и соответствующей аппаратной базы важным инструментом научных исследований стали модельные методы, где свойства атома, молекулы и статистического ансамбля воспроизводятся на компьютере в том или ином приближении. Применяются, в том числе, и методы квантовой химии, где электронное строение атомов рассматривается непосредственно. В отличие от экспериментальных методов, при компьютерном моделировании высокая температура системы, токсичность или нежелательное взаимодействие с элементами экспериментальной установки не оказывают негативного влияния. В результате, появляется возможность упростить получение информации о свойствах расплавленных систем, а также предсказывать их характеристики во внешних условиях (давления, температуры), недостижимых в лаборатории.

В настоящее время классическое моделирование в целом успешно применяется для расчета широкого круга физико-химических свойств расплавленных солей. Однако, во многих случаях теоретические работы в значительной степени используют экспериментальные результаты. Например, наиболее популярная параметризация взаимодействий ионов галогенидов щелочных металлов (ГЦМ) Фуми и Тоси [8] опирается на экспериментальные данные о сжимаемости. Другим примером может служить актуальная проблема расчета фазовых диаграмм: в настоящее время она решается путем эмпирического расчета в термодинамических программах (CALPHAD, Themocalc и других). Следовательно, актуальными являются задачи не только расчета свойств

расплавов неэмпирическими средствами моделирования, но и разработка соответствующих неэмпирических подходов.

**Целью настоящей работы** является теоретическая интерпретация изменений температур плавления и коэффициентов теплопроводности галогенидов щелочных металлов, а также изучение локальной структуры галогенидных и оксигалогенидных расплавленных систем с двух- и трехвалентными катионами кальция, свинца и гадолиния. Усложнение конфигурации внешней электронной оболочки обуславливает повышение уровня теоретического описания: с классической Борн-Майеровской модели парного потенциала для галогенидов щелочных металлов до теории функционала электронной плотности для систем с многозарядными катионами.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Расчет с помощью неэмпирической теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка параметров парных потенциалов в форме Борна-Майера для описания взаимодействий ионов галогенидов щелочных металлов  $\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), в том числе – в системах смешанного состава.

2. Анализ температур плавления галогенидов щелочных металлов, учитывающий разницу в размерах катиона и аниона.

3. Анализ коэффициентов теплопроводности расплавов галогенидов щелочных металлов с привлечением расчетов в рамках неравновесной молекулярной динамики.

4. Изучение структуры ближнего порядка расплавленных галогенидов и оксигалогенидов свинца.

5. Изучение структуры ближнего порядка галогенидных и оксигалогенидных расплавов, содержащих ионы гадолиния.

### **Научная новизна и теоретическая значимость работы:**

Научная новизна исследования заключается в следующем:

1. Особенности трендов в температурах плавления галогенидов щелочных металлов могут быть объяснены влиянием разницы в размерах катиона и аниона

на температуру плавления соли: чем больше такая разница при равной сумме радиусов, тем меньше температура плавления. Таким образом, например, могут быть на качественном уровне объяснены более низкие, по сравнению с солями натрия, температуры плавления солей лития.

2. Впервые высказано предположение, что коэффициент теплопроводности может быть представлен как универсальная для всех расплавов галогенидов щелочных металлов безразмерная величина с множителем, определяемым через индивидуальные физико-химические характеристики соли: среднее расстояние между ионами, периоды колебаний катиона и аниона, температура плавления.

3. Показано, что моделирование наноразмерного кластера позволяет оценивать положения основных линий спектров комбинационного рассеяния света для выделенных группировок в топологически неупорядоченной среде. Получены сведения о 8 ионах хлора в окружении кальция в нанокластере  $24 \cdot (\text{CaCl}_2)$ , что соответствует кристаллографическому числу окружения в твердой фазе флюорита.

4. Впервые получены данные о плотности, локальной структуре и коэффициентах самодиффузии ионов расплавленных оксигалогенидов свинца. Сделано заключение, что в объеме расплава присутствуют слабо связанные разветвленные структуры типа  $\dots\text{-Pb}_2\text{-O-Pb}_2\text{-O-}\dots$ , при этом ионы галогена относительно свободны.

5. Впервые получены данные о микроскопической структуре расплавов  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GdCl}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{KCl}$ . Сделан вывод о существовании в оксидно-хлоридном расплаве ассоциатов, в которых кислород окружен тремя атомами гадолиния.

### **Практическая значимость работы:**

1. Рассчитаны параметры потенциала Борна-Майера для моделирования галогенидов щелочных металлов  $\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и их смесей.

2. Предложены и апробированы две молекулярно-динамические методики, позволяющие рассчитывать температуры ликвидуса двухкомпонентных смесей галогенидов щелочных металлов без привлечения эмпирических данных. Даны рекомендации о применении данных подходов и путях улучшения точности результатов.

3. Предложена эмпирическая формула для расчета коэффициентов теплопроводности ионных расплавов вблизи точек плавления. Формула содержит универсальную безразмерную величину теплопроводности  $\lambda^*$ , общую для галогенидов щелочных металлов:

$$\lambda = \frac{k_B}{(\tau_+ + \tau_-) \cdot d \cdot T_m^* \cdot \varepsilon} \lambda^*$$

здесь  $\tau_+$  и  $\tau_-$  – периоды колебаний катиона и аниона,  $d$  – среднее расстояние между ионами,  $T_m^*$  – приведенная температура плавления,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\lambda^*$  – безразмерный коэффициент теплопроводности; для класса галогенидов щелочных металлов  $\lambda^* = 0.155$ .

4. Получены данные о плотности и структуре расплавов оксигалогенидов свинца  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ), а также о структуре расплавов  $PbX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ), которые могут быть полезны для оценки физико-химических параметров при разработке и оптимизации электрохимической переработки техногенного свинецсодержащего сырья.

5. Дано описание структуры оксидно-хлоридных расплавов, содержащих гадолиний, что может быть полезно для описания процессов, протекающих при электролитическом получении гадолиния с использованием расплавленных солей.

### **Методы исследования:**

Настоящее исследование при моделировании вещества опирается как на классические, так и квантово-химические представления. В первом случае взаимодействия в системе многих частиц рассчитываются по известной модельной формуле парного потенциала. Во втором случае энергия системы находится через приближенное решение уравнения Шредингера посредством



теории функционала плотности и теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка. При этом в расчетах не используются эмпирические данные (необходимы лишь мировые постоянные, такие как заряд электрона, постоянные Планка и Больцмана, и т.д.). Электронные орбитали описываются через базисные наборы и псевдопотенциалы, подходящие для ионных систем. Непосредственное рассмотрение электронной структуры позволяет описывать широкий спектр особенностей, в том числе образование и разрушение связей различного типа, поляризацию ионов.

Для описания временной эволюции системы применяется получивший широкое распространение метод молекулярной динамики, где моделируется репрезентативный ансамбль атомов или ионов. При этом, в случае квантово-химического рассмотрения задачи, считается, что электроны движутся существенно быстрее ядер, а значит, в уравнение Шредингера координаты ядер входят только как фиксированные параметры (приближение Борна-Оппенгеймера).

В зависимости от сложности конфигурации внешней электронной оболочки атомов, в настоящем исследовании применяются методы различного уровня: от квазиклассического парного потенциала для описания галогенидов щелочных металлов до квантовой теории функционала электронной плотности для расчета свойств расплавов, содержащих двух- и трехвалентные ионы.

Применяемые в исследовании методики расчета физико-химических свойств включают в себя:

1. Теория возмущений Меллера-Плессе второго порядка – для расчета энергии взаимодействия двух ионов в зависимости от расстояния между ними для параметризации парных потенциалов;
2. Методика моделирования атомного кластера конечных размеров в рамках теории функционала электронной плотности – для расчета положений полос спектров комбинационного рассеяния;
3. Квантовое молекулярно-динамическое моделирование ансамблей ионов в приближении Борна-Оппенгеймера в периодических граничных условиях при

постоянных давлении и температуре – для расчета плотности расплавов, и при постоянных объеме и температуре – для изучения локальной структуры;

4. Метод прямого нагрева и метод двухфазного моделирования при постоянных энтальпии и давлении (ансамбль NPH) – для расчета температур плавления;

5. Неравновесная молекулярная динамика, в рамках которой моделируется градиент температуры и поток тепла – для расчета коэффициентов теплопроводности.

### **Положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Результаты анализа температур плавления галогенидов щелочных металлов и влияние разницы в размерах катиона и аниона на приведенную температуру плавления.

2. Результаты анализа коэффициентов теплопроводности расплавов галогенидов щелочных металлов, а также универсальная формула, позволяющая рассчитывать коэффициенты теплопроводности для всех галогенидов щелочных металлов.

3. Результаты исследования локальной структуры расплавленных галогенидов и оксигалогенидов свинца  $PbX_2$ ,  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ).

4. Результаты исследования локальной структуры хлоридных расплавов, содержащих ионы трехвалентного гадолиния  $GdCl_3$ ,  $GdCl_3 + Gd_2O_3$ ,  $GdCl_3 + Gd_2O_3 + KCl$ .

### **Степень достоверности:**

Достоверность результатов настоящего исследования обеспечена:

а) использованием общепринятых основ к квантово-химическому описанию энергии многоэлектронных систем (теории Меллера-Плессе и функционала электронной плотности) и к моделированию статистических ансамблей многих частиц при разнообразных внешних условиях (температура, давление, объем);

б) хорошим согласием полученных расчетных результатов с имеющимися теоретическими исследованиями и экспериментальными данными.

#### **Личный вклад:**

Личный вклад автора состоит в подготовке и проведении расчетов параметров парных потенциалов, коэффициентов теплопроводности, а также всех расчетов методом квантовой молекулярной динамики. Постановку целей и задач исследования, анализ и обсуждение результатов расчетов проводили совместно с научным руководителем д.х.н. Н.К. Ткачевым, а также, при расчетах температур плавления и параметров парных потенциалов, – с к.х.н. М.А. Кобелевым.

#### **Апробация работы:**

Результаты работы представлены на четырех конференциях: XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», 30 октября – 4 ноября 2017, г. Иваново; XIII Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», 1–6 июля 2018, г. Суздаль; 16th IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (НТМС-XVI), 2–6 июля 2018, г. Екатеринбург; XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 19–23 июня 2019, г. Санкт-Петербург.

#### **Публикации:**

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в 13 научных изданиях, в том числе в 8 статьях в российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также в 5 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

#### **Структура и объем работы:**

Работа изложена на 150 страницах и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы. Первая глава содержит описание

методики и результаты расчетов неэмпирических парных потенциалов и температур плавления галогенидов щелочных металлов. Во второй главе описывается расчет коэффициентов теплопроводности расплавленных галогенидов щелочных металлов. Третья глава посвящена моделированию наноразмерных кластеров для описания колебательных спектров. Наконец, в четвертой главе описываются квантово-химическое молекулярно-динамическое моделирование галогенидов и оксигалогенидов свинца и гадолиния. Список литературы содержит 157 источников.

# ГЛАВА 1. НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

## 1.1. Состояние проблемы. Литературный обзор.

### 1.1.1. Экспериментальные данные

На сегодняшний день имеются достоверные экспериментальные данные о температурах плавления галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) [9]. При этом, галогениды щелочных металлов демонстрируют закономерные, но не до конца понятые тренды в поведении характеристик плавления от катион-анионного состава. Так как температура плавления прямо или косвенно связана с величиной кулоновской энергии ГЩМ, то экспериментально наблюдаемая закономерность в изменении этой величины может быть понята на качественном уровне следующим образом. А именно, чем меньше радиусы катиона и аниона, тем выше температура плавления соли [9]. Однако соли лития выпадают из общей закономерности и демонстрируют меньшие значения температуры плавления, чем можно было бы ожидать исходя из соотношений радиусов. Тем не менее, при отдельном рассмотрении ряда  $\text{LiF} \rightarrow \text{LiCl} \rightarrow \text{LiBr} \rightarrow \text{LiI}$  можно констатировать, что указанные качественные рассуждения верны и в этом случае, температура плавления галогенидов лития уменьшается с увеличением размера аниона. Подтвердить либо опровергнуть размерный фактор как ключевой в указанных трендах можно путем модельного расчета температур плавления, в котором принимаются во внимание лишь кулоновский и, собственно, размерный (описывающий короткодействующее отталкивание) вклады в энергию взаимодействий.

Для реальных солей можно рассматривать зависимость приведенной температуры плавления от разницы в размерах катиона и аниона, чтобы выявить основные тренды температур плавления:

$$T_m^* = \frac{k_B T_m \cdot \varepsilon \cdot d}{e^2} \quad (1.1)$$

Здесь  $T_m$  – экспериментальная температура плавления соли,  $d$  – сумма радиусов катиона и аниона,  $e$  – заряд электрона,  $k_B$  – константа Больцмана,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость. Радиусы ионов можно взять из данных Фуми и Тоси [8]. Такое масштабирование термодинамической температуры является стандартным в теории ионных систем [10, 11].

Зависимость приведенной температуры плавления от разницы в размерах аниона и катиона приведена на рисунке 1.1.

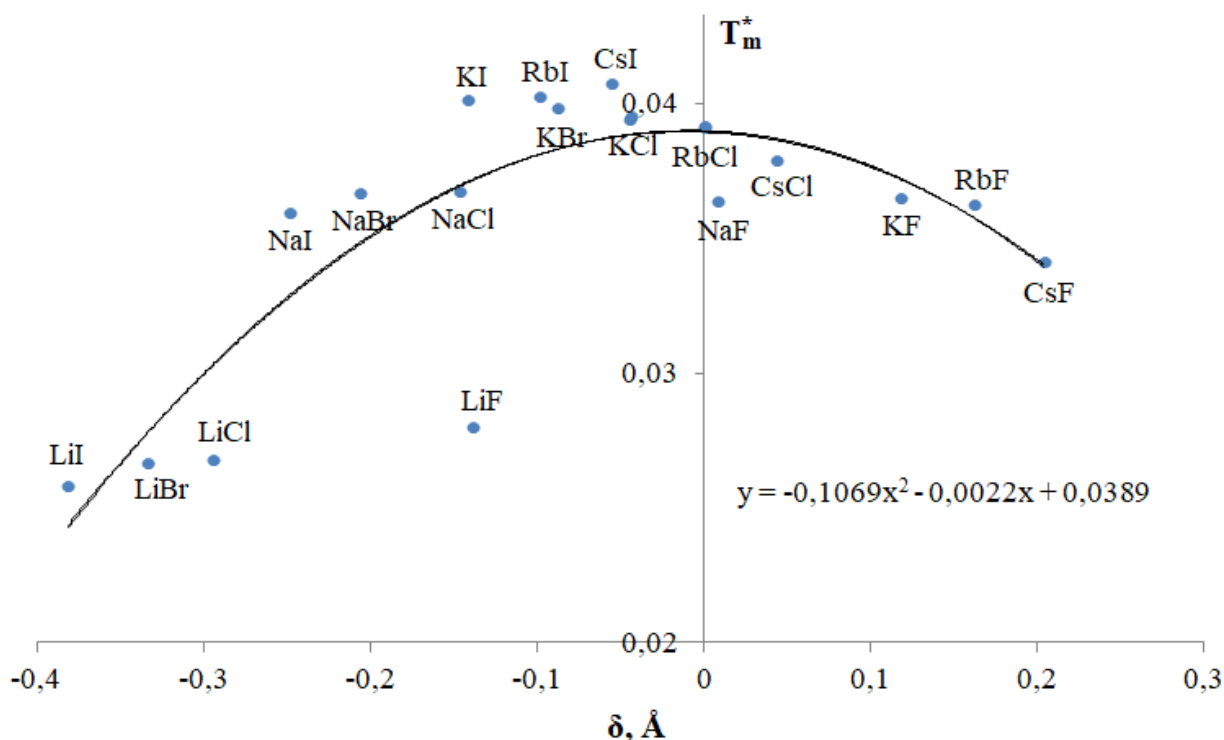


Рисунок 1.1 – зависимость приведенной температуры плавления от разницы в размерах катиона и аниона для реальных солей. Приводится также квадратичная аппроксимация точечной зависимости.

Видно, что получившееся распределение точек может быть с удовлетворительной точностью описано параболической зависимостью. Более того, коэффициент при линейном члене такой зависимости достаточно мал и составляет около 0.0022. Таким образом, описываемая зависимость проявляет четный характер.

Необходимо заметить, что фторид лития выпадает из параболической зависимости: его приведенная температура плавления существенно ниже ожидаемой из построенного тренда. По всей видимости, для данной соли

возрастает роль эффектов высших порядков: заряд-дипольного, диполь-дипольного и т.д., которые ослабляют доминирующее при формировании структуры кулоновское взаимодействие.

Зависимость температуры плавления от разницы в размерах ионов можно понять из следующего рассуждения. Если рассматривать температуру плавления как отношение энтальпии плавления к энтропии,

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (1.2)$$

Для давления порядка 1 атм. можно считать  $\Delta H_m \approx \Delta E_m$ , где  $E$  – внутренняя энергия, тогда

$$T_m = \frac{\Delta E_m}{\Delta S_m} \quad (1.3)$$

При этом энтропия плавления определяется, в значительной степени, энтропией жидкой фазы,  $\Delta S_m$  можно считать приблизительно постоянной для ГЦМ и равной  $3R$ , а для  $\Delta E_m$  можно записать:

$$\Delta E_m = E_l(d, \delta) - E_s(d) = E_l(d, \delta) + \frac{Mz_i z_j e^2}{d} \quad (1.4)$$

$$d = r_+ + r_- \quad (1.5)$$

$$\delta = \frac{r_+ - r_-}{r_+ + r_-}$$

где  $E_l$  и  $E_s$  – относятся к жидкой и твердой фазам, соответственно,  $M$  – постоянная Маделунга,  $z_i, z_j$  – заряды катиона и аниона, а  $r_+, r_-$  – радиусы катиона и аниона. Поскольку энергия жидкой фазы зависит не только от суммы радиусов ионов  $d$ , но и от разницы в их размерах  $\delta$ , температура плавления в конечном счете также будет зависеть и от  $\delta$ .

Таким образом, посредством анализа экспериментальных данных можно показать, что температура плавления уменьшается при увеличении различия в размерах ионов.

В случае реальных систем, наибольшее значение  $\delta$  имеют соли лития из-за маленького размера катиона. То, что соли лития не следуют общему тренду «меньше сумма радиусов ионов – больше температура плавления», проявляя меньшие, по сравнению с солями натрия, температуры плавления, может быть теперь объяснено зависимостью энергии жидкости не только суммы, но и разности ионных радиусов.

Приведенные сведения показывают, что расчет температуры плавления остается актуальной задачей даже для таких простых ионных систем, как галогениды щелочных металлов. Внимание при этом должно быть сосредоточено не только на методике моделирования, но и на описании парных взаимодействий.

### 1.1.2. Теоретические подходы

Прежде чем анализировать имеющиеся в литературе результаты расчетов, рассмотрим некоторые методические подходы к теоретическому определению температуры плавления  $T_m$ . Как правило, применяется классическая молекулярная динамика, где выбор подходящих приближения для описания взаимодействий и схемы численного эксперимента позволяют во многих случаях с хорошей точностью описывать температуру фазового перехода.

Простейший способ добиться плавления модельного кристалла – плавно нагревать представляющий его молекулярно-динамический ансамбль до тех пор, пока кристалл не перейдет в жидкое состояние. И наоборот, при плавном охлаждении жидкости можно ожидать ее кристаллизации при какой-то температуре. Однако, для этого метода широко известны характерные проблемы, которые приводят к существенным неточностям в определении температуры фазового перехода плавления. А именно, наблюдается выраженный гистерезис: при нагреве кристалла плавление происходит при температуре выше экспериментальной  $T_m$ , и, наоборот, жидкость может существенно переохлаждаться. На рисунке 1.2 показан характерный вид кривых охлаждения и нагрева в координатах  $V$ - $T$ , получающийся при моделировании однофазных систем по описанному сценарию.



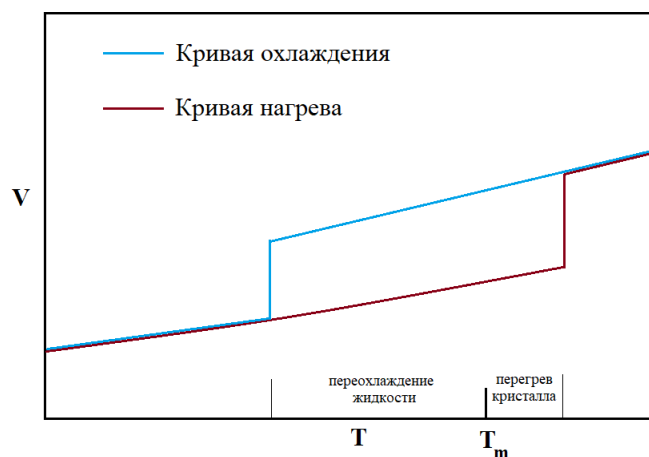


Рисунок 1.2 – типичные кривые нагрева и охлаждения в случае моделирования однофазных систем

В деталях этот вопрос исследован в обзорной работе [12]. Из ее данных следует, что перегрев большого количества кристаллов галогенидов щелочных металлов выше температуры плавления составляет 13-25%, в то время как переохлаждение наблюдается в пределах 15-34%. Числа приведены для скорости изменения температуры  $10^{12}$  К/с. Заметим, что эффект гистерезиса имеет принципиальный характер и наблюдается в том числе для модельных систем, например, леннард-джонсовской [13]. Поскольку процесс зародышеобразования имеет в статистическом смысле случайный характер, ослабить эффект переохлаждения могут а) существенное увеличение размеров системы и б) существенное уменьшение скоростей охлаждения или нагрева. Однако современные вычислительные возможности не позволяют достичь приемлемых показателей размеров и времени, и метод прямого нагрева/охлаждения для точного определения температуры фазового перехода, как правило, не используется.

Можно частично преодолеть эффект перегрева кристалла, если моделировать в нем дефекты в виде вакансий и полостей. Так, для аргона показано [14], что отклонение от температуры плавления при включении полостей в кристалл позволяет рассчитать температуру плавления с точностью 18%. При этом количественное значение температуры плавления практически не зависит от морфологии распределения дефектов, а значение имеет лишь

суммарный их объем. Уточнение особенностей структуры моделируемого твердого тела через добавление дефектов является вполне разумным шагом. Однако, в методологии присутствует значительная доля произвола, связанного с количественными характеристиками дефектности при задании структуры. Кроме того, необходимо учитывать критический размер дефекта, т.е. размер полости, начиная с которого проявляется эффект изменения температуры плавления. И снова, особого рассмотрения и методологических разработок требуют случаи многокомпонентных систем. Заметим также, что данный метод рассматривался нами как опция в расчетах температур плавления галогенидов щелочных металлов, но тестовые расчеты показали, что температура плавления практически не изменяется при добавлении дефектов в реалистичной концентрации порядка  $10^{-4}$ .

Следующий подход к расчету температуры фазового перехода – вычисление зависимостей свободных энергий кристалла и жидкости от температуры  $G_l(T)$  и  $G_s(T)$ . В таком случае точкой фазового перехода  $T_m$  является точка пересечения этих двух зависимостей. Данный метод существенно более сложный, чем метод прямого нагрева либо метод прямого нагрева с дефектами. Существует несколько его реализаций [15-18], в которых свободная энергия рассчитывается аналитически либо численно.

Заметим, что в настоящее время определение точки плавления через расчеты свободной энергии производят и с помощью *ab initio* методов, то есть таких методов, где в явном виде рассматривается электронная структура атомов и приближенно решается уравнение Шредингера. Так, были проведены [19] расчеты свободной энергии для железа на границе внутреннего ядра Земли при давлении 330 ГПа. Энтропия частиц твердой фазы была определена через фононный спектр, в то время как для жидкой использовалась термодинамическое интегрирование энергии. Твердое железо моделировали с привлечением теории функционала электронной плотности с учетом градиентных поправок. Различие в подходах для расчета одной и той же характеристики одного вещества в рамках исследования являются, по нашему мнению, определенным недостатком, так как

не позволяет контролировать точность вычислений для каждой из фаз. При этом рассчитанная в [19] температура плавления железа не выходит за рамки погрешности экспериментальных данных (которая составляет  $\pm 8\%$ ). Квантово-химические расчеты температуры плавления через вычисление свободной энергии алюминия показали [20] отклонение от экспериментального значения в пределах 5-16%, в зависимости от используемого уровня учета электронной плотности (локальная либо с учетом градиента).

Частично снимает вопросы перегрева и при этом не требует непосредственного расчета свободной энергии группа методов по расчету температуры плавления, в которых моделируются сосуществующие жидкость и твердое тело; иными словами, присутствует граница раздела сред (пример показан на рисунке 1.3). Присутствие жидкой фазы в специфически сконструированной молекулярно-динамической ячейке позволяет кристаллу переходить в жидкое состояние при существенном (вплоть до нуля) уменьшении эффекта перегрева.

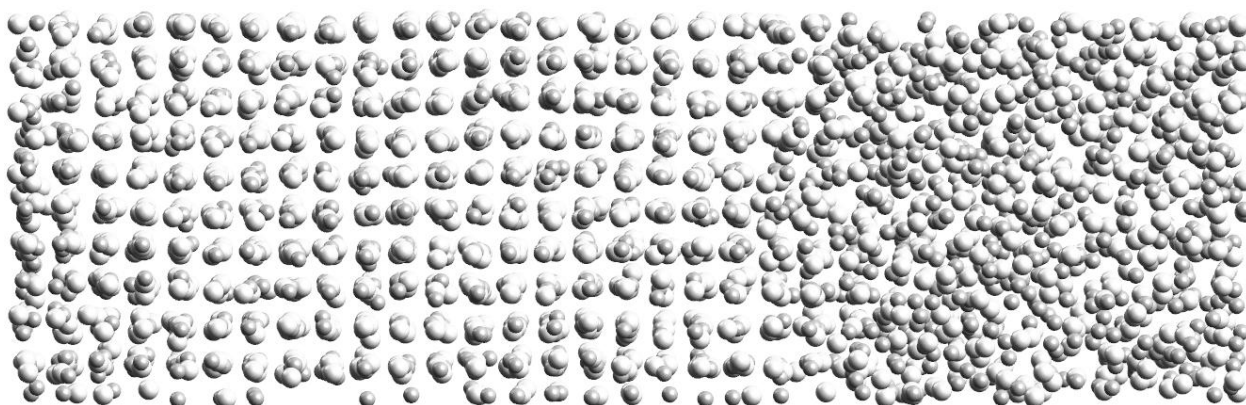


Рисунок 1.3 – Пример сосуществующих жидкости и кристалла в молекулярно-динамическом расчете.

В процессе моделирования можно фиксировать объем и энергию, либо давление и энтальпию, и рассчитывать соответствующую равновесную температуру. Так, NVE-ансамбль (фиксированы энергия  $E$ , объем  $V$  и количество частиц  $n$ ) сосуществующих жидкого и кристаллического алюминия был использован [21] для определения температур плавления в широком интервале давлений. Использовалась модель погруженного атома (embedded atom model, EAM), а количество частиц составляло от 1024 до 65536. Было обнаружено, что

размер молекулярно-динамической системы слабо влияет на результат расчета, и основную работу авторы проделали для системы из 1024 частиц как наименее ресурсозатратной. В этой работе рассчитанная при нормальных условиях температура плавления занижена на 20% относительно экспериментального значения; авторы списывают неточность на особенность используемого приближения для описания взаимодействий. В контексте метода сосуществующих фаз отметим также работы Белоножко [22, 23], в которых метод достаточно успешно применялся для расчетов температур плавления разных веществ.

Теперь перейдем к анализу наиболее актуальных расчетных данных о температурах плавления галогенидов щелочных металлов.

Классически парные взаимодействия в кристаллических и жидких ГЦМ описываются через потенциал Борна-Майера-Хаггинса (формула 1.5), параметризованный Фуми и Тоси [8] на основе экспериментальных данных по сжимаемости кристаллов.

$$E(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) + \frac{C}{r_{ij}^6} + \frac{D}{r_{ij}^8} \quad (1.6)$$

Наиболее полное сравнительное моделирование плавления ГЦМ было осуществлено испанскими авторами в 2012 году [24]. Как было показано, модель БМ/ФТ позволяет в целом наилучшим образом (среди исследованных моделей) воспроизводить характеристики плавления ГЦМ. Однако, для ряда солей рассчитанные значения  $T_{пл}$  существенно отличаются от экспериментальных. Так,  $T_{пл}$  KF занижена на 272 К, а для NaF наблюдается еще более существенная разница с экспериментом: 655 К. Вызывает вопросы и представленная в статье методика определения температуры плавления. А именно, заявленная точность шага по температуре в 1 К при молекулярно-динамическом моделировании достижима лишь при ансамбле гигантских размеров. Для ансамблей, поддающихся моделированию на практике, флуктуации температуры существенно превосходят 1 К даже при включенном термостате. Абсолютно жесткое же фиксирование температуры видится дискуссионным.

## 1.2. Зависимость температур плавления от параметров короткодействующего отталкивания

В рамках рассматриваемой задачи полагаются наиболее существенными лишь два вклада в межионное взаимодействие: кулоновский терм и короткодействующее отталкивание электронных оболочек. Хорошим приближением для последнего является экспоненциальная форма Борна-Майера. Таким образом, полный потенциал можно записать в виде:

$$E(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + a \cdot \exp\left(\frac{r_i + r_j - r_{ij}}{\rho}\right) \quad (1.7)$$

Здесь  $q_i, q_j$  – заряды ионов;  $r_i, r_j$  – радиусы ионов;  $r_{ij}$  – расстояние между ионами;  $a, \rho$  – параметры короткодействующего отталкивания.

Видно, что потенциал содержит существенные физические характеристики ионов – их радиусы  $r_i$  и  $r_j$ , определяемые электронным строением. Естественным образом, увеличение радиуса  $r_i$  или  $r_j$  иона при прочих равных условиях влечет большее отталкивание электронных облаков. Количественные значения радиусов ионов ГЦМ для использования в данном потенциале впервые были предложены Фуми и Тоси [8].

Ранее уже вводились параметры, описывающие сумму и разность размеров катиона и аниона  $d$  и  $\delta$  (формула 1.5). Параметр  $\delta$  – безразмерная, приведенная разность радиусов ионов. Далее будет показано, как эта величина влияет на температуру плавления через расчеты для модельной системы, в которой сумма радиусов полагается постоянной ( $d = const$ ), а  $\delta$  изменяется, принимая как положительные, так и отрицательные значения [25].

Расчет проводился следующим образом. Модельный кристалл симметрии NaCl состоял из 512 ионов (по 256 катионов и анионов) и находился в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Система нагревалась при постоянном давлении до достижения фазового перехода плавления. Была проведена серия расчетов температуры плавления в зависимости от разницы радиусов ионов  $\delta$ , с постоянной суммой размеров ионов  $d$ . Таким образом, исключалось влияние фактора межионного расстояния на температуру плавления,

к которому традиционно апеллируют при объяснении трендов в температурах плавления галогенидов щелочных металлов.

Результаты расчета (рисунок 1.4) показывают, что температура плавления уменьшается при увеличении различия в радиусах ионов. Ожидаемо, зависимость имеет симметричный (четный) вид относительно  $\delta = 0$ , то есть неважно, какой из ионов – катион или анион – больше. Это отражает чисто кулоновскую природу взаимодействия в галогенидах щелочных металлов, при которой не имеет значения, какой из ионов больше: катион или анион.

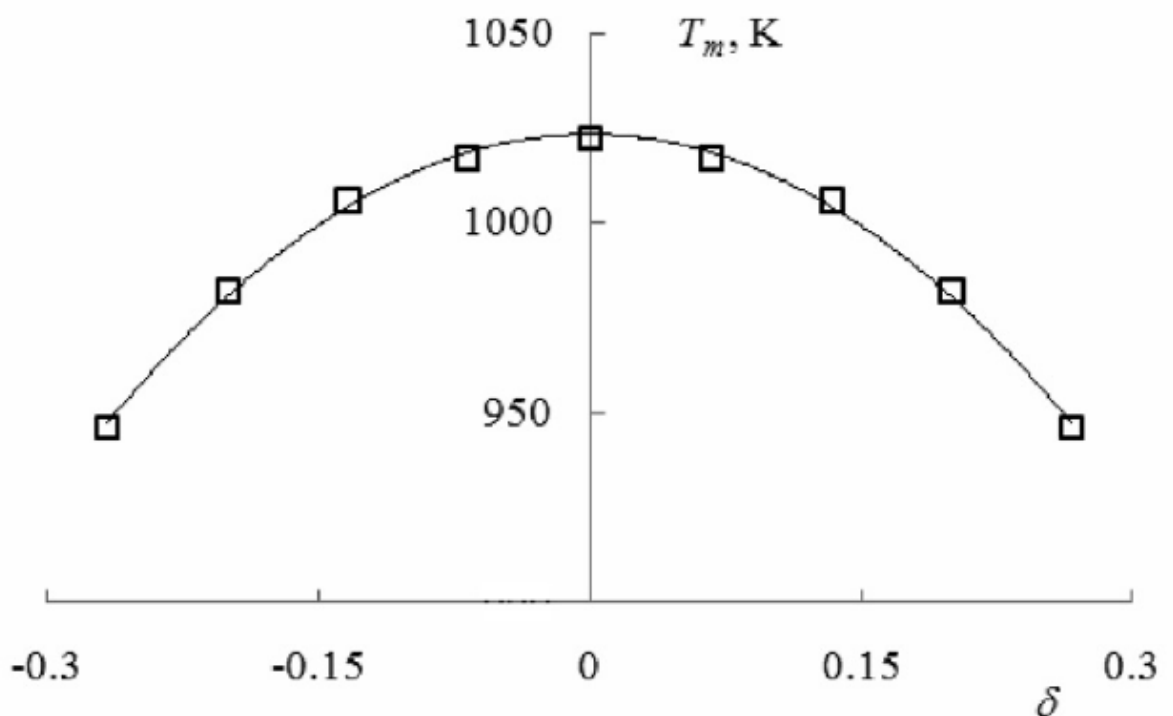


Рисунок 1.4 – зависимость температуры плавления модельного кристалла от разницы в размерах ионов  $\delta$ . Важно, что сумма радиусов ионов при этом удерживается постоянной.

Хорошее описание тренда было получено квадратичной зависимостью вида:

$$T_m = 1023.2 + 8 \cdot 10^{-12} \cdot \delta - 1069 \cdot \delta^2 \quad (1.8)$$

Видно, что линейный член зависимости пренебрежимо мал. Это, в том числе, является аттестацией молекулярно-динамического подхода: полученную

симметрию зависимости можно рассматривать как свидетельство достоверности и воспроизводимости результатов молекулярно-динамического моделирования.

### **1.3. Расчет парных потенциалов ГЩМ в рамках теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка**

Далее будет описана процедура расчета из неэмпирического метода коэффициентов парного потенциала для описания галогенидов щелочных металлов. Дисперсионные вклады, пропорциональные  $r^{-6}$  и  $r^{-8}$ , включаемые в потенциал Борна-Хаггинса-Майера, полагаются достаточно малыми, поэтому будет использован потенциал Борна-Майера, где, кроме кулоновского взаимодействия, учитывается только экспоненциальное короткодействующее отталкивание. Далее будет показано, что такое приближение является вполне применимым для выбранного класса объектов и задач.

Конечно, в литературе уже приводятся параметры для таких парных потенциалов, в том числе прошедшие многократную апробацию в модельных исследованиях. Пожалуй, наиболее известна параметризация Фуми и Тоси [8], которая была предложена на основе экспериментальных данных о сжимаемости для твердых галогенидов. Однако, имеются причины, по которым мы не будем пользоваться предложенными в литературе параметрами. Во-первых, не удалось обнаружить такого набора параметров, который описывал бы взаимодействия не только в галогенидах щелочных металлов, но и в любых их смесях. Более того, для моделирования широкого набора даже индивидуальных солей в рамках одного исследования зачастую приходится прибегать к использованию параметров, полученных различными группами авторов, что ухудшает целостность теоретического подхода. Во-вторых, при расчетах даже с хорошо известными параметрами встречаются отдельные аномалии при расчете фундаментальных свойств. Так, в работе [24] рассчитанная с использованием параметров Фуми и Тоси температура плавления NaF отличается от экспериментальной на 655 К. Исходя из перечисленных факторов и придерживаясь концепции неэмпирического описания солей, нами была

предложена собственная параметризация взаимодействий в галогенидах щелочных металлов, основанная на квантово-химических данных.

В последующих разделах будет коротко описана теория Хартри-Фока, используемый для расчета пост-хартрифовский метод возмущений Меллера-Плессе, методика расчета параметров потенциала Борна-Майера и результаты расчета.

### 1.3.1. Краткий обзор теории Хартри-Фока и теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка

Для того чтобы получить информацию о свойствах системы в рамках квантовой химии, необходимо знать ее волновую функцию. Волновую функцию простых систем можно найти аналитически или численно. Для систем более сложных, которые и представляют практический интерес, сделать это не представляется возможным без введения некоторых упрощений и приближений [26].

В общем случае состояние многоэлектронной системы из  $N$  электронов описывается волновой функцией  $\Psi$  от  $4N+1$  переменных.

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N, t) \quad (1.9)$$

Здесь  $\vec{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -го электрона,  $s_i$  – его спин,  $t$  – время. Для нахождения этих функций необходимо решать уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N, t) \quad (1.10)$$

Здесь  $i$  – мнимая единица,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона. В случае, когда гамильтониан системы от времени явно не зависит, задача сводится к решению стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N) = E\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N) \quad (1.11)$$

где  $E$  – энергия системы. Общее решение запишется в виде:

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N, t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N) \quad (1.12)$$



Как видно, задача нахождения волновой функции для консервативных систем сводится к задаче на поиск собственных функций для оператора Гамильтона. Для системы из  $N$  электронов и  $K$  ядер он имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}, \quad (1.13)$$

$$i, j = 1..N$$

$$I, J = 1..K$$

где  $m$  – масса электрона,  $e$  – его заряд,  $M_I$  – масса  $i$ -го ядра,  $R_I$  – радиус-вектор  $i$ -го ядра,  $Z_I$  – заряд  $i$ -го ядра. Первые два слагаемых – операторы кинетической энергии электронов и ядер, а третье, четвертое и пятое – операторы электронно-ядерного, межэлектронного и межъядерного взаимодействия соответственно.

Из-за сложности решения уравнения Шредингера с таким гамильтонианом применяется ряд приближений. Во-первых, ядра за счет большей массы считаются неподвижными, и при движении электронов их координаты рассматриваются как параметры (приближение Борна-Оппенгеймера). Это позволяет разбить волновую функцию на электронную и ядерную части. Во-вторых, в методе Хартри-Фока не учитывается корреляция электронов: считается, что каждый отдельный электрон не взаимодействует с другими, а движется в некотором среднем поле, создаваемом всеми частицами. При этом на энергетическое и пространственное распределения электронов накладываются ограничения, диктуемые принципом Паули. Указанные упрощения значительно облегчают расчет волновых функций даже больших многоатомных систем.

В рамках одноэлектронного приближения предполагается, что электрон в атоме движется в некотором усредненном поле, создаваемом всеми электронами. Исключение из электронного гамильтониана оператора межэлектронного взаимодействия позволяет преобразовать многоэлектронное уравнение Шредингера в систему одноэлектронных уравнений вида

$$\hat{h}_i \chi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{r}_i), \quad (1.14)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1.15)$$

где  $i = 1..N$ .

Решения (1.14)  $\chi_i(\vec{r}_i)$  называются атомными орбиталями (АО).

В силу одноэлектронного приближения полный гамильтониан можно представить как произведение одноэлектронных, а соответствующая ему волновая функция будет являться произведением АО:

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}_i \quad (1.16)$$

$$\Psi = \chi_1(\vec{r}_1) \cdot \chi_2(\vec{r}_2) \cdot \chi_3(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \chi_N(\vec{r}_N) \quad (1.17)$$

На электрон, движущийся в молекуле или кристалле, преимущественное воздействие оказывают поля, создаваемые ядрами. Поэтому молекулярная орбиталь (МО) электрона похожа на набор атомных орбиталей, описывающих электронные состояния отдельных атомов. В этом заключается идея приближения МО ЛКАО (молекулярные орбитали – линейные комбинации атомных орбиталей) [26]: пространственная часть МО представляется в виде линейной комбинации АО системы:

$$\varphi_i(\vec{r}_i) = \sum_j^N c_{ij} \chi_j(\vec{r}_j) \quad (1.18)$$

Уравнения (1.10), преобразованные для молекулы, имеют вид:

$$\hat{F}_i \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (1.19)$$

где  $\hat{F}_i$  – оператор Фока, включающий в себя, в том числе, одноэлектронные и двухэлектронные интегралы.

Для поиска МО широко используется метод Хартри-Фока-Слейтера [26]. В этом методе задаются атомные орбитали  $\chi_j(\vec{r}_j)$  и начальные коэффициенты  $c_{ij}$ , после чего итеративно решаются уравнения (1.18) и (1.19), в результате чего на каждом шаге рассчитываются новые  $c_{ij}$ ,  $\varepsilon_i$  и  $\varphi_i(\vec{r}_i)$ . Условие прекращения итераций – достаточно малое изменение полной энергии, вычисляющейся как

сумма орбитальных энергий  $\varepsilon_i$ . В качестве пробной функции  $\Psi$  используется определитель Слейтера:

$$\Psi(\varphi_1, \dots, \varphi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (1.20)$$

Метод Хартри-Фока позволяет получать достаточно точные значения электронных энергий для систем, близких к минимуму энергии. В случаях, когда электронные корреляции вносят существенный вклад в энергию, необходимо использовать иные подходы. В частности, корреляции можно учесть в виде малой поправки (возмущения) к волновой функции в рамках метода Меллера-Плессе [27]. В следующем разделе будет проводиться расчет энергий пары ионов при различных межъядерных расстояниях. Для такой ситуации применение метода, учитывающего корреляции в электронной подсистеме, выглядит предпочтительным, так как при сближении ионов с существенным перекрытием электронных облаков корреляции электронов проявляются более существенно.

Заметим, что величины корреляционных вкладов на порядок меньше основной энергии системы не коррелированных электронов, что позволяет применять аппарат теории (малых) возмущений.

Итак, полагая возмущение малым, представим гамильтониан в виде суммы основного, «не возмущенного» гамильтониана  $H_0$  и гамильтониана возмущения  $H'$ , и запишем уравнение Шредингера:

$$(H_0 + H')\Psi = E\Psi \quad (1.21)$$

Полагая, что решение уравнения Шредингера для невозмущенной системы – набор  $\Psi_m^{(0)}$  и  $E_m^{(0)}$  – известно, представим искомую волновую функцию  $\Psi$  в виде разложения по  $\Psi_m^{(0)}$ :

$$\Psi = \sum_m c_m \Psi_m^{(0)} \quad (1.22)$$

Тогда уравнение (1.17) примет вид:

$$\sum_m c_m (H_0 + H')\Psi_m^{(0)} = \sum_m c_m E\Psi_m^{(0)} \quad (1.23)$$

Последовательное умножение на комплексно сопряженную  $\Psi_k^{(0)*}$  и интегрирование дает нам

$$(E - E_k^{(0)})c_k = \sum_m c_m \int \Psi_k^{(0)*} H \Psi_m^{(0)} dx \quad (1.24)$$

Представим энергию  $E$  и коэффициенты  $c_m$  в виде рядов по малому возмущению:

$$\begin{aligned} E &= E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \dots \\ c_m &= c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.25)$$

Тогда учет поправки первого порядка приводит к выражению для энергии  $E = E_m^{(0)} + E_m^{(1)}$ , которое при подстановке в (1.21) дает поправку к энергии:

$$E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*} H \Psi_n^{(0)} dx \quad (1.26)$$

Для  $k \neq n$

$$c_n^{(1)} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (1.27)$$

и поправка первого порядка к волновой функции будет равна

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m>n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} \quad (1.28)$$

Поправки второго порядка будут иметь вид:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m>n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (1.29)$$

$$\Psi_n^{(2)} = \sum_{m>n} \sum_{k>n} \left[ \frac{H'_{mk} H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{H'_{mn} H'_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right] \Psi_m^{(0)}$$

На практике, как правило, поправки порядка выше второго применяют редко, в первую очередь из-за высокой ресурсоемкости расчетов: учет поправок

третьего и четвертого порядка увеличивает время вычислений более чем в 10 раз. Поэтому теория возмущений Меллера-Плессе второго порядка (MP2) применяется чаще всего. Более того, даже ее спектр применения по большей части ограничен вычислением оптимальных геометрий небольших молекул, путей протекания реакций, энергий конформаций молекул и другими подобными расчетами, не требующими большого количества базисных функций (иными словами, системами с небольшим количеством электронов).

Хотя в литературе встречаются отдельные работы [28], в которых методом MP2 моделируются более масштабные объекты типа жидкой воды, в них применяются различные приемы, позволяющие разбить задачу расчета большой системы на задачу расчета множества маленьких фрагментов с последующим учетом их взаимодействия. Такой подход, по нашему мнению, не может считаться «чистой» теорией возмущений.

Поскольку метод MP2 дает более точные, чем метод Хартри-Фока (и иногда - чем теория функционала плотности), значения энергии, перспективно выглядит идея использовать его для параметризации [29] эмпирических потенциалов. Например, в работе [30] с помощью теории возмущений Меллера-Плессе была рассчитана поверхность потенциальной энергии для дальнейшего молекулярно-динамического моделирования жидкого метана. Авторы шли с шагом по расстоянию C-C в  $0.1 \text{ \AA}$  на интервале  $3-9 \text{ \AA}$ , и всего было рассчитано 732 точки. Потенциал с *ab initio* подогнанными параметрами позволил в молекулярно-динамическом расчете получить количественное согласие с экспериментальными функциями радиального распределения и коэффициентами самодиффузии.

По нашему мнению, подобная параметризация наиболее эффективна для случая систем, в которых взаимодействие описывается эмпирическим функционалом достаточно простой формы.

Использование теории возмущений Меллера-Плессе для прямого моделирования ансамблей конденсированных сред на сегодня представляет слишком трудоемкую с точки зрения объема вычислений задачу.

### 1.3.2. Вычисление параметров парных потенциалов для галогенидов щелочных металлов

Хотя параметры Фуми-Тоси для потенциала Борна-Майера-Хаггинса в целом хорошо зарекомендовали себя для расчета свойств ГЦМ, ряд аномалий в расчетных данных, например упомянутые в главе 1.1 огромные расхождения в температурах плавления некоторых солей натрия, побуждают рассмотреть вопрос о расчете новых параметров этого парного потенциала. В настоящее время это возможно сделать без опоры на макроскопические сведения о сжимаемости, которыми пользовались Фуми и Тоси, но с помощью прямого расчета энергии взаимодействия двух ионов.

Потенциал Борна-Майера, который будет нами использоваться, содержит лишь два параметра:  $A$  и  $\rho$ .

$$E(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) \quad (1.30)$$

Обычно в литературе используют предложенные Фуми и Тоси [8] значения, основанные на экспериментальных данных о сжимаемости кристаллов. В данном случае, для расчета энергии был использован неэмпирический метод, теория возмущений Меллера-Плессе второго порядка (MP2) [26]. Атомы описывались с помощью валентно-расщепленных базисных наборов def2-TZVP [31]. Расчеты методом MP2 проводили в программе ORCA [32].

Был проведен расчет параметров парных потенциалов для всех возможных 45 пар в солях MX ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ;  $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ), в том числе – для солей смешанного состава.

Алгоритм расчета параметров  $A$  и  $\rho$  для пары ионов X и Y состоит из следующих шагов.

1) Рассчитывается энергия системы из двух атомов X и Y, причем суммарный заряд системы составляет сумму степеней валентности соответствующих ионов: -2 для двух ионов галогена, 0 для пары галоген-металл и +2 для пары ионов металла. Здесь содержится предположение об ионном характере связи в этих соединениях.

2) Энергии рассчитываются в интервале расстояний между частицами от 1 до 8 Å с шагом 0.25 Å на отрезке 1 – 4 Å и с шагом 1 Å на отрезке 4 – 8 Å.

3) Рассчитанный набор значений  $\{U_{MP2}(r)\}$  описывается подгоночной кривой  $U_{fit}(r)$  по формуле (1.31). В результате подгонки были получены параметры  $A$  и  $\rho$ .  $E_0$  в этой формуле является третьим параметром подгонки и по физическому смыслу представляет собой энергию системы из пары бесконечно удаленных друг от друга атомов. Для метода MP2 такая энергия отлична от нуля, так как изолированный атом обладает конечной энергией основного состояния в квантово-химическом приближении. Поскольку энергия пары бесконечно удаленных друг от друга ионов в модельном приближении Борна-Майера равна нулю,  $E_0$  в дальнейшем не учитывается.

$$U_{fit}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) + E_0 \quad (1.31)$$

На рисунке 1.5 показан пример расчета параметров парного потенциала для пары NaF. Видно, что тренд квантово-химического расчета (черные маркеры) хорошо описывается модельной формулой 1.31 (красная линия).

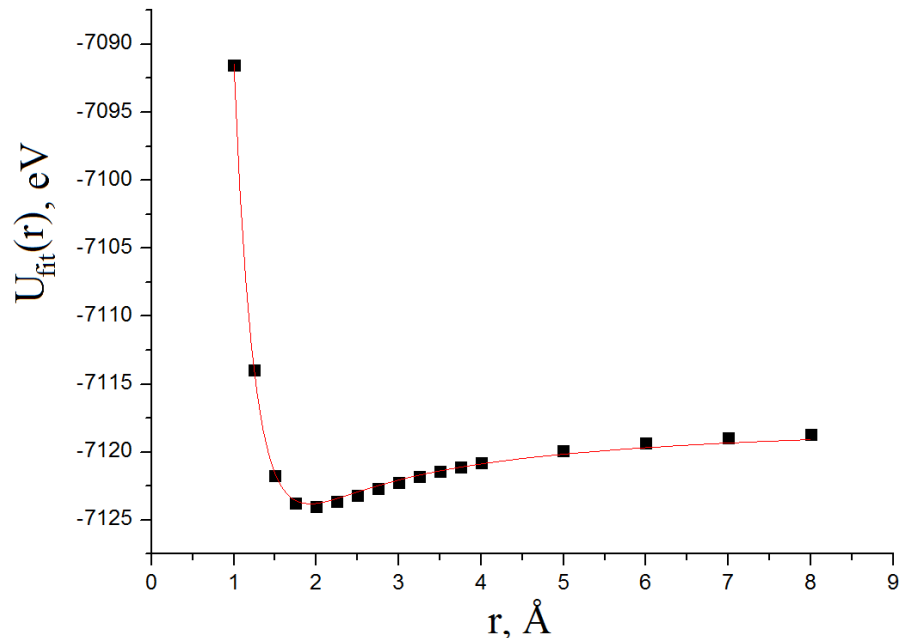


Рисунок 1.5 – расчет парных потенциалов на примере пары NaF.

Мы обнаружили, что во всех случаях удается добиться хорошего совпадения  $\{U_{MP2}(r)\}$  и  $U_{fit}(r)$ . Коэффициент детерминации R-квадрат в среднем по





Таблица 1.2 - параметры  $\rho$ , Å

	F	Cl	Br	I	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0,27645	0,29216	0,27498	0,20953	0,22824	0,24581	0,25948	0,27615	0,28936
Cl		0,33897	0,34472	0,2909	0,27134	0,28172	0,3091	0,29545	0,31323
Br			0,33005	0,32521	0,29614	0,3062	0,30507	0,32157	0,30483
I				0,32763	0,33232	0,34078	0,34193	0,32673	0,34293
Li					0,10622	0,14764	0,20975	0,16811	0,20719
Na						0,17579	0,22065	0,24389	0,25692
K							0,26151	0,25671	0,30964
Rb								0,27064	0,28555
Cs									0,31384

Указанные параметры использованы как для расчета температур плавления ГЦМ [25], так и при расчете коэффициентов теплопроводности их расплавов в главе 2.

Заметим, что параметры были рассчитаны неэмпирическим методом, с опорой на данные только об электронном строении и валентностях ионов. Поэтому дальнейшее молекулярно-динамическое моделирование с данными потенциалами может рассматриваться как неэмпирическое.

#### 1.4. Расчет температур плавления галогенидов щелочных металлов

Расчет температур плавления ГЦМ был проведен с помощью молекулярно-динамического моделирования с использованием двух подходов: а) метода прямого нагрева и б) моделирования сосуществующих фаз. Методики обоих подходов в общих чертах уже описывались в обзорной части главы 2, однако особенности наших расчетов требуют более подробного рассмотрения. Все моделирование проводилось в программе LAMMPS [33] с наложенными на ячейки периодическими граничными условиями.

##### 1.4.1. Метод прямого нагрева

В методе прямого нагрева точка плавления определяется как температура, при которой идеальный кристалл переходит в жидкое состояние. Характерной особенностью такого подхода является завышение температуры плавления  $T_{nl}$

ввиду малого физического времени моделирования, доступного в типичных расчетах.

Молекулярно-динамический ансамбль состоял из 512 ионов ГЦМ (суперячейка 4x4x4 от элементарной ячейки), размещенных в пространстве соответственно симметрии кристалла типа NaCl (пространственная группа Fm3m). Предварительные тестовые расчеты с 8000 ионами в ансамбле показали, что размерный фактор не влияет на результаты моделирования в смысле определения температуры фазового перехода, так что 512 ионов являются достаточным количеством. Моделируемый кристалл нагревался вплоть до момента плавления. Вообще говоря, плавление происходит не мгновенно, а представляет собой процесс в течение определенного количества молекулярно-динамических итераций, в течение которого появляется зародыш новой фазы, который быстро, но не мгновенно, разрастается на всю молекулярно-динамическую ячейку. Поэтому температура плавления идентифицировалась как средняя температура, при которой происходит процесс резкого уменьшения плотности модельной системы. Кроме того, плавление наблюдалось визуальным анализом молекулярно-динамических траекторий.

Для моделирования заданной температуры в процессе моделирования применяли термостат Нозье-Гувера [34, 35]. В этом подходе к внешней силе, действующей на  $i$ -ю частицу среды, добавляется сила, сопряженная с вводимой обобщенной координатой  $\varepsilon$ :

$$m_i a_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} - \varepsilon m_i v_i, \quad (1)$$

$$a_i = \frac{dv_i}{dt} \quad .32)$$

Здесь  $m_i$  – масса частицы,  $v_i$  – скорость частицы,  $U$  – энергия, обусловленная взаимодействием частиц. При этом

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{3}{d}(T - T_0) \quad (1.3)$$

3)

где  $d$  – параметр термостатирования,  $T$  – мгновенная температура,  $T_0$  – целевая температура. Таким образом, большие отклонения скорости частиц от скорости, соответствующей температуре  $T_0$ , быстро подавляются; в то же время, температура и скорости частиц могут флуктуировать возле равновесных значений. Термостат позволяет задавать, поддерживать и плавно менять температуру, а также осуществлять моделирование при изменяющейся энергии в системе.

Расчеты проводили для солей лития, натрия и калия [36].

### 1.4.2. Метод сосуществующих фаз

В настоящем исследовании метод сосуществующих фаз предлагается в следующей реализации (рисунок 1.6). Вначале необходимо получить равновесные плотности и распределения частиц в среде (для жидкости). Поэтому на первом шаге кристаллическая и жидкая фазы готовятся отдельно, в различных молекулярно-динамических расчетах, путем моделирования при постоянных давлении  $P = 1$  атм. и температуре  $T_0$  вблизи ожидаемой температуры плавления.

Кроме того, сначала осуществляется моделирование кристалла, чтобы получить равновесные параметры кристаллической ячейки  $x$  и  $y$ , которые затем фиксируются и используются в расчете равновесной плотности жидкой фазы.

Таким образом, расплав оптимизирует свою плотность лишь через изменение размера ячейки вдоль оси  $z$ . Это требуется для оптимального приведения в соприкосновение двух фаз по плоскости  $xy$ , нормальной к оси  $z$ , проходящей через обе фазы. Количество частиц в твердой и жидкой фазах составляло 2000 и 1000, соответственно. Большой размер кристалла обусловлен его частичным плавлением в процессе моделирования сосуществующих фаз.

На следующем шаге ячейки с кристаллом и расплавом приводят в соприкосновение, и дальнейшее моделирование осуществляется при постоянных давлении  $P$  и энтальпии  $H$ ; температура при этом может изменяться. При этом количество внутренней энергии  $E$  в системе определяется вручную через задание

на первой итерации молекулярной динамики стартовой температуры по распределению Максвелла. Соответствующее количество энергии может и должно немного варьироваться для верификации определения точки плавления: в определенном интервале энергий системы, температура будет выравниваться, либо с частичной кристаллизацией жидкости, либо с частичным плавлением кристалла, приходя к единому значению. Эти процессы будут сопровождаться и изменением объема ячейки  $V$ . Однако сумма  $E + PV$  останется неизменной, в силу постоянства энтальпии. Заметим, что процесс плавления идет существенно быстрее кристаллизации, а значит, имеет смысл задавать небольшой избыток энергии для достижения частичного плавления кристалла. Точность расчета точек плавления была подтверждена путем проведения трех молекулярно-динамических экспериментов для одной соли с разными значениями энергии.

В качестве примера рассмотрим процедуру расчета температуры плавления хлорида натрия. На первом шаге кристалл NaCl из 2000 ионов, с соотношением сторон 1:1:2 моделировался при температуре  $T_0 = 1100$  К и постоянном давлении 1 атм. (ансамбль NPT) для определения равновесных параметров ячейки при заданной температуре. Оказалось, что такие параметры составляют:  $a = 29.2$  Å,  $b = 29.2$  Å,  $c = 58.4$  Å (вдоль осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соответственно). Далее проводили моделирование жидкой фазы NaCl из 1000 ионов при той же температуре  $T_0$  и постоянном давлении 1 атм., причем размеры  $a$  и  $b$  ячейки были на этот раз жестко зафиксированы на значениях  $a = b = 29.2$  Å, чтобы соответствовать кристаллическим. Таким образом, оптимизация объема возможна только через изменение размера ячейки  $c$  вдоль оси  $z$ . Наконец, на третьем этапе полученные в результате обоих расчетов ячейки с твердым и жидким NaCl приводили в соприкосновение по плоскости  $xy$  и дальнейшее моделирование осуществляли в ансамбле NPH. При этом были проведены три расчета с различными стартовыми температурами в интервале 100 К. Это позволило задать различное значение энергии в трех расчетах и проверить степень точности в расчете равновесной температуры.

В процессе моделирования наблюдалось большее или меньшее (в зависимости от количества энергии в системе) плавление кристалла, и регистрируемая температура уменьшалась до равновесного значения. Затем эти значения усреднялись по трем расчетам, и результат усреднения считался температурой плавления (1065 К для случая NaCl).

Аналогичным образом рассчитывали температуры плавления других солей.

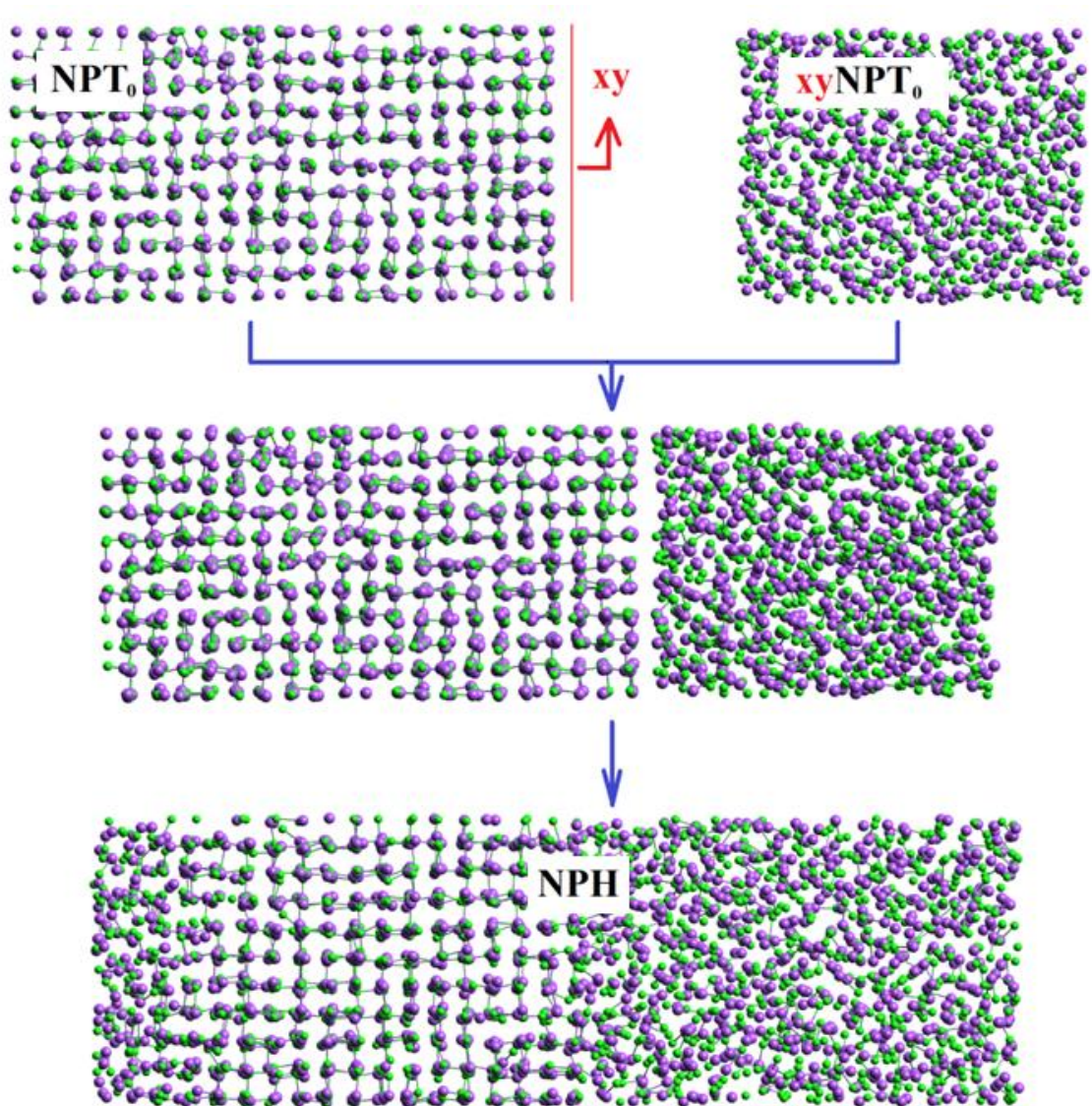


Рисунок 1.6 – схема определения температуры плавления путем моделирования сосуществующих фаз

Результаты расчета температур плавления обоими методами приведены в таблице 1.3 в сравнении с экспериментальными данными [9]. Полученные методом прямого нагрева температуры ожидаемо завышены относительно экспериментальных в силу описанных неточностей применяемого метода. При этом более существенное завышение 34% и 44% наблюдается для солей LiBr и LiI соответственно. Однако тренды изменения температур плавления в зависимости от ионного состава в целом воспроизводятся хорошо. Метод сосуществующих фаз, позволяющий преодолеть эффект перегрева, значительно улучшает количественное согласие по температурам плавления: средняя ошибка в определении  $T_{пл}$  этим методом составляет 5%. Как и при прямом нагреве, наибольшее отклонение от экспериментальных значений  $T_{пл}$  наблюдается для солей LiBr и LiI: 9% и 19% соответственно. Это может быть обусловлено эффектами второго порядка, например, ион-дипольным взаимодействием, пропорциональным  $r^{-6}$ ; в применяемом потенциале такие эффекты не учитываются.

Хорошее согласие в температурах плавления остальных ГЦМ позволяет утверждать о преимуществе рассчитанных *ab initio* парных потенциалов над параметризацией Фуми и Тоси для задачи о плавлении. В частности, при использовании параметров Фуми и Тоси температура плавления NaF отличалась от экспериментальной на величину  $\Delta = 655$  К [24], в то время как в нашем расчете различие составило только 21 К. Аналогично было существенно улучшено описание точки плавления для KF (ср.:  $\Delta = 272$  К с параметрами Фуми-Тоси и  $\Delta = 42$  К с нашими парными потенциалами).

Таблица 1.3 – рассчитанные температуры плавления в сравнении с экспериментальными данными.

ПН – прямой нагрев, СФ – сосуществующие фазы.

Соль	$T_m, K$		
	ПН	СФ	Эксперимент
LiF	1376	1108	1121
LiCl	1130	913	878
LiBr	1108	898	825
LiI	1065	886	742
NaF	1460	1247	1268
NaCl	1320	1065	1073
NaBr	1165	989	1020
NaI	1065	903	933
KF	1386	1173	1131
KCl	1154	989	1043
KBr	1155	987	1007
KI	1020	888	954
RbF	-	1090	1068
RbCl	-	989	991
RbBr	-	917	955
RbI	-	885	920
CsF	-	949	955
CsCl	-	941	918
CsBr	-	939	909
CsI	-	844	894

В целом, проведенное моделирование подтвердило как хорошую точность предлагаемой методики двухфазного моделирования для определения температуры плавления, так и эффективность рассчитанных потенциалов взаимодействия ионов в ГЦМ.

Описанный расчет является, по нашему мнению, хорошей стартовой точкой для молекулярно-динамического определения температур фазовых переходов в более сложных многокомпонентных системах.

### **1.5. Расчет температуры ликвидуса двухкомпонентных систем с простой эвтектической фазовой диаграммой**

Температуры плавления индивидуальных галогенидов щелочных металлов изучались в достаточно большом количестве работ. Исследования фазовых

переходов в бинарных системах, содержащих ГЦМ, в рамках классической молекулярной динамики не проводились вовсе.

Отсутствие чисто теоретических молекулярно-динамических работ по изучению фазовых диаграмм связано со сложностями при моделировании поведения многокомпонентных расплавов в зависимости от температуры. В отличие от индивидуальных солей, для бинарных смесей ГЦМ имеется не одна температура, при которой возможно устойчивое сосуществование твердой и жидкой фаз, а целый интервал таких температур (исключением является эвтектический состав). Ввиду этого, для бинарных смесей интерес представляют линии ликвидуса и солидуса, то есть конкретные температуры переходов в полностью жидкое и полностью твердое состояние соответственно (границы двухфазной области фазовой диаграммы).

Очевидно, что методика, аналогичная описанной в предыдущем разделе расчету при постоянном давлении и энтальпии, не укажет на эти температуры. В теории, для фиксированного состава нужно будет провести серию расчетов с различными значениями энергий в системе с по возможности меньшим шагом по энергии. Это усложняющее обстоятельство значительно – многократно – увеличивает объемы требуемых вычислений. Кроме того, неясна схема задания стартовой конфигурации ячейки бинарного состава. Каковы должны быть концентрации компонент в жидкой и твердой фазах? Можно ли задать такие концентрации из каких-либо физически оправданных соображений? Поиск ответов на эти вопросы представляется на сегодня сложной задачей, для которой необходимы новые подходы.

### **1.5.1. Расчет температуры ликвидуса с использованием зародыша новой фазы**

В настоящем разделе описывается метод расчета температуры ликвидуса бинарной системы на примере смеси 80% KCl - 20% KF, которая имеет фазовую диаграмму эвтектического типа.



Ключевой идеей подхода является использование зародыша твердой фазы для преодоления существенного переохлаждения расплава. Известно, что простое охлаждение модельной расплавленной среды дает температуру ликвидуса, существенно (на несколько сотен кельвин) ниже экспериментальной. Явление переохлаждения жидкости, как и перегрева кристалла, при молекулярно-динамических расчетах связано с 1) малыми доступными временами моделирования и 2) отсутствием дефектов и неоднородностей в системе.

Можно попробовать преодолеть второе препятствие, поместив в расплав небольшой (не влияющий существенно на состав системы) кристаллический зародыш, который будет сохранять свою кристаллическую упорядоченность вне зависимости от состояния остальной системы. Это возможно, если приписать зародышу малую температуры (100 K). Так как температура зародыша хоть и мала, но все же отлична от нуля, размер решетки зародыша может меняться под влиянием окружения.

В проведенном молекулярно-динамическом эксперименте была рассчитана температура ликвидуса системы 80% KCl - 20% KF. Использовался потенциал Борна-Майера (формула 1.30) с параметрами, рассчитанными в рамках метода MP2, радиус обрезания короткодействующего экспоненциального терма потенциала составлял 25 Å. Размер ансамбля составлял 27 000 частиц, а размер зародыша KCl – 512 частиц (всего 27 512 частиц). Стартовая конфигурация представляла собой расплавленную смесь при температуре 1000 K. Затем в течение 30 нс производилось охлаждение до  $T = 700$  K (темп охлаждения 10 K/нс). Далее система вновь нагревалась, но уже до 1200 K в течение 25 нс (темп нагрева 20 K/нс).

На рисунке 1.7 показана зависимость объема ячейки от времени моделирования; в нижней части для удобства приведена аналогичная зависимость температуры.

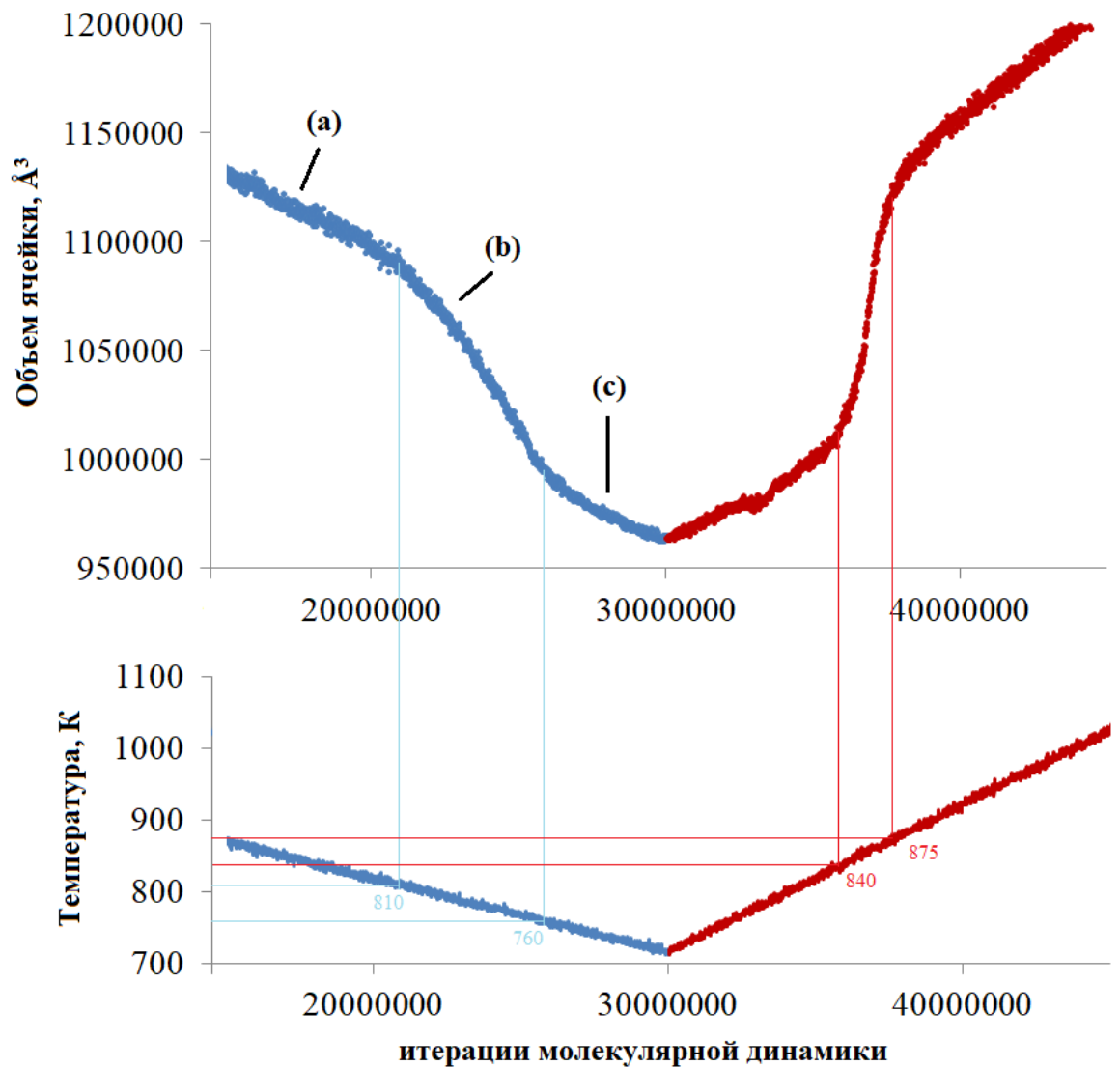


Рисунок 1.7 – Изменение объема ячейки и температуры в процессе моделирования

Видно, что график объема ячейки имеет участки с большим наклоном. Эти участки соответствуют процессу кристаллизации фазы КС1 и плавления образовавшегося кристалла. На рисунке 1.8 показаны стадии роста кристалла из зародыша. При этом буквенные обозначения частей рисунка 1.8 соответствуют указанным точкам на рисунке 1.7.

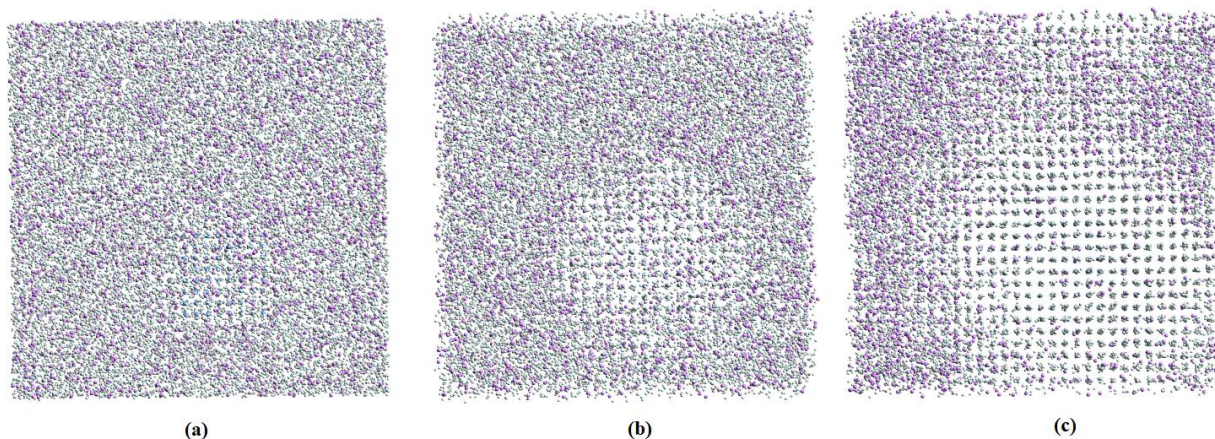


Рисунок 1.8 – Процесс кристаллизации фазы КСl в бинарной системе

Заметим, что активный процесс кристаллизации прекращается при переходе большинства ионов калия в твердую фазу, и далее расплав и кристалл КСl сосуществуют вплоть до предельно низко моделировавшейся температуры 700 К.

По данным наших расчетов, температура ликвидуса оценивалась как средняя между температурой кристаллизации (785 К) и температурой плавления (858 К). Таким образом,  $T_{\text{ликв.}} = 822$  К. Заметим, что разница между температурами кристаллизации и плавления составляет всего 73 К, что свидетельствует о значительном уменьшении эффекта гистерезиса, типичного при моделировании систем без каких-либо неоднородностей.

Экспериментальная температура ликвидуса для моделируемого состава составляет 983 К. Мы предполагаем, что отклонение полученной нами  $T_{\text{ликв.}}$  от экспериментального значения обусловлено, в основном, повышенной дефектностью образующегося в результате охлаждения расплава кристалла: наблюдалось множество дефектов замещения, когда на кристаллографической позиции хлора находился фтор. По всей видимости, такая неравновесная дефектность привела к понижению температуры плавления кристалла. Можно ожидать, что более медленный темп охлаждения позволит получить более чистый кристалл и, соответственно, более корректную температуру его плавления. Кроме того, высокая энтропия смешения при составах, близких к эвтектическому, затрудняет кристаллизацию. Преодолеть этот эффект возможно использованием

значительно – на несколько порядков – более медленных скоростей охлаждения и нагрева.

### 1.5.1. Расчет температуры ликвидуса путем прямого нагрева

Далее предлагается вариант методологии, который можно охарактеризовать как «прямой нагрев двухфазной ячейки» [36]. В настоящем разделе описывается метод расчета температуры ликвидуса бинарной системы на примере смеси LiCl-KCl. Такой состав был выбран, поскольку имеет хорошо известную фазовую диаграмму простого эвтектического типа, а значит служит удобным модельным объектом. Здесь не ожидаются эффекты расслоения, которые могут затруднить расчет.

Использовалась следующая методика расчетов. Молекулярно-динамическая ячейка, в форме параллелепипеда, вытянутая по одной из осей, содержала, в зависимости от состава, от 2864 до 5576 ионов. Например, на рисунке 1.9 (А) показан пример молекулярно-динамической ячейки при концентрации хлорида лития 0.3 мольных процента, и полным числом ионов 2864.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось при постоянных давлении и температуре (ансамбль NPT), причем для каждого состава была осуществлена серия расчетов с шагом по температуре 20 К до момента полного плавления системы. Температура, при которой исчезают всякие фрагменты кристаллических фаз, считалась температурой ликвидуса.

На рисунке 1.9 (Б) представлено состояние модельной системы в процессе нагрева, а на рисунке 1.9 (В) – состояние по достижению температуры ликвидуса. Внешнее давление в расчетах равнялось 1 атм. Для контроля температуры использовался термостат Нозье-Гувера. Полное время моделирования при каждой температуре составляло 10 нс, а шаг моделирования равнялся 1 фс. Расчеты выполнялись в программе LAMMPS [32].

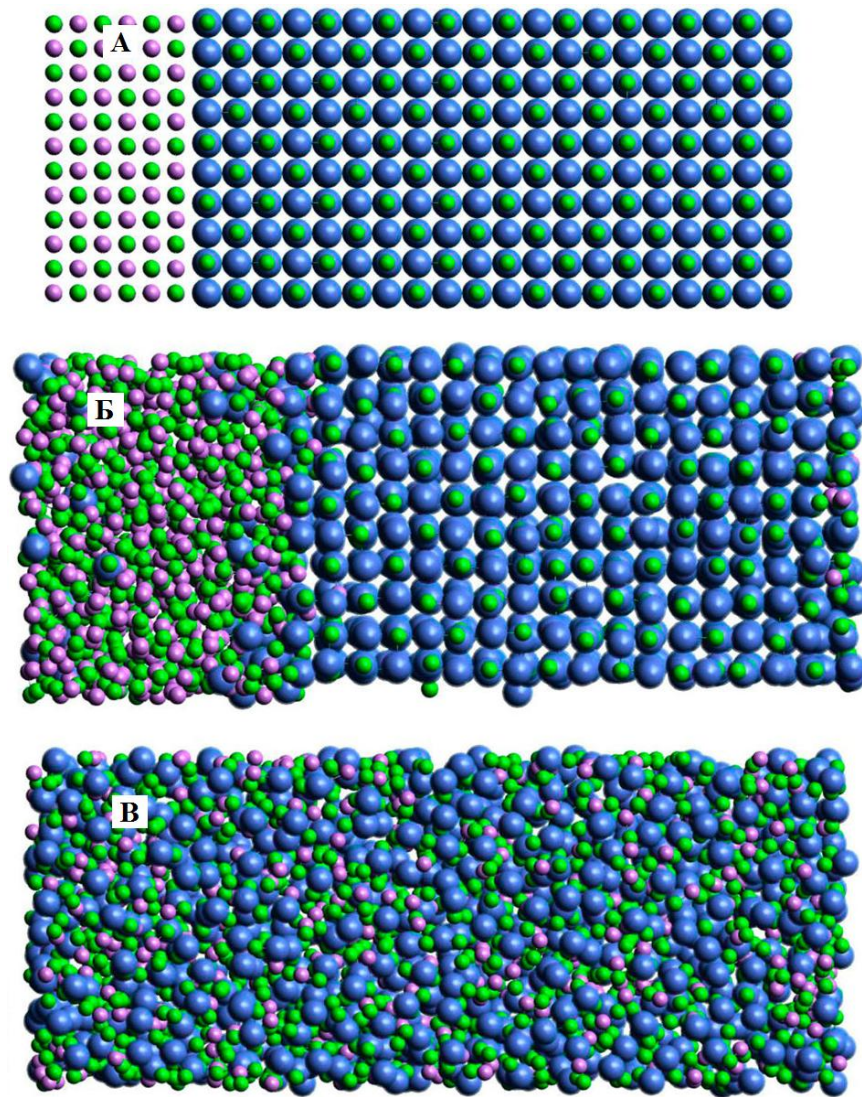


Рисунок 1.9 – расчет температуры ликвидуса.

А – пример стартовой конфигурации ячейки при концентрации хлорида лития  $x(\text{LiCl}) = 0.3$  мол. %.

Было обнаружено, что по мере повышения температуры один из компонентов начинает плавиться при более низкой температуре. А именно, в интервале концентраций  $x(\text{LiCl}) = 0.1-0.5$  первым плавится хлорид лития, в то время как при концентрациях  $x(\text{LiCl}) = 0.7-0.9$  вначале переходит в жидкую фазу хлорид калия. Концентрация  $x(\text{LiCl}) = 0.6$  дает соотношение компонентов, близкое к эвтектическому, и оба компонента начинают плавиться практически одновременно.

Результаты расчетов представлены на рисунке 1.10. Видно, что предложенный подход позволил описать основные особенности фазовой

диаграммы с хорошей точностью. В частности, положение рассчитанной эвтектической точки оказывается очень близко к экспериментальному.

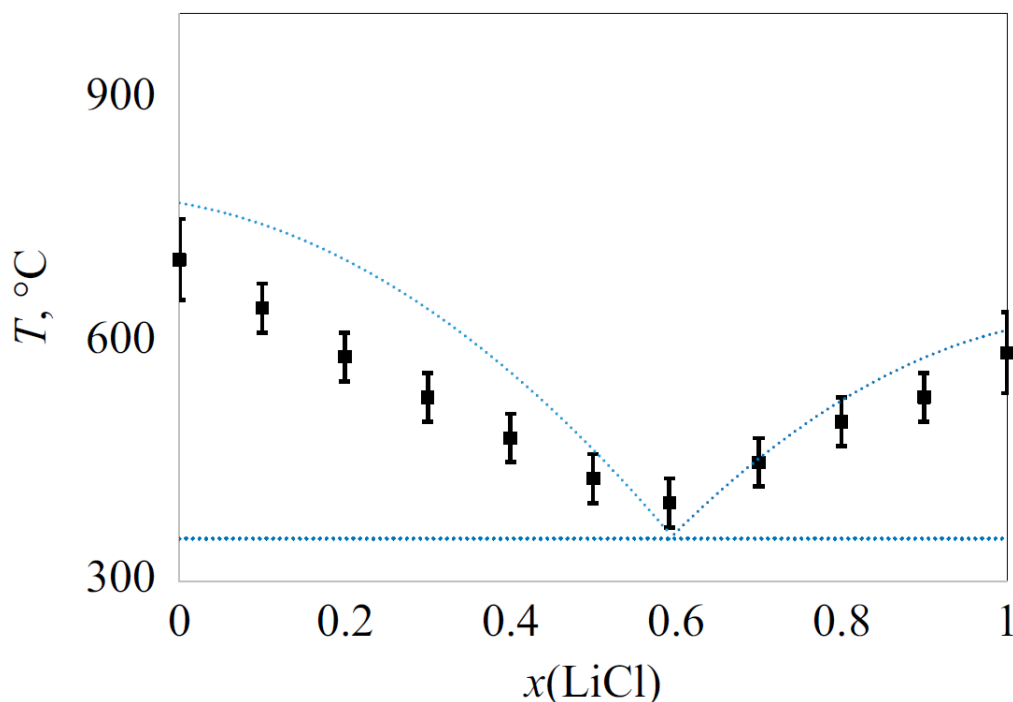


Рисунок 1.10 – Рассчитанные температуры ликвидуса (черные точки) в сравнении с экспериментальными данными (синие точки)

Таким образом, наш подход к расчету температур ликвидуса, оставаясь полностью микроскопическим, оказывается достаточно продуктивным. Дальнейшее улучшение результатов, по всей видимости, возможно путем увеличения размеров молекулярно-динамического ансамбля и времени моделирования.

### 1.6. Краткие выводы

1. Показано, что зависимость температуры плавления от разницы  $\delta$  в размерах катиона и аниона является квадратичной четной функцией, снижающейся по мере увеличения  $\delta$ , что согласуется с анализом экспериментальных данных.

2. Получены *ab initio* параметры парных потенциалов Борна-Майера для описания взаимодействий в солях MX (M = Li, Na, K, Rb, Cs; X = F, Cl, Br, I), в том числе – смешанного состава.

3. Предложен вариант двухфазного моделирования для расчета температуры плавления солей  $\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Результаты, полученные методом двухфазного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными.

4. Предложено два варианта расчета температуры ликвидуса для бинарной эвтектической смеси галогенидов щелочных металлов: с зародышем новой фазы и прямого нагрева. По результатам тестовых расчетов наиболее точные результаты дает метод прямого нагрева.

## ГЛАВА 2. НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Коэффициент теплопроводности  $\lambda$  характеризует свойство проводить тепло, обусловленное разницей температур в системе. Количественно, он является коэффициентом пропорциональности между потоком тепла и градиентом температуры:

$$J = -\lambda \nabla T \quad (2.1)$$

Здесь  $J$  – тепловой поток – количество энергии, проходящей через определенную поверхность за определенное время. В общем случае анизотропной системы  $\lambda$  представляет собой тензор; для изотропной жидкости  $\lambda$  является скалярной величиной.

В настоящей главе будет описано молекулярно-динамическое моделирование расплавов некоторых галогенидов щелочных металлов для определения их коэффициентов теплопроводности при различных температурах. Кроме того, будет проведено феноменологическое описание коэффициента теплопроводности данного класса расплавов с использованием результатов молекулярной динамики.

### 2.1. Состояние проблемы. Литературный обзор

#### 2.1.1. Теплопроводность галогенидов щелочных металлов

Несмотря на то, что галогениды щелочных металлов представляют собой, пожалуй, один из наиболее хорошо изученных классов веществ, данные о теплопроводности их расплавов остаются предметом научных дискуссий. Различные источники представляют данные, разные не только в количественном, но и качественном отношении. В одной из ранних подробных работ [38] коэффициенты теплопроводности  $\lambda$  галогенидов щелочных металлов  $MX$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $X = F, Cl, Br, I$ ) были определены экспериментально методом коаксиальных цилиндров. По данным этой работы, коэффициент теплопроводности уменьшается в ряду  $LiCl \rightarrow NaCl \rightarrow KCl \rightarrow RbCl \rightarrow CsCl$ . Например,  $\lambda_{LiCl} = 0.93$  и  $\lambda_{CsCl} = 0.36$  Вт/(м\*К) при 1070 К. Была также исследована



температурная зависимость  $\lambda = \lambda(T)$ . Оказалось, что с ростом температуры коэффициент теплопроводности расплавов увеличивается, а сама зависимость  $\lambda = \lambda(T)$  хорошо аппроксимируется линейным эмпирическим выражением:

$$\lambda = \lambda_0 + b \cdot T \quad (2.2)$$

Авторами были определены параметры  $\lambda_0$  и  $b$  формулы (2.2) для всех исследованных галогенидов. Коэффициент  $b$  имеет порядок  $10^{-3}..10^{-4}$ , то есть температурная зависимость является слабой. Кроме того, как в этой, так и в ряде других [39, 40] работ было также показано, что рост  $\lambda$  с температурой демонстрируют и бинарные смеси галогенидов щелочных металлов.

Исследования теплопроводности методом принудительного релеевского рассеяния показали [41-43], что температурная зависимость  $\lambda$  для расплавов ГЦМ, наоборот, имеет небольшой отрицательный наклон, а сами значения коэффициентов теплопроводности меньше, чем в работе [38]. Так, в области 1070 К  $\lambda_{LiCl} \approx 0.6$  и  $\lambda_{CsCl} \approx 0.18$ .

Наконец, при исследовании [44] теплопроводности расплавленных галогенидов щелочных металлов методом лазерной вспышки также была обнаружена слабая отрицательная зависимость  $\lambda(T)$ .

Таким образом, имеющиеся в литературе экспериментальные сведения различаются как в количественном и в качественном отношении. Это осложняет практическое применение имеющихся данных, например, для разработки химических процессов и оборудования для солнечных электростанций [45].

Важно отметить, что при измерениях различными методами возникают вопросы о вкладе излучения и конвекции в общий теплоперенос [46]. Конечно, эти вопросы прорабатывались и при реализации методов, основанных на прямом моделировании теплового потока, например, методом коаксиальных цилиндров [38]. Так, цилиндры изготавливались из платины, которая имеет малую черноту и превосходную теплопроводность, зазор между цилиндрами составлял всего 2 мм, чтобы избежать конвекции, а градиент температуры не превышал 2 градуса.

Однако, в последнее время, было высказано мнение, что одним из критериев корректности данных является убывание теплопроводности с ростом температуры [45]. Здесь следует отметить, что речь идет именно о молекулярной (или ионной) части теплопроводности, обязанной передаче энергии от молекулы к молекуле. По-видимому, здесь нужны дополнительные исследования, особенно о роли ИК излучения при температурах порядка 1000 К, а также микроциркуляции ионных расплавов на субмиллиметровых масштабах.

Если рассмотреть предлагавшиеся схемы интерпретации экспериментальных данных по коэффициенту теплопроводности ГЦМ, то ситуация здесь также не представляется однозначной и удовлетворительной. В работе [47] предлагалась феноменологическая модель оценки коэффициента теплопроводности по данным о вязкости, плотности и адиабатической сжимаемости. Задача сводилась к поиску характерной частоты «актов энергетического обмена», которая и характеризовала ту или иную соль. Однако, в указанной работе расчеты показывали увеличение такой средней частоты с температурой вместо размягчения характерной моды. По сути, эти представления близки к классическим представлениям Бриллюэна, Бриджмена, Эйринга и других [45, 48-51], где теплоперенос осуществляется, главным образом за счет колебаний и акустических возбуждений в жидкости. В результате и появляется возможность связать коэффициент теплопроводности с величинами, характеризующими распространение звука.

В работах, где используется МД, например, такой однозначной картины не наблюдается. Так, в работе [52] предлагается сосредоточить внимание на нюансах отталкивательной ветви парного потенциала, что предполагает использование концепции длины свободного пробега. Эти представления, по нашему мнению, должны быть справедливы скорее при значительном превышении температуры плавления, где свободный пробег частиц можно обсуждать.

В двух работах [53, 54] Галамбо и соавторов по расчету коэффициентов теплопроводностей расплавов некоторых ГЦМ какой-либо новой физической интерпретации не предлагается, и представлены скорее методические замечания.

В работах [55-57] реализуется подход, основанный на теории линейного отклика, формуле Кубо-Грина, при котором свойства переноса вычисляются непосредственно из авто-корреляционных функций тепловых потоков. Во всех МД работах отмечено хорошее согласие с экспериментом в рамках оптических методик измерений теплопроводности, а также убывание указанного коэффициента с температурой.

В последние годы интерес исследователей-теоретиков был сосредоточен, в основном, на смешанных расплавах или (и) использовании более сложных, чем парный потенциал Борна-Майера-Хаггинса, моделей. Так, учитывающие поляризацию электронных оболочек под действием окружения потенциалы были использованы [57] для моделирования хлорида натрия. Эти расчеты также показали отрицательную зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. Заметим, что по работе [57] не представляется возможным сделать обоснованный вывод о влиянии поляризационных вкладов на теплопроводность расплава, так как сопоставление с более простыми моделями парного взаимодействия в рамках такого же расчета не проводилось.

### **2.1.2. Молекулярно-динамические расчеты коэффициентов теплопроводности**

Молекулярно-динамическое моделирование нашло широкое применение для расчета коэффициентов теплопроводности [58-61]. Существуют два основных устоявшихся метода расчета: 1) равновесная молекулярная динамика (equilibrium molecular dynamics, EMD) с использованием формул Грина-Кубо и 2) неравновесная молекулярная динамика (non-equilibrium molecular dynamics, NEMD) с потоками тепла в системе.

В теоретических работах по расчету теплопроводности часто применяется метод, опирающийся на формулы Грина-Кубо и флуктуационно-диссипативную теорему [62], которые позволяют вычислить коэффициент теплоемкости из автокорреляционных функций теплового потока:

$$\lambda = \frac{1}{3k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle J(0) \cdot J(t) \rangle dt \quad (2.3)$$

$$J(t) = \sum_i E_i r_i - \sum_i S_i v_i$$

Здесь  $V$  – объем системы (молекулярно-динамической ячейки),  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $J(t)$  – поток тепла в зависимости от времени,  $E_i$  – энергия  $i$ -й частицы,  $r_i$  – радиус-вектор  $i$ -й частицы,  $S_i$  – сила, действующая на  $i$ -ю частицу,  $v_i$  – скорость  $i$ -й частицы.

Одним из факторов, ограничивающих точность расчета коэффициента теплопроводности этим методом, является требование бесконечно долгого времени для сходимости интеграла в (2.3). Разумеется, на практике время моделирования ограничено, что приводит к неизбежной численной ошибке при расчетах. Можно попытаться решить проблему, если экстраполировать корреляционную функцию экспоненциальной кривой. Однако, это не всегда дает приемлемый результат [63]. Кроме того, данный метод затруднительно применять при квантово-химическом моделировании, когда рассчитать  $E_i$  напрямую невозможно. Однако, в настоящее время прилагаются усилия для адаптации теории Грина-Кубо и для квантово-химических расчетов [64]: вычисление так называемой плотности энергии  $\varepsilon(r)$  [65] делает возможным расчет квантово-химической энергии, относящейся к выбранному атому.

При расчетах коэффициента теплопроводности с использованием неравновесной молекулярной динамики существует две схемы. Во-первых, можно задать в системе две области с постоянными разными температурами и в процессе молекулярно-динамического эксперимента регистрировать установившийся тепловой поток между этими областями. Во-вторых, можно, наоборот, определить в системе две области с постоянным добавлением и уменьшением энергии – источник и сток тепла – и регистрировать возникший градиент температур. Использование неравновесной молекулярной динамики во многом моделирует эксперимент. При этом в обоих NEMD-подходах большая величина градиентов, с которой приходится иметь дело из-за ограничений на размеры системы, может приводить к нелинейным эффектам.

Сравнение методов EMD(GK) и NEMD для расчета теплопроводности осуществлялось в ряде работ [54, 66-68]. Пожалуй, наиболее известна из них работа 2002 года [66], где подробно сравниваются нюансы методов и проводятся демонстрационные расчеты на примере кремния. Авторы получили совпадающие в пределах погрешности значения обоими методами. Однако, отмечаются следующие особенности. Во-первых, время моделирования в 1 нс оказалось достаточно для установления стационарного температурного градиента и сходимости ошибки при расчете коэффициента теплопроводности всего до 10%, в то время как за 1 нс времени статистическая ошибка вычислений по формулам Грина-Кубо составляет 50%. Таким образом, метод EMD требует существенно более продолжительного времени моделирования. Во-вторых, для обоих методов отмечаются эффекты конечных размеров (зависимость результатов расчета от количества частиц в системе), и авторы указывают, что желательно применять экстраполяцию результатов на бесконечно большую систему. В свою очередь, для экстраполяции требуется провести расчеты систем различного размера, что многократно увеличивает время расчетов. Однако, размерный эффект существенно зависит от длины свободного пробега. В плотных средах с малой длиной свободного пробега размерный эффект ожидается менее выраженным. Наконец, отмечается принципиальная возможность метода NEMD для моделирования потока тепла и получения соответствующего коэффициента в выделенном направлении. Расчет же по формулам Грин-Кубо не позволяет выделить направление для исследования транспортных свойств, усредняя теплопроводность системы в целом.

В завершение сравнения заметим, что расчет EMD и NEMD методами коэффициентов теплопроводности расплавленных NaCl и KCl показал [54] близкие результаты, немного завышенные относительно экспериментальных данных.

Расчеты коэффициентов теплопроводности галогенидов щелочных металлов, как правило, проводились с помощью EMD подхода [51-57]. При этом задействовались либо потенциалы Борна-Майера и Борна-Майера-Хаггинса,

параметризованные Фуми и Тоси [69-71], либо потенциалы, учитывающие поляризацию ионов.

## **2.2. Феноменологическая модель теплопроводности, учитывающая различия в колебаниях катиона и аниона**

Полагается, что доминирующим механизмом передачи тепла является передача энергии от одних частиц другим в процессе колебаний в квазиравновесном состоянии. Существенный вклад в разработку основ такого подхода внес Бриллюэн [51], который рассмотрел процесс затухания колебаний в жидкости. При этом для практических вычислений необходимо знать среднюю длину свободного пробега фононов в жидкости. В 1923 году Бриджман предложил [46] свою формулу для расчета коэффициента теплопроводности жидкости  $\lambda$ . Бриджман связывает его с массовой плотностью  $\rho$ , массой частиц  $m$  и скоростью звука  $v_s$ :

$$\lambda \sim \rho^{\frac{2}{3}} m^{-\frac{2}{3}} v_s \quad (2.4)$$

Здесь скрыт размерный параметр  $d$ , по физическому смыслу определяющий среднее расстояние между частицами в жидкости:

$$d \sim \rho^{-\frac{1}{3}} m^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

Таким образом, формула Бриджмана непосредственно рассматривает микроскопическую организацию жидкости.

Впоследствии было представлено еще несколько способов оценки теплопроводностей жидкостей [49, 50].

В ранних работах коэффициенты теплопроводности жидкостей часто аналитически связывали с температурой. Так, Лин, Эйринг и Дэвис, основываясь на модель значимой структуры, приводят [49] выражение, где  $\lambda \sim (A + B \cdot T)^{-1}$ .

Некоторые авторы связывают понижение коэффициента теплопроводности при повышении температуры с уменьшением плотности расплава [56]. Будучи одним из ключевых в этом направлении, эмпирическое исследование Охтори [56], хотя и было весьма обстоятельным, включает в себя вычисление теплопроводности без оптимизации плотности. По нашему мнению, в таких расчетах необходимо также тщательно исследовать вопрос влияния возросшего давления в сжатом расплаве на результаты расчета теплопроводности.

Осуществлялись попытки рассмотрения микроскопичности процесса передачи тепла. В частности, в рамках концепции колебательного механизма коэффициент теплопроводности непосредственно связывается Осидой [72] с характерной частотой  $\nu$  колебаний частиц жидкости. Хохлов и соавторы [47], воспользовавшись экспериментальными данными по вязкости  $\eta$  и адиабатической сжимаемости  $\beta$ , количественно оценили такую частоту по формуле  $\nu = \eta^{-1} \cdot \beta^{-1}$  [73]. Теоретические значения коэффициентов теплопроводности  $\lambda$  ионных жидкостей с использованием этой частоты, вычисленные Хохловым с соавторами, удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями  $\lambda$ . Различие в теории и эксперименте авторами было отнесено на счет экспериментальных погрешностей в определении  $\lambda$ ,  $\eta$  и  $\beta$ .

Современные численные расчеты в рамках метода молекулярной динамики показали [56], что для расплавов ГЦМ  $\lambda$  пропорциональна выражению  $\lambda \sim m^{-7/6} \rho^{2/3}$ , где  $m = (m_+ \cdot m_-)/(m_+ + m_-)$  – среднее геометрическое масс катиона  $m_+$  и аниона  $m_-$ , а  $\rho$  – массовая плотность. Эта оценка весьма близка к формуле Бриджмана.

Таким образом, для оценки теплопроводности жидкостей при феноменологическом описании были предложены различные формулы, в которые входит несколько микроскопических и макроскопических характеристик среды.

С нашей точки зрения, упомянутые подходы имеют следующие дефекты. Во-первых, для описания теплопроводности нужны данные по нескольким независимым измерениям свойств, таких как вязкость, мольный объем, сжимаемость. Во-вторых, нет ясного критерия комбинирования основных физических величин (масса, длина, время) в такой множитель, который бы сделал

коэффициент теплопроводности безразмерной и таким образом универсальной величиной. Конечно, этот множитель должен быть тесно связан с механизмом передачи тепла вблизи температуры плавления, т.е., в основном, отражать колебательный механизм.

Попробуем учесть влияние индивидуальных особенностей расплавленных солей на их теплопроводность и выявить универсальное для рассматриваемого класса жидкостей значение коэффициента теплопроводности.

Коэффициент теплопроводности имеет размерность:

$$[\lambda] = \frac{W}{m \cdot K} = \frac{J}{s \cdot m \cdot K} \quad (2.6)$$

Таким образом, теплопроводность нужно определять через типичные масштабы энергии, времени, длины и температуры. Очевидно, эти характеристики отличаются от системы к системе. Однако, можно предположить, что за индивидуальными свойствами той или иной соли стоит универсальная и, по необходимости, безразмерная величина  $\lambda^*$ , которая должна демонстрировать примерное постоянство или универсальность в пределах всего класса ГЦМ. Определим ее следующим образом:

$$\lambda^* = \frac{\tau \cdot d \cdot T}{E} \lambda = \frac{\tau \cdot \varepsilon \cdot d^2 \cdot T_m}{e^2} \lambda \quad (2.7)$$

где  $E$ ,  $\tau$ ,  $d$ ,  $T$  – характерные значения энергии, времени, длины и температуры для соли,  $T_m$  – температура плавления,  $e$  – заряд электрона.

Типичный масштаб расстояния  $d$  в расплавленных ГЦМ можно определить как кубический корень из мольного объема или, еще проще, сумму ионных радиусов катиона и аниона ( $d = r_+ + r_-$ ). Для нашего рассмотрения это не существенно, но чтобы сохранить связь с феноменологией Хохлова и соавторов, в настоящем исследовании также будет использован мольный объем. Такая характеристика будет наиболее универсальной и позволит избежать рассмотрения трех функций распределения, которые определены для расплава с двумя типами частиц.



Было проведено молекулярно-динамическое моделирование расплавов MX (M = Li, Na, K; X = F, Cl, Br, I) при постоянном давлении и температуре возле точек плавления расплавов. Установленная в результате моделирования равновесная плотность была далее использована для вычисления мольного объема и параметра  $d$ , характеризующего среднее расстояние между ионами в расплаве.

Структура расплавов ГЦМ определяется, в основном, зарядовым упорядочением. Здесь кулоновская энергия играет решающую роль. Поэтому масштаб энергии  $E$  для данного класса систем естественно выбрать в виде энергии кулоновского взаимодействия двух точечных зарядов на уже определенном типичном расстоянии  $d$ . Поскольку рассматриваются расплавы солей вблизи температур плавления, то характерной температурой как раз и должна послужить температура плавления  $T_{пл}$ , вычисляемая через приведенную безразмерную температуру плавления  $T_m^*$  по формуле (1.1). Тогда формулу (2.7) можно переписать как

$$\lambda^* = \frac{\tau \cdot d \cdot T_m^* \cdot \varepsilon}{k_B} \lambda \quad (2.8)$$

Здесь  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость (далее всюду полагается равной единице).

Теперь постараемся учесть, что процесс передачи тепла, в основном, осуществляется посредством колебательного механизма. В цитированной уже работе Хохлова приводятся эмпирические оценки т.н. «диффузионной» составляющей, которые не превышают 10 процентов. Поэтому масштабом времени  $\tau$  можно считать период колебаний ионов в расплаве, который обратно пропорционален характерной частоте колебаний  $\nu$ . Рассчитать эту частоту можно несколькими способами. Например, можно воспользоваться оценкой частот колебаний ионов, сделанной Линдеманом [74]. Другой способ – рассчитать частоту гармонических колебаний у дна ямы потенциальной энергии взаимодействия катиона с анионом. Зная аналитическое выражение потенциала, сделать это не представляет труда.

Однако, более корректным подходом к оценке  $\tau$  представляется расчет полной плотности колебательных состояний (vibrational density of states, VDOS) молекулярно-динамическим методом с последующим вычислением ее моментов. Такой способ расчета позволит учесть структуру расплава и влияние на частоту колебаний выбранного иона многих ионов окружения.

Расчеты характерных периодов колебаний проводили следующим образом. Сначала расплав из 1000 ионов (500 ионов щелочного металла и 500 – галогена) моделировался при температуре плавления и постоянном давлении 1 атм. в течение  $10^4$  шагов. Таким образом устанавливалась равновесная при настоящих условиях плотность. Полученные равновесные значения объема были также использованы для вычисления размерного параметра  $d$ . Далее проводилось моделирование при постоянном равновесном объеме в течение еще  $10^4$  шагов, и молекулярно-динамические траектории этого прогона были использованы для анализа скоростей и расчета VDOS по формуле:

$$P_k(\omega) = \sum_l \int \langle \dot{r}_{kl}(0) \dot{r}_{kl}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.9)$$

Здесь  $\dot{r}_{kl}(t)$  - скорость иона  $l$ -го иона  $k$ -го типа как функция времени  $t$ ,  $\langle \dot{r}_{kl}(0) \dot{r}_{kl}(t) \rangle$  - автокорреляционная функция скорости, усредненная по всему молекулярно-динамическому ансамблю. Таким образом, для каждого расплава было получено два спектра VDOS: аниона и катиона.

Рассчитанные нами по формуле (2.9) спектры VDOS приведены на рисунке 2.1. Необходимо отметить несколько особенностей. Во-первых, спектры представляют собой, как правило, широкие полосы. Это обусловлено тепловым характером движения ионов в жидкости. Во-вторых, частоты, с которыми колеблются катион и анион в соли, отличаются, для многих солей достаточно существенно. Это обстоятельство также служит аргументом в пользу отдельного рассмотрения двух вкладов: обусловленного движением катиона  $\tau_+$  и движением аниона  $\tau_-$ .

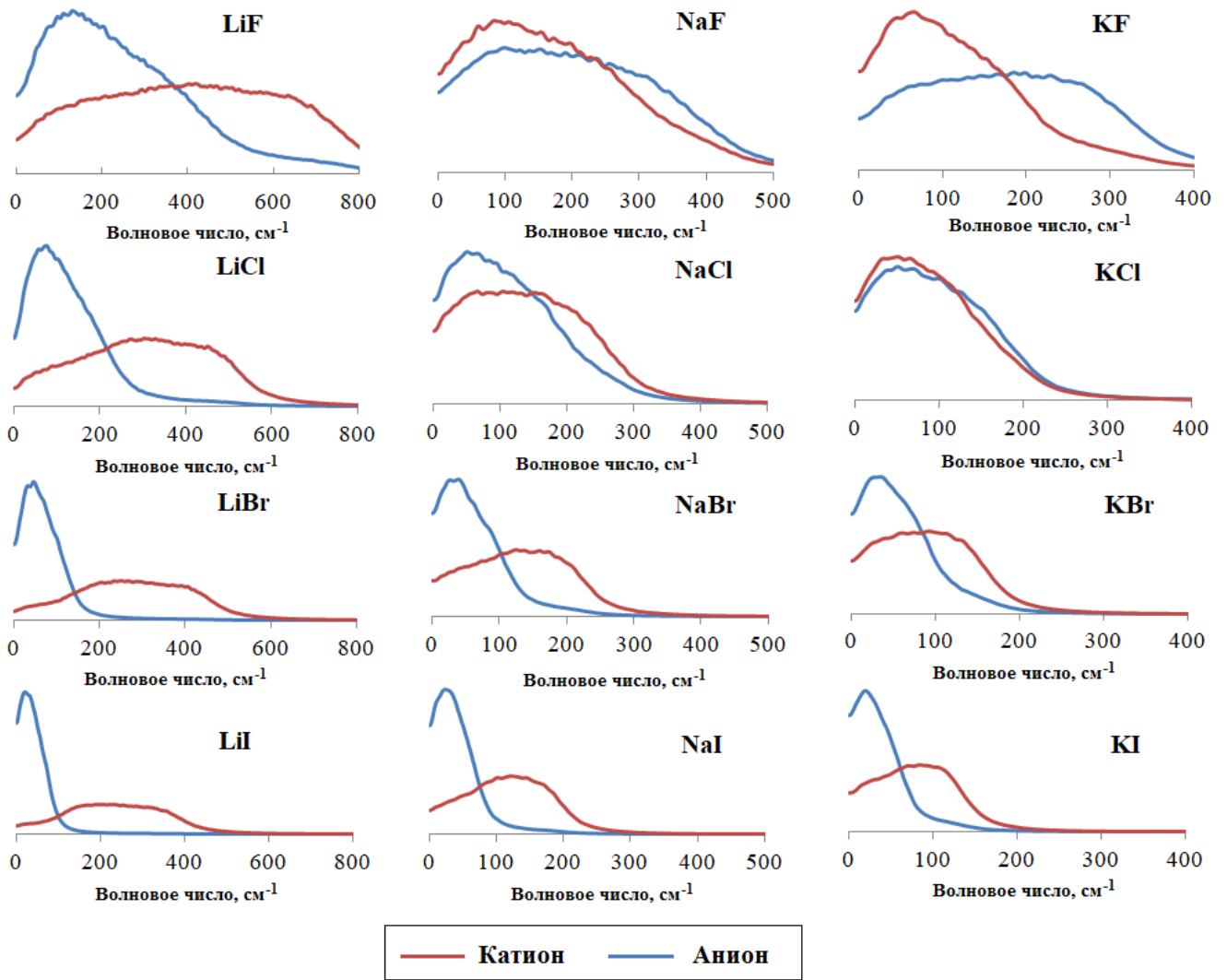


Рисунок 2.1 – Спектры VDOS, рассчитанные для расплавов ГЦМ в точках плавления. По оси абсцисс отложены обратные сантиметры. Масштаб по оси ординат различается

Таким образом, формула (2.8) может быть переписана в виде:

$$\lambda^* = \frac{(\tau_+ + \tau_-) \cdot d \cdot T_m^* \cdot \varepsilon}{k_B} \lambda \quad (2.10)$$

Здесь  $\tau_+$ ,  $\tau_-$  – характерный период колебаний катиона и аниона. В качестве  $\tau_+$ ,  $\tau_-$  можно взять период, соответствующей средневзвешенной частоте спектра иона (или первому моменту VDOS). Средневзвешенные частоты для всех ионов в исследуемых расплавах приведены в таблице 2.5.

По нашему мнению, период колебаний ионов  $\tau$  оказывает важнейшее влияние на теплопроводность расплавленной соли. Действительно, в ряду

галогенидов LiF  $\rightarrow$  CsI остальные параметры в формуле (2.10) –  $T_m$ ,  $d$ ,  $E$  – меняются в значительно меньшей степени.

Есть еще один способ оценить характерные частоты колебаний ионов в расплаве: прямой *ab initio* расчет частоты колебаний пары ион-катион. Такие частоты были рассчитаны нами для всех рассматриваемых солей в рамках теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка (MP2). Расчеты проводили в программе ORCA [32], ионы описывали базисными наборами def2-TZVP [31]. Эти частоты обозначены как  $\nu_{MP2}$  и приведены в таблице 2.5. Видно, что полученные значения существенно выше частот  $\nu_+$  и  $\nu_-$ , полученных с учетом окружения ионов в расплаве. Поскольку для параметризации парных потенциалов использовали метод MP2, такое расхождение частот не обусловлено не применяемыми методами, а именно эффектом многочастичного окружения иона в расплаве. Важно, что приведенные коэффициенты теплопроводности, вычисленные на основе частот  $\nu_{MP2}$ , имеют заметно больший разброс, чем вычисленные на основе частот из VDOS. Это свидетельствует о том, что описание характерной частоты как частоты колебания пары катион-анион работает хуже, чем молекулярно-динамический расчет VDOS.

В таблице 2.1 приводятся также оценки частот ионов, полученные Хохловым с соавторами [47]. Для них различие с данными VDOS по-прежнему заметно, и в отдельных случаях наблюдается существенная разница частотах колебаний.

Таким образом, наиболее корректно будет характеризовать период колебаний ионов в расплаве, используя частоты, полученные расчетом VDOS.

Таблица 2.1 – Средневзвешенные волновых чисел колебаний ионов,  $\text{см}^{-1}$

Ион	Расплав					
	LiF	LiCl	LiBr	LiI	NaF	NaCl
$\nu_+$ , $\nu_-$	417, 252	314, 133	283, 74	241, 47	185, 213	147, 119
$\nu_{MP2}$	915	650	565	497	541	364
[47]	-	167	127	-	-	149
Ион	NaBr	NaI	KF	KCl	KBr	KI
	$\nu_+$ , $\nu_-$	135, 67	120, 45	125, 188	94, 101	94, 62
$\nu_{MP2}$	295	254	420	277	217	185
[47]	131	112	-	117	95	92

Теперь можно рассчитать  $\lambda^*$  для всех исследуемых расплавов. Значения  $\lambda$  в формуле (2.10) получены в описанном в разделе 2.4 молекулярно-динамическом расчете с непосредственным моделированием теплового потока. Периоды колебаний катиона и аниона  $\tau_+$  и  $\tau_-$  получены через рассчитанные волновые числа (таблица 2.1). Значения рассчитанного приведенного коэффициента теплопроводности  $\lambda^*$  приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – параметры для расчета приведенного коэффициента теплопроводности и результаты расчета

	$T_m$ , К	$\lambda$	$d$ , Å	$\tau_+$ , fs	$\tau_-$ , fs	$E$ , eV	$\lambda^*$
LiF	1121	2,20	2,31	80	132	6,22	0,12
LiCl	878	1,00	2,91	106	251	4,93	0,12
LiBr	825	0,65	3,14	118	443	4,58	0,13
LiI	742	0,48	3,51	138	710	4,09	0,16
NaF	1268	1,17	2,69	180	157	5,33	0,16
NaCl	1073	0,65	3,26	227	280	4,40	0,16
NaBr	1020	0,45	3,48	247	498	4,13	0,18
NaI	933	0,29	3,81	278	741	3,77	0,17
KF	1131	0,79	2,99	267	177	4,80	0,15
KCl	1043	0,40	3,66	355	330	3,92	0,17
KBr	1007	0,27	3,81	355	538	3,77	0,15
KI	954	0,21	4,17	402	814	3,44	0,18

Среднее по всем солям значение приведенного коэффициента теплопроводности  $\lambda^*$  составляет 0.155. Для солей LiF, LiCl, LiBr  $\lambda^*$  заметно занижена относительно среднего значения.

Для наглядности, можно рассчитать размерные коэффициенты  $\lambda$  для всех солей на основании полученного среднего значения  $\lambda^*$ , используя формулу, обратную (2.10):

$$\lambda = \frac{k_B}{(\tau_+ + \tau_-) \cdot d \cdot T_m^* \cdot \varepsilon} \lambda^* \quad (2.11)$$

Рассчитанные по (2.15) значения  $\lambda_{\text{calc}}$  в сравнении с полученными расчетом молекулярной динамики  $\lambda_{\text{MD}}$  показаны в таблице 2.3. На рисунке 2.2 показано отклонение  $\lambda_{\text{calc}}$  от  $\lambda_{\text{MD}}$  в процентном отношении.

Таблица 2.3 – сравнение коэффициентов теплопроводности, рассчитанных по формуле (2.11) и полученных молекулярно-динамическим моделированием

	$\lambda_{\text{MD}}$	$\lambda_{\text{calc}}$
LiF	2,20	2,81
LiCl	1,00	1,34
LiBr	0,65	0,78
LiI	0,48	0,46
NaF	1,17	1,15
NaCl	0,65	0,61
NaBr	0,45	0,39
NaI	0,29	0,26
KF	0,79	0,79
KCl	0,40	0,37
KBr	0,27	0,27
KI	0,21	0,18

Рассчитанные по формуле (2.11) коэффициенты теплопроводности  $\lambda_{\text{calc}}$  в случае расплавов солей лития завышены относительно молекулярно-динамических результатов  $\lambda_{\text{MD}}$  на 20-34%. По нашему мнению, такое расхождение может быть связано, в том числе, с многочастичными взаимодействиями в этих солях. Среднее расхождение  $\lambda_{\text{calc}}$  и  $\lambda_{\text{MD}}$  по всем солям составляет 12% (рисунок 2.2).

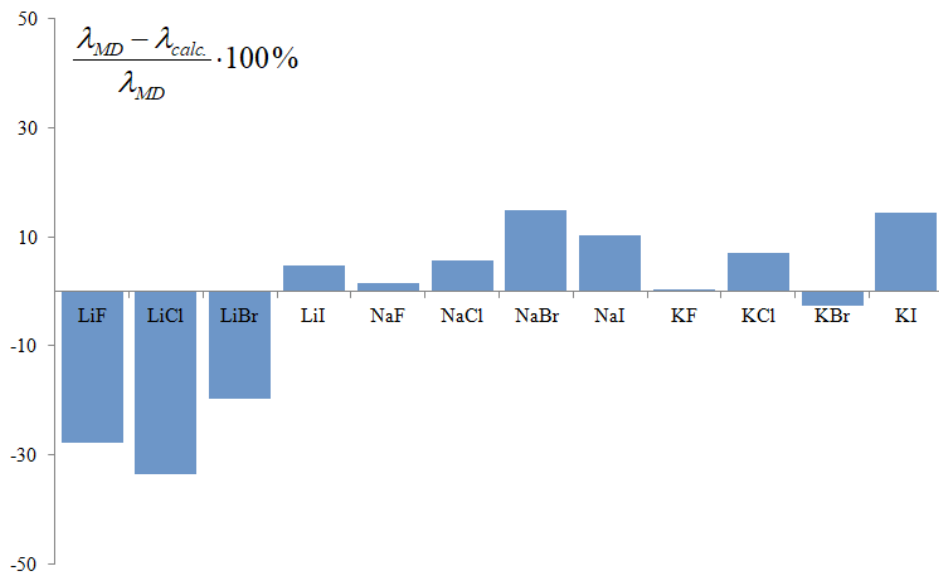


Рисунок 2.2 – Разброс в определении коэффициента теплопроводности по формуле (2.11) с использованием универсального безразмерного коэффициента  $\lambda^*$

Такие результаты свидетельствуют об удовлетворительной степени универсальности полученного значения приведенного коэффициента теплопроводности  $\lambda^* = 0.155$ .

Рассмотрим возможность предсказания коэффициента теплопроводности для других расплавов ГЦМ возле температур плавления. Для этого необходимо знать размерный параметр  $d$  и характерные периоды колебаний ионов в расплаве. Рассчитаем коэффициенты теплопроводности в рамках этого подхода для расплавленных галогенидов рубидия и цезия. Для нахождения упомянутых выше характеристик –  $d$ ,  $\tau_+$ ,  $\tau_-$  ( $M = Rb, Cs$ ;  $X = F, Cl, Br, I$ ) – были использованы молекулярно-динамические расчеты, аналогичные выполненным ранее в этой работе для других ГЦМ. Размерные параметры, периоды колебаний ионов, рассчитанные и экспериментальные значения коэффициента теплопроводности для солей рубидия и цезия представлены в таблице 2.4.

Полученные коэффициенты теплопроводности  $\lambda_{calc}$  хорошо согласуются с данными работы [45]. Средняя ошибка составляет 13% (рисунок 2.3). Это значение очень близко к аналогичному значению (12%) для солей лития, натрия и калия, для которых и вычислялась безразмерная величина  $\lambda^*$ . Нужно отметить, что отклонения от референсных [45] значений происходят как в большую, так и в

меньшую сторону (средняя ошибка с учетом знака – -0.5%), что свидетельствует в пользу случайного характера ошибок.

Причинами погрешностей могут быть следующими: Во-первых, грубость и схематичность двухчастотной модели (особенно в случае солей с легкими катионами Li, где становятся важны и перескоки ионов за пределы первой координационной сферы). Во-вторых, и в связи с первым, существование набора частот или их распределение соответствующее VDOS. Конечно, рассмотренная упрощенная модель не учитывает сложный характер интерференции гипер акустических волн в жидкости и влияние таких процессов на теплопроводность. В-третьих, неизбежны и неточности используемой молекулярно-динамической методики для расчета свойств: характеристических периодов колебаний, мольных объемов. В-четвертых, для молекулярно-динамического моделирования была использована простая модель парного потенциала.

Таблица 2.4 – эмпирический расчет коэффициентов теплопроводности для расплавов солей рубидия и цезия

Расплав	$\tau_+$ , fs	$\tau_-$ , fs	$d$ , Å	$\lambda_{calc}$	$\lambda$ [45]
RbF	454	195	3,23	0,49	0,45
RbCl	552	324	3,75	0,29	0,30
RbBr	588	560	4,04	0,20	0,25
RbI	604	759	4,22	0,16	0,16
CsF	608	211	3,42	0,39	0,32
CsCl	745	344	3,93	0,23	0,27
CsBr	724	538	4,06	0,19	0,21
CsI	761	743	4,08	0,16	0,13

Заметим, что периоды колебаний ионов в расплаве, например, CsI меньше, чем в расплаве KI, хотя приведенная масса пары ионов CsI больше. Это свидетельствует о неприменимости простых аналитических, механических моделей к расчету частоты колебаний. Молекулярная динамика является здесь более предпочтительным инструментом именно для оценки частот колебаний ионов в окружении не одного, а нескольких ионов противоположного знака.



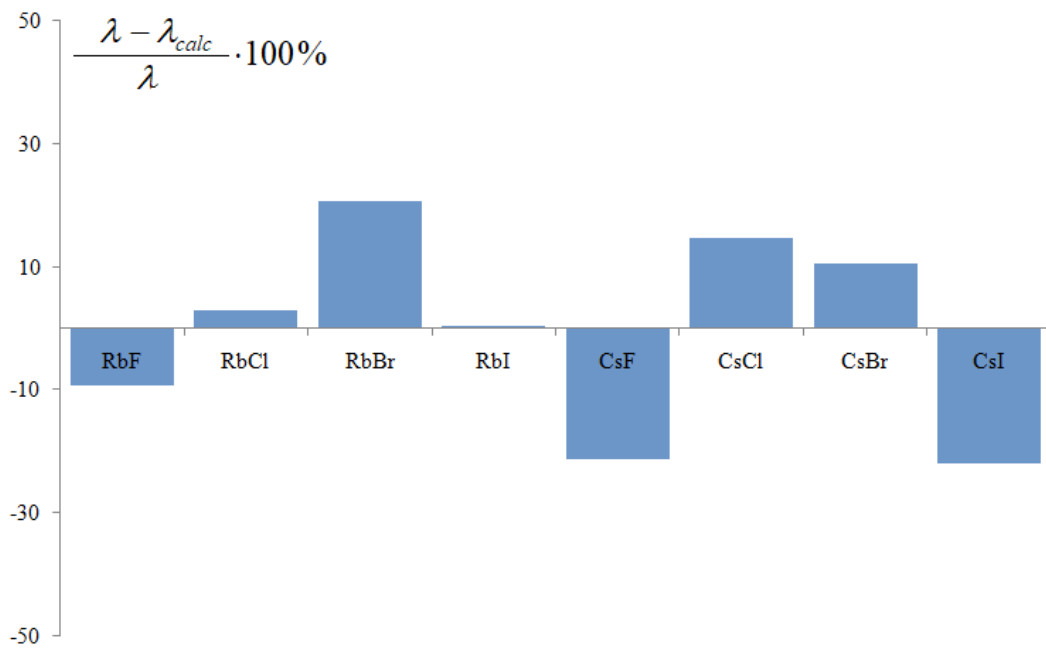


Рисунок 2.3 – Отклонения рассчитанного значения коэффициентов теплопроводности от значений из работы [45]

Таким образом, в настоящем разделе проведено феноменологическое рассмотрение коэффициента теплопроводности расплавленных ГЦМ вблизи температур плавления и предложена полуэмпирическая формула (2.10), описывающая базовую универсальность этой величины при изменениях химического состава соли.

Найдена величина универсальной для данного класса безразмерного коэффициента теплопроводности  $\lambda^* = 0.155$ . Исходя из этих данных, размерные значения коэффициентов теплопроводности можно оценить со средней точностью среди 20 солей 12-13%.

Мы полагаем, что универсальность величины  $\lambda^* = 0.155$  ограничена классом галогенидов щелочных металлов, а также большинства их смесей.

Коэффициент теплопроводности некоторых солей двухвалентных металлов, вероятно, возможно описать, рассматривая разные доли вкладов периодов колебаний  $\tau_+$  и  $\tau_-$ , согласно мольным долям ( $0.33\tau_+$  и  $0.67\tau_-$ ).

Отдельно следует выделить соли лития и галогениды двух- и трехвалентных металлов, особенно склонных к образованию более сложных структур на средних масштабах длины и к полимеризации (типа  $ZnCl_2$ ), требуется отдельное рассмотрение.

Далее будут описаны молекулярно-динамические расчеты коэффициентов теплопроводности галогенидов щелочных металлов, результаты которых частично использовались и для вычисления безразмерного коэффициента 0.155. В отличие от большинства теоретических исследований теплопроводности галогенидов щелочных металлов, применяется схема расчета, при которой непосредственно моделируется тепловой поток в расплавленной системе. Таким образом, условия численного моделирования во многом воспроизводят методику не оптических экспериментов по изучению теплопроводности.

### **2.3. Моделирование потока тепла для расчета коэффициентов теплопроводности хлоридов щелочных металлов**

Целью настоящего раздела является разработка и апробация подхода к расчету коэффициентов теплопроводности расплавленных солей на примере ряда расплавов  $\text{LiCl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{RbCl} \rightarrow \text{CsCl}$  в рамках метода классической молекулярной динамики [61]. Будет применен метод неравновесной молекулярной динамики в варианте, когда в системе моделируется источник и сток тепла. На наш взгляд, такая схема потенциально более универсальна в применении, так как может быть распространена на случаи анизотропных систем либо сложных систем с поверхностями раздела фаз. Следовательно, имеет смысл развивать теоретические опыты именно в рамках NEMD.

Все расчеты проводились с использованием в программном пакете LAMMPS [32]. В каждом расчете моделируемая система состояла из 2000 ионов щелочного металла и 2000 ионов хлора, помещенных в прямоугольный ящик с пропорциями 1:1:4 и с периодическими граничными условиями вдоль всех направлений.

На наш взгляд, это репрезентативное количество частиц для получения достоверных данных в рамках выбранного метода. Тестовые расчеты с двукратно меньшим ансамблем показали лишь незначительное (около 10%) отличие в рассчитанных коэффициентах теплопроводности. Для описания взаимодействий между ионами использовался парный потенциал Борна-Майера [69] с кулоновским термом:

$$U_{ij}(r) = A \cdot \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) + \frac{q_i q_j}{r} \quad (2.12)$$

Такой парный потенциал должен наглядно описать тренды в поведении коэффициентов теплопроводности в зависимости от размера катиона, который определяется лишь параметрами  $A$  и  $\rho$ , задающими короткодействующее Борн-Майеровское отталкивание электронных облаков. Присутствующими в распространенной модели Борна-Майера-Хаггинса вклады, пропорциональными  $r^{-6}$  и  $r^{-8}$ , мы пренебрегаем, считая Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия в расплавленной соли слабыми при температурах порядка  $10^3$  К. Параметры  $A$  и  $\rho$  были взяты из работ [8, 70] и приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Параметры межионного взаимодействия для формулы (2.12)

	LiCl			NaCl		
	++	+-	--	++	+-	--
A, eV	49.9	324.6	3482.8	423.8	1254.5	3482.8
$\rho$ , Å	0.342	0.342	0.317	0.317	0.317	0.317
	KCl			RbCl		
	++	+-	--	++	+-	--
A, eV	1154.1	1785	3482.8	5135	4146	3482.8
$\rho$ , Å	0.337	0.337	0.317	0.337	0.337	0.317
	CsCl					
	++	+-	--			
A, eV	11815.7	6288.3	3482.8			
$\rho$ , Å	0.337	0.337	0.317			

Радиус обрубания короткодействующего отталкивания в потенциале составлял 12 Å, а моделирование эволюции систем осуществлялось с временным шагом 2.5 фс для LiCl и 10 фс для NaCl, KCl, RbCl и CsCl. Меньший размер временного шага для LiCl выбран ввиду быстрого движения легких ионов лития, которое необходимо плавно описать.

Для расчета коэффициентов теплопроводности применялась следующая схема. На начальном этапе моделирования расплав приводили в термодинамическое равновесие путем оптимизации объема при фиксированных

давлении и температуре (ансамбль NPT, для каждой температуры осуществлялся отдельный расчет) на протяжении 20 000 шагов. Затем молекулярно-динамическая ячейка виртуально разбивалась на 20 равных по толщине слоев вдоль оси  $z$  и дальнейшее моделирование проводилось при постоянном объеме и количестве энергии (ансамбль NVE). Первый и одиннадцатый из этих слоев нагревались и охлаждались соответственно на величину  $\Delta E = 3$  эВ/пс, моделируя тепловой поток  $J$ , который можно количественно оценить по формуле:

$$J = \frac{\Delta E}{2 \cdot S} \quad (2.13)$$

где  $S$  – площадь поперечного оси  $z$  сечения ячейки, то есть произведение габаритов  $x$  и  $y$  ячейки. Дополнительный фактор  $1/2$  появляется из-за того, что поток распространяется в обе стороны от области нагрева. Схема молекулярно-динамической ячейки с выделенными областями нагрева и охлаждения представлена на рисунке 2.4.

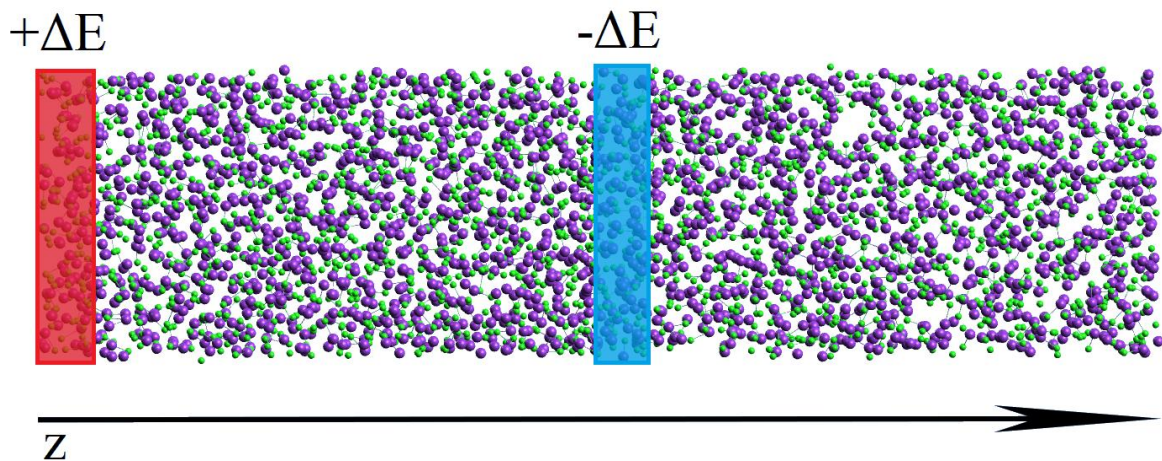


Рисунок 2.4 – Молекулярно-динамическая ячейка с областями нагрева (выделена красным) и охлаждения (выделена голубым)

В результате нагрева и охлаждения системы в двух разнесенных областях между этими областями устанавливается определенный температурный градиент, тем больший, чем меньше теплопроводность системы. В количественном

отношении, температурный градиент будет связан с коэффициентом теплопроводности  $\lambda$  следующим образом:

$$\lambda = -\frac{J}{\Delta T} \cdot \frac{l_z}{2} \quad (2.14)$$

Здесь  $l_z$  – длина ячейки вдоль оси  $z$ . Эта длина делится пополам, так как расстояние от области нагрева до области охлаждения составляет лишь половину  $l_z$ . Данные о моментальном градиенте температур между «горячей» и «холодной» областями регистрировались спустя 10 000 шагов после начала моделирования при постоянном объеме в течение 50 000 шагов и усреднялись по времени. Затем полученные средние подставлялись в формулу (2.14) и рассчитывался коэффициент теплопроводности при заданной температуре. Дополнительно, при моделировании в ансамбле NVE, регистрировали среднюю температуру. Для каждого хлорида было осуществлено 11-12 расчетов в интервале 200 градусов выше температуры плавления соответствующей соли.

Рассчитанные коэффициенты теплопроводности для всех исследованных хлоридов приведены на рисунке 2.5 в сравнении с рядом экспериментальных и теоретических данных. Видно, что в ряду  $\text{LiCl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{RbCl} \rightarrow \text{CsCl}$  теплопроводность расплавов уменьшается, что находится в согласии с экспериментальными данными других авторов. Также отмечается слабое уменьшение коэффициента теплопроводности с ростом температуры. Полученные значения  $\lambda$  близки к приведенным в работах [41] и [53]. При этом рассчитанная зависимость  $\lambda(T)$  расплавов NaCl и KCl практически совпадает с экспериментальной [41]. Для LiCl и RbCl расчетные значения немного завышены относительно экспериментальных примерно на 0.15 и 0.05  $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  соответственно, в то время как в случае CsCl рассчитанный коэффициент теплопроводности во всем моделируемом температурном интервале меньше полученных в [41] значений примерно на 0.05  $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

Заметим, что наши результаты более точно воспроизводят экспериментальные данные, чем расчет [53] через формулы Грина-Кубо, несмотря на использованный нами более простой вид парного потенциала. Мы полагаем,

что хорошее количественное согласие с экспериментальными сведениями стал возможным благодаря, в том числе, достаточно большому размеру моделируемой системы.

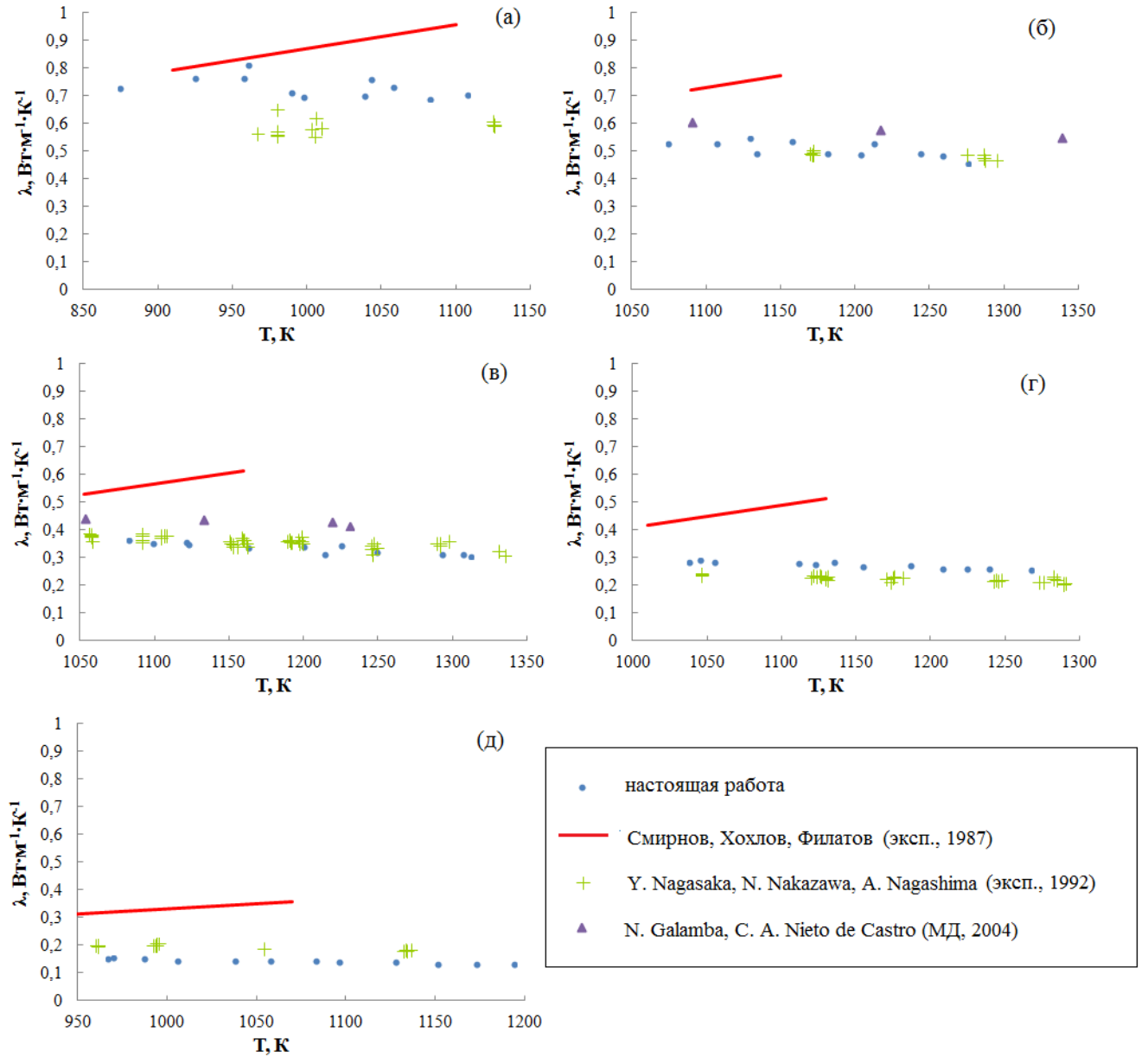


Рисунок 2.5 – Рассчитанные коэффициенты теплопроводности расплавленных хлоридов щелочных металлов в сравнении с имеющимися в литературе данными:

(а) – LiCl, (б) – NaCl, (в) – KCl, (г) – RbCl, (д) – CsCl.

Полученные расчетные температурные зависимости коэффициентов теплопроводности были описаны линейным по температуре выражением (2.1). Параметры подгонки  $\lambda_0$  и  $b$  приводятся в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Параметры для расчета коэффициента теплопроводности расплавов

	$\lambda_0, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$b\cdot 10^4, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$	Температурный интервал, К
LiCl	0.991	-2.56	890 – 1110
NaCl	0.876	-3.13	1075 – 1275
KCl	0.611	-2.3	1080 – 1310
RbCl	0.442	-1.46	1050 – 1270
CsCl	0.233	-0.83	970 – 1290

Таким образом, применяемый NEMD-подход с простым парным потенциалом позволил получить качественно и количественно согласующиеся с рядом экспериментальных и теоретических работ [38, 41, 53] результаты.

Таким образом, проведенное исследование является аргументом в пользу мнения об уменьшении теплопроводности расплавов галогенидов щелочных металлов с ростом температуры.

Далее будут представлены результаты моделирования, где будет улучшена надежность и достоверность полученных данных путем многократного увеличения размеров системы и времени моделирования.

#### **2.4. Расчет коэффициентов теплопроводности галогенидов щелочных металлов в рамках метода неравновесной молекулярной динамики**

В настоящем разделе описывается расчет коэффициентов теплопроводности 15 расплавленных солей MX (M = Li, Na, K; X = F, Cl, Br, I) в интервале температур порядка 350 К выше температур плавления. Параметры использующегося потенциала Борна-Майера  $A$  и  $\rho$  получены ранее (глава 1) *ab initio* в рамках метода теории возмущений Меллера-Плессе.

Молекулярно-динамические системы содержали 10 000 частиц, помещенных в ячейки вытянутой прямоугольной формы с периодическими

граничными условиями. Временной шаг моделирования составлял 1 фс. Длины ячеек вдоль оси  $z$  составляли 200–350 Å, в зависимости от соли по следующему правилу: длина ячейки  $l_z \approx 50 \cdot a$ , где  $a$  – постоянная решетки соответствующего кристаллического галогенида. Радиус обрубания короткодействующего отталкивания в потенциале (табл. 2.7) также зависел от состава соли, составляя примерно три постоянных решетки кристалла:  $r_{\text{cutoff}} \approx 3 \cdot a$ .

Таблица 2.7 – Радиусы обрубания потенциала

Соль	LiF	LiCl	LiBr	LiI	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KF	KCl	KBr	KI
$r_{\text{cutoff}}$ , Å	12	15	16.5	18	14	17	18	19	16	19	20	21

Зависимость размеров ячейки и радиуса действия потенциала от постоянной решетки (иными словами – от суммы ионных радиусов ионов металла и галогена) позволяет вывести точность описания структур расплавленных солей на одинаковый уровень. Поэтому, тренды рассчитываемых характеристик в рядах галогенидов будут меньше зависеть от чисто расчетных особенностей.

Для достижения расплавом равновесной плотности при заданной температуре в каждом случае проводилось предварительное моделирование при постоянном давлении 1 бар и интересующей температуре. Объем приводился к равновесному значению путем оптимизации параметров  $l_x$  и  $l_y$  ячейки.

Расчет теплопроводности проводили образом, аналогичным описанному в разделе 2.3. Нагрев и охлаждение частей системы (рисунок 2.6) приводит к установлению температурного градиента, величина которого обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности (формула (2.14)).

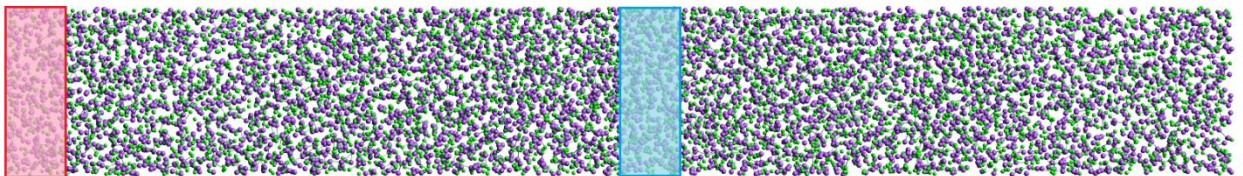


Рисунок 2.6 – К расчету коэффициента теплопроводности

Данные о градиенте температур регистрировались после 0.5 нс (500 000 шагов) моделирования с включенным источником и стоком тепла на протяжении 1 нс (1 000 000 шагов) и усреднялись по времени. С использованием усредненных



значений вычислялся коэффициент теплопроводности по формуле (2.14). Было проведено по 7 расчетов для каждого галогенида в интервале температур 300 К выше точек плавления.

Ключевой регистрируемой величиной является разница температур между нагреваемой и охлаждаемой областями  $\Delta T$ . Разность температур, в свою очередь, зависит прямо пропорционально от энергии, добавляемой и убавляемой за единицу времени в этих областях  $\Delta E$ .

В идеальном случае, добавки энергии должны быть подобраны таким образом, чтобы изменение температуры было весьма небольшим, порядка нескольких градусов. Однако, тестовые расчеты показали, что минимальная разница температур, которая является устойчивой в моделируемых расплавах, составляет более 20 К. Если далее понижать величину  $\Delta E$ , то среднее значение разности температур в области нагрева и охлаждения практически не отличается от нуля. Можно связать такое поведение с небольшими, по сравнению с реальными системами, размерами молекулярно-динамического ансамбля, в котором флуктуации температуры слишком велики для достижения точности порядка 1 К. В рабочих расчетах для различных расплавов величина  $\Delta T$  составляла от 25 до 102 К. Меньший разброс значений  $\Delta T$  в теории достижим, однако потребовал бы большого количества тестовых расчетов, многократно увеличивающего стоимость вычислений, что нам представлялось нецелесообразным.

Также было обнаружено, что с увеличением  $\Delta T$  разброс результатов уменьшается (значения коэффициентов теплопроводности лучше ложатся на прямую линию). При попытке минимизировать  $\Delta T$ ,  $\lambda$  в серии численных экспериментов заметно отклоняются от среднего значения. Для расчетов был найден компромисс между небольшой величиной градиента и разбросом результатов численного эксперимента.

Мы полагаем, что обе описанные выше особенности (существование минимально возможной  $\Delta T$  и разброс результатов) будут иметь меньший эффект

по мере увеличения молекулярно-динамического ансамбля. Однако, такой шаг приведет к многократному увеличению ресурсоемкости.

Коэффициенты теплопроводности были рассчитаны по формуле (2.5) и приводятся на рисунке 2.7. Было обнаружено, что для расплавов KCl и KBr точки имеют большой разброс, поэтому для данных солей количество расчетов было удвоено.

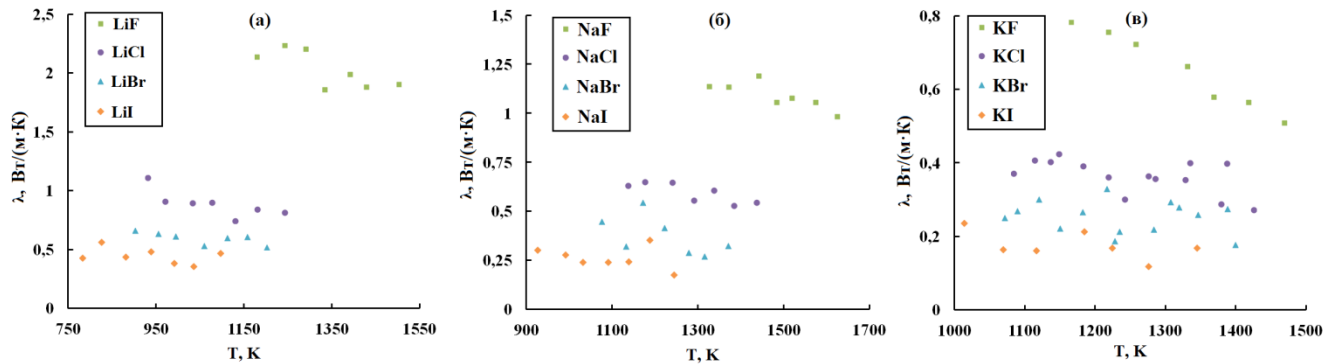


Рисунок 2.7 – Рассчитанные коэффициенты теплопроводности расплавов: (а) – LiX; (б) – NaX; (в) – KX (X = F, Cl, Br, I) при различных температурах

Коэффициенты теплопроводности уменьшаются в рядах  $LiF \rightarrow LiCl \rightarrow LiBr \rightarrow LiI$ ,  $NaF \rightarrow NaCl \rightarrow NaBr$  (NaI),  $KF \rightarrow KCl \rightarrow KBr \rightarrow KI$ . Для расплавов NaBr и NaI коэффициенты очень близки, а небольшое количество точек не дает сделать однозначный вывод о тренде на понижение в данном случае. В целом, уменьшение коэффициентов теплопроводности с ростом порядкового номера галогена – хорошо известный тренд, описанный как в экспериментальных, так и теоретических работах [41-43, 52, 53, 55].

Мы выполнили также анализ температурной зависимости коэффициента теплопроводности  $\lambda = \lambda(T)$  путем аппроксимации результатов численного эксперимента линейными функциями вида:

$$\lambda = \lambda_0 + b \cdot T \quad (2.7)$$

Результаты подгонки приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Параметры для расчета коэффициентов теплопроводности в интервале температур

	LiF	LiCl	LiBr	LiI	NaF	NaCl
$\lambda_0$ , Вт/(м·К)	3,46	1,73	0,962	0,657	1,845	2,464
$b \cdot 10^4$ , Вт/(м·К <sup>2</sup> )	-10,7	-7,82	-3,44	-2,24	-5,11	-11,8
Температурный интервал, К	1180-1500	930-1240	900-1200	780-1100	1330-1620	1140-1440
	NaBr	NaI	KF	KCl	KBr	KI
$\lambda_0$ , Вт/(м·К)	1,053	1,039	1,9	0,669	0,347	0,387
$b \cdot 10^4$ , Вт/(м·К <sup>2</sup> )	-5,55	-5,81	-9,46	-2,43	-0,75	-1,79
Температурный интервал, К	1080-1370	930-1240	1170-1470	1110-1390	1090-1390	1010-1340

Как видно, температурный коэффициент  $b$  имеет порядок  $10^{-4}$  Вт/(м·К<sup>2</sup>), что хорошо согласуется с оптическими экспериментами.

Теперь сравним наши результаты, представленные в виде линейной аппроксимации, с рядом литературных экспериментальных и теоретических данных. Линейные аппроксимации приводятся в случаях, где они были сделаны авторами оригинальных работ.

Сравнение литературными данными для галогенидов лития, натрия и калия представлено на рисунках 2.8, 2.9 и 2.10 соответственно.

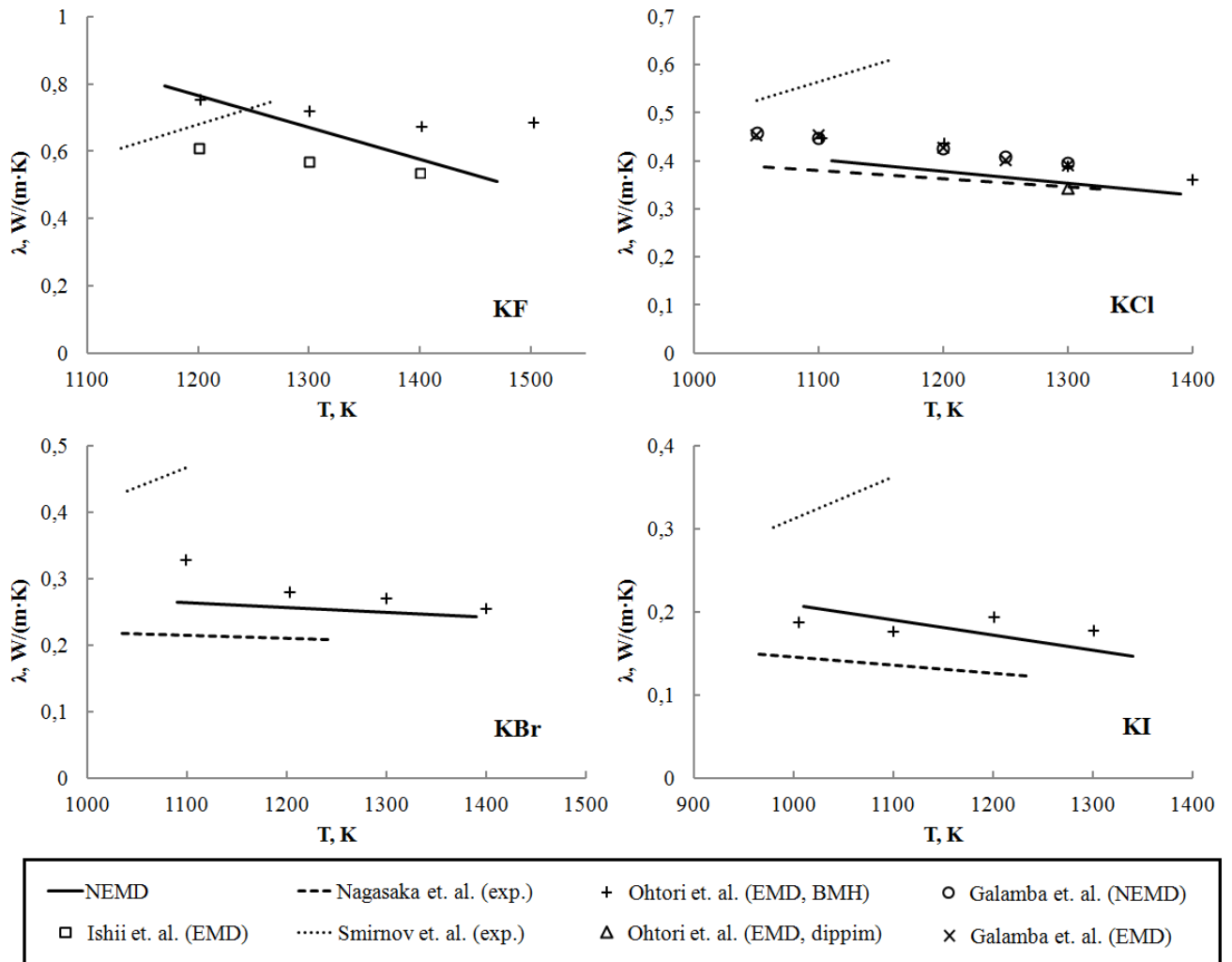


Рисунок 2.8 – Коэффициенты теплопроводности галогенидов лития в сравнении с литературными данными

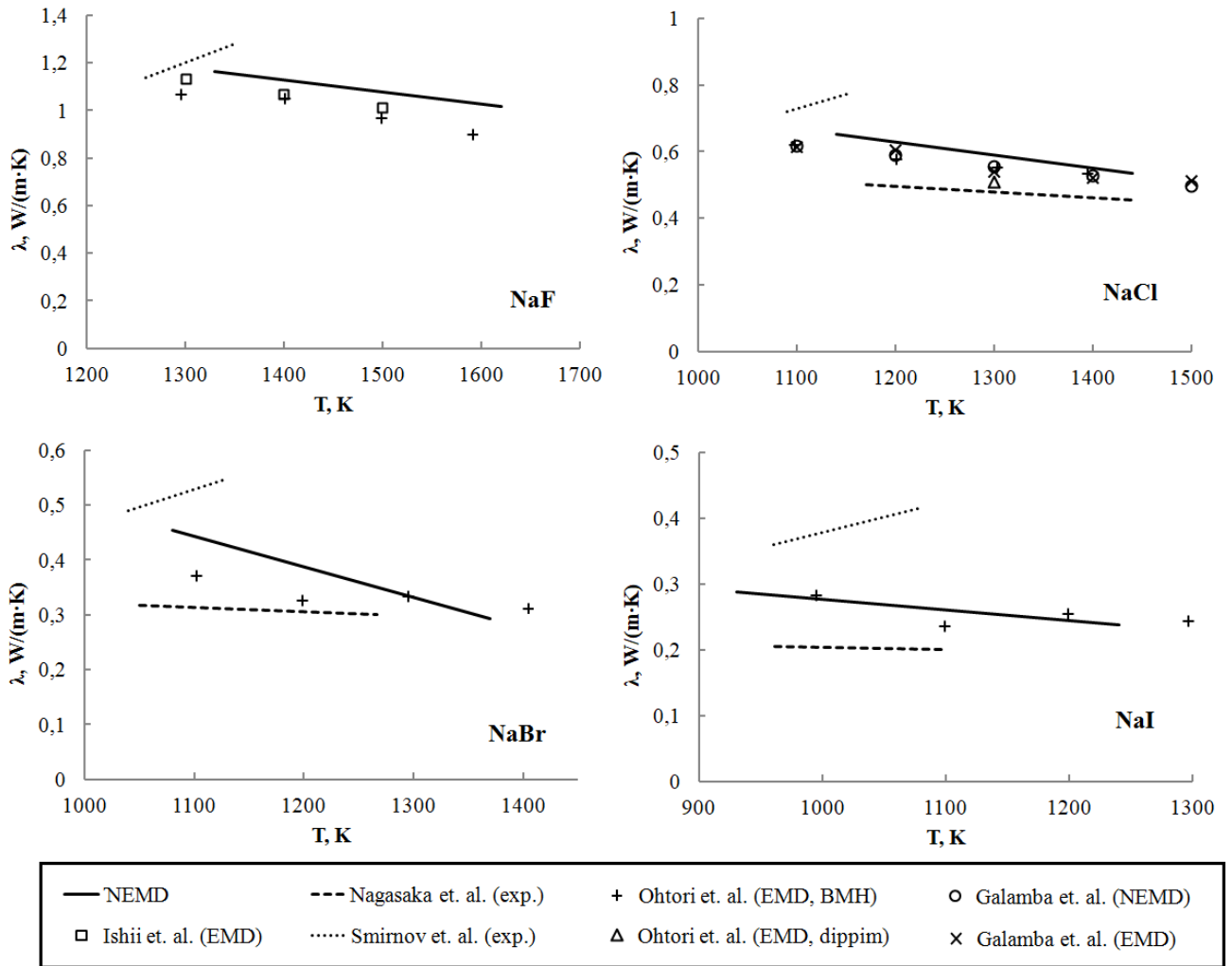


Рисунок 2.9 – Коэффициенты теплопроводности галогенидов натрия в сравнении с литературными данными

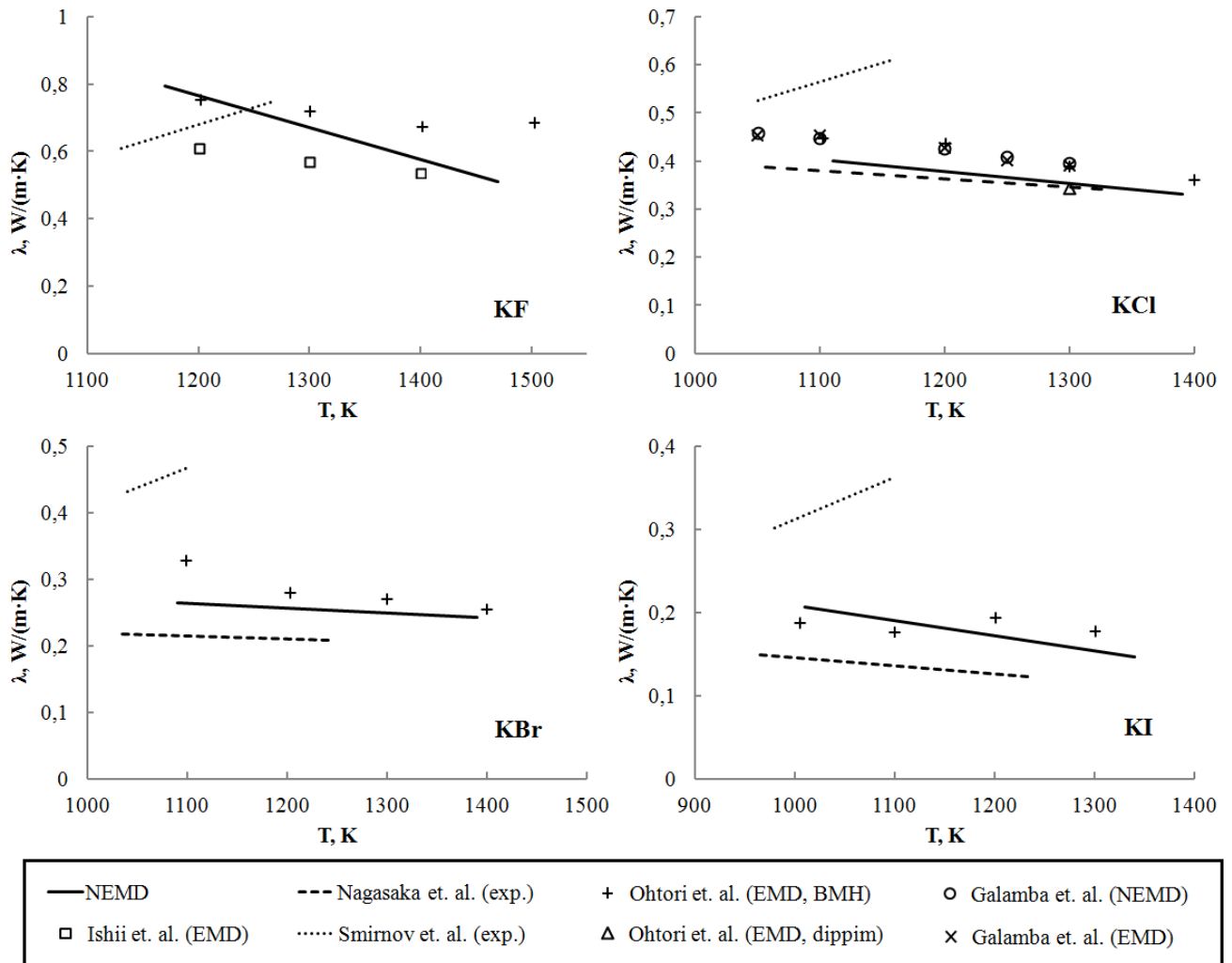


Рисунок 2.10 – Коэффициенты теплопроводности галогенидов калия в сравнении с литературными данными

Во всех случаях полученные нами коэффициенты теплопроводности уменьшаются с ростом температуры, что согласуется с данными большинства экспериментальных и молекулярно-динамических исследований [41-43, 52, 53, 55-57]. Работа с положительным наклоном зависимости  $\lambda = \lambda(T)$ , которая приводится для сравнения, – работа Смирнова с соавторами [38]. Таким образом, наши данные также приводят аргумент в пользу уменьшения теплопроводности расплавов ГЦМ с ростом температуры.

Теперь проведем количественное сравнение. Во-первых, наши данные хорошо согласуются с данными других молекулярно-динамических работ. Во-вторых, результаты наших расчетов предсказывают несколько больший (примерно на 20% в среднем) коэффициент теплопроводности расплавов ГЦМ,

чем экспериментальные измерения Нагасака методом релеевского рассеяния [41-43].

Таким образом, нами были рассчитаны коэффициенты теплопроводности расплавов MX (M = Li, Na, K; X = F, Cl, Br, I) в рамках метода неравновесной молекулярной динамики. Показано, что потенциал Борна-Майера с вычисленными *ab initio* параметрами позволил описать теплопроводность расплавов с хорошей точностью.

## 2.4. Краткие выводы

1. Коэффициенты теплопроводности расплавов ГЦМ возле точек плавления рассмотрены с феноменологической точки зрения. Предложена формула, которая отражает базовую универсальность коэффициента теплопроводности в выбранном классе расплавов:

$$\lambda^* = \frac{(\tau_+ + \tau_-) \cdot d \cdot T_m^* \cdot \varepsilon}{k_B} \lambda \quad (2.15)$$

В формуле в явном виде учитывается отдельный вклад в теплоперенос различных ионов соли:  $\tau_+$  и  $\tau_-$  являются характерными периодами колебаний катиона и аниона, соответственно.

2. Было вычислено значение универсального для ГЦМ безразмерного коэффициента теплопроводности  $\lambda^* = 0.16$ . Показано, что с использованием этой величины теплопроводность 20 галогенидов щелочных металлов может быть оценена со средней точностью 13%.

3. Теплопроводность расплавленных галогенидов лития, натрия и калия была исследована методом неравновесной молекулярной динамики, где моделировался поток тепла и регистрировался установившийся градиент температуры. Рассчитанные коэффициенты теплопроводности находятся в хорошем согласии с большинством экспериментальных и модельных данных других авторов.

### **ГЛАВА 3. ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТОПОЛОГИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ХЛОРИДОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ КАЛЬЦИЯ И СВИНЦА: МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ**

В случаях, когда моделируемая система включает в себя многозарядные ионы, классический потенциал Борна-Майера уже плохо подходит для описания парных взаимодействий, не в последнюю очередь из-за возрастания доли ковалентности связи и поляризационных эффектов [3, 4].

Наиболее поляризуемым ионом в расплавленных солях как одновалентных, так и двухвалентных металлов, является, как правило, анион, на котором при образовании связи локализуется дополнительная электронная плотность. Однако наиболее заметный эффект образование индуцированных диполей имеет для случаев систем с многозарядными катионами. В частности, может наблюдаться изменение геометрии связи анион-катион-анион, когда приоритетное для кулоновского взаимодействия значение  $180^\circ$  соответствующего угла уменьшается. Когда многозарядный катион образует ассоциаты типа  $\text{MX}_n$  (M – катион, X – анион), такие изменения могут существенно повлиять на картину локальной структуры расплава. В отношении макроскопических свойств, поляризационные эффекты приводят к увеличению электропроводности и уменьшению вязкости [3].

Для корректного учета поляризационных эффектов в модельных расчетах существует несколько подходов. Можно, например, описывать взаимодействия в веществе существенно более сложными потенциалами, учитывающими упомянутые выше эффекты [4]. При этом параметры потенциалов обычно рассчитываются *ab initio*. Альтернативным и более общим методом является привлечение прямых квантово-химических вычислений для расчетов свойств веществ. Одним из самых популярных является теория функционала электронной плотности.



### 3.1. Теория функционала электронной плотности

Можно рассматривать в качестве аргументов в уравнениях не координаты электронов ( $3N$  переменных), а единственную переменную – электронную плотность  $\rho(r)$ . В отличие от «положений» конкретных электронов, электронная плотность может наблюдаться и экспериментальными методами, такими как дифракция рентгеновских лучей. Было показано [75], что энергию электронной подсистемы возможно вычислить, зная лишь распределение электронной плотности. Кроме того, здесь автоматически учитывается отталкивание электронов, то есть корреляционный вклад в энергию, который отсутствовал в теории Хартри-Фока. Наконец, расчеты с привлечением функционала электронной плотности менее затратные с точки зрения объема вычислений, а значит, расширяется круг доступных для моделирования объектов и свойств.

Полную электронную энергию в методе функционала плотности можно представить как

$$E = T + C + E_{xc} \quad (3.1)$$

где  $T$  – кинетическая энергия электронов,  $C$  – энергия кулоновского взаимодействия, а  $E_{xc}$  – обменно-корреляционная энергия, имеющая квантовую природу. Согласно принципу Паули, электроны с параллельными спинами стремятся занять разные состояния, и между соответствующими электронными облаками возникает положительная энергия «отталкивания». Таким образом, движение электронов, во-первых, коррелировано, а во-вторых, полная энергия системы зависит от суммарного спина. Точный вид  $E_{xc}$  остается неизвестным. Тем не менее, было предложено несколько аналитических выражений этого вклада. В частности, нами будет применяться функционал PBE [76] (по фамилиям авторов John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof). Конкретный вид выражений обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}$  для функционала PBE здесь не приводится ввиду громоздкости выражений. В рамках настоящего исследования важно, что данный функционал хорошо зарекомендовал себя для расчета свойств различных веществ, в том числе и щелочных металлов [77, 78]. Так, в [78] была проведена обширная работа по исследованию точности шести различных функционалов, в

том числе PBE, для исследования свойств 64 различных систем, включая галогениды и оксиды. Было показано, что функционал PBE дает наименьшую погрешность (mean absolute error, MAE) при вычислении такой ключевой характеристики, как энергия связи.

Если электронная плотность в значительной степени неоднородна и электроны сильно связаны, необходимо рассматривать функционал не только от электронной плотности, но и от ее градиента. Такой подход получил название обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA). Функционал PBE учитывает также и градиент электронной плотности.

Подробности об истории развития метода и подробные аналитические выражения для энергий можно найти в нескольких актуальных обзорах [79, 80].

Для расчета энергии электронной системы и молекулярных орбиталей используют одноэлектронное приближение, аналогично описывавшемуся в главе 1 для метода Хартри-Фока, и решают одноэлектронные уравнения (3.2). Однако, одноэлектронный гамильтониан  $\hat{h}_i$  теперь имеет иной вид (3.3).

$$\hat{h}_i \chi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{r}_i), \quad (3.2)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc}(r_i) \quad (3.3)$$

Здесь обменно-корреляционный функционал  $V_{xc} = \delta E_{xc} / \delta \rho$ , а электронная плотность системы связана с электронными орбиталями  $\chi_i$  через соотношение:

$$\rho(r) = \sum_i (\chi_i(r))^2 \quad (3.4)$$

Отметим, что в настоящее время развита и теория функционала электронной плотности с учетом временной зависимости (time-dependent DFT, TDDFT). Аналогично стационарной теории, вместо – теперь уже зависящей от времени – волновой функции здесь рассматривается зависящая от времени электронная плотность. Одним из основных положений данной теории является теорема о взаимно однозначном отображении внешнего потенциала, действующего на систему и электронной плотности (теорема Рунге-Гросса [81]).

Для практических расчетов TDDFT используют в случаях, например, когда необходимо описывать возбужденные состояния.

Спектр задач, которые в настоящее время решаются с привлечением теории функционала электронной плотности, весьма обширен. Теория функционала плотности, представляя собой быстрый, удобный и в то же время весьма точный квантово-химический метод, широко применяется для теоретических расчетов, особенно в случаях, где важно точно учесть электронную структуру вещества.

### **3.1. Локальная структура и спектр комбинационного рассеяния расплавленного $\text{CaCl}_2$ .**

В качестве модельного объекта рассмотрим расплавленный дихлорид кальция. С одной стороны, свойства его локальной структуры исследованы экспериментально [82], что дает возможность сравнить полученные расчетные данные с литературными. С другой стороны, информация о спектрах комбинационного рассеяния разнится: имеются сведения как о полном отсутствии пиков спектра [83], так и о наличии слабого пика  $161 \text{ см}^{-1}$  [84]. Таким образом, представляется актуальным представить теоретические аргументы в пользу той или иной точки зрения.

Кроме того, интересно рассмотреть вопрос о квантово-химическом моделировании ближнего порядка в нанокластере. Учет влияния непрерывной среды на колебательные свойства возможен при рассмотрении кластера из нескольких десятков ионов. Было проведено моделирование кластера из 24 формульных единиц  $\text{CaCl}_2$ . Все расчеты выполнялись в программе Gaussian09 [85] методом теории функционала плотности с функционалом PBE [76]. Для описания электронного строения хлора и кальция использовались базисные наборы LANL2DZdp [86]. Заметим, что дополнительное подробное исследование влияния типа базисного набора на результаты моделирования нами не проводилось ввиду ресурсоемкости. Важно, что выбранные базисные наборы содержат дополнительные орбитали для улучшенного описания возможной поляризации электронных оболочек (как отмечалось в начале главы, такие эффекты особенно проявляются для анионов). Для изолированного атомного кластера была

проведена оптимизация геометрии: энергия системы была минимизирована по координатам составляющих нанокластер ионов. Ввиду малых размеров кластера, энергетически выгодная структура является не кристаллической, а неупорядоченной, жидкоподобной (рисунок 3.1).

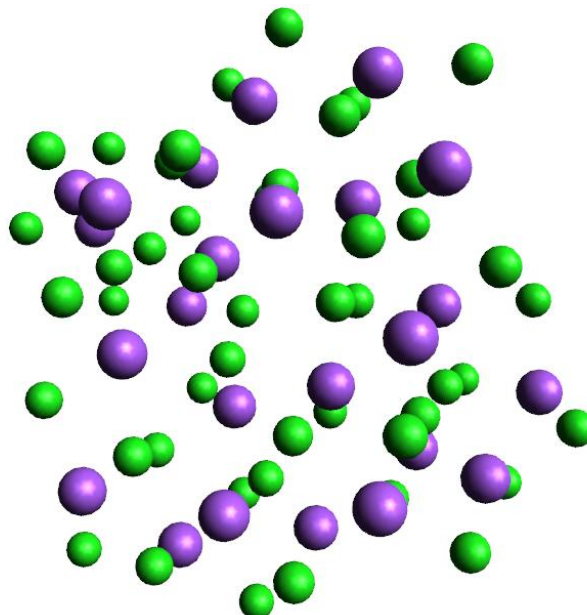


Рисунок 3.1 – Кластер  $\text{Ca}_{24}\text{Cl}_{48}$  после оптимизации геометрии. Видно, что в структуре кластера отсутствует кристаллографический порядок

Мы полагаем, что параметры внутренних ионных структур кластера либо соответствуют образующимся в жидкости, либо количественно отличаются лишь в малой степени. Было обнаружено [87], что внутри кластера каждый ион кальция окружен в среднем восемью ионами хлора. Заметим, что наши результаты согласуются с локальным окружением кальция в кристалле флюорита: он также имеет восемь ионов галогена в своем окружении. Функции радиального распределения плотности приведены на рисунке 3.2.

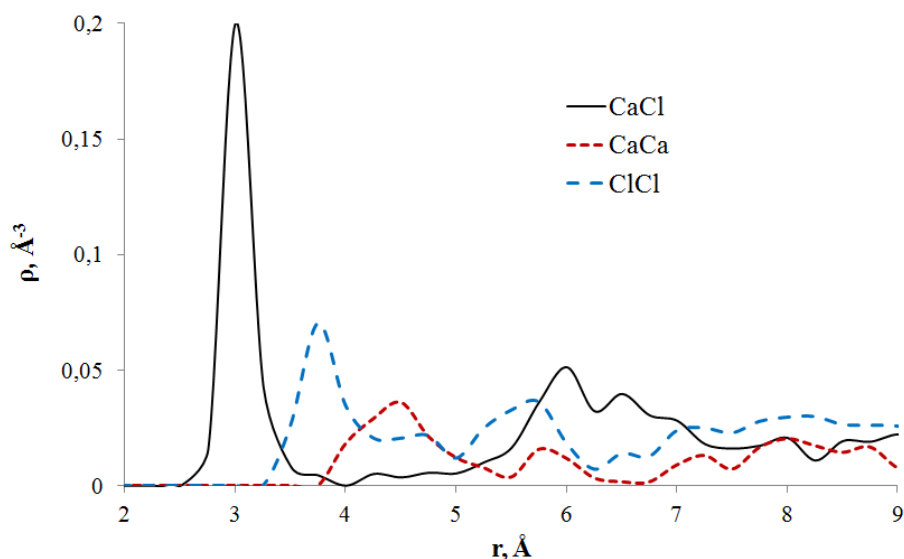


Рисунок 3.2 – Функции радиального распределения плотности для нанокластера  $\text{Ca}_{24}\text{Cl}_{48}$ .

Видно, что первые максимумы пиков распределения плотности соответствуют зарядовому упорядочению: наименьшее расстояние – между ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ , на большем расстоянии друг от друга расположены однозарядные ионы  $\text{Cl}^-$ , и еще дальше друг от друга – ионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

Далее был проведен расчет спектров комбинационного рассеяния нескольких локальных структур  $\text{CaCl}_8$  в составе кластера в гармоническом приближении. При этом остальные ионы участвовали при расчете энергии самосогласованного поля, однако оставались неподвижны при расчете колебательного спектра. Малые размеры кластера позволили провести расчет спектра лишь для двух случаев структур  $\text{CaCl}_8$ . Однако, полученные в результате этих двух расчетов характерные частотные интервалы хорошо совпадают. Основные интенсивные линии спектра-суммы (рисунок 3.3) лежат в области  $150\text{--}177\text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными о диффузном пике  $161\text{ см}^{-1}$ .

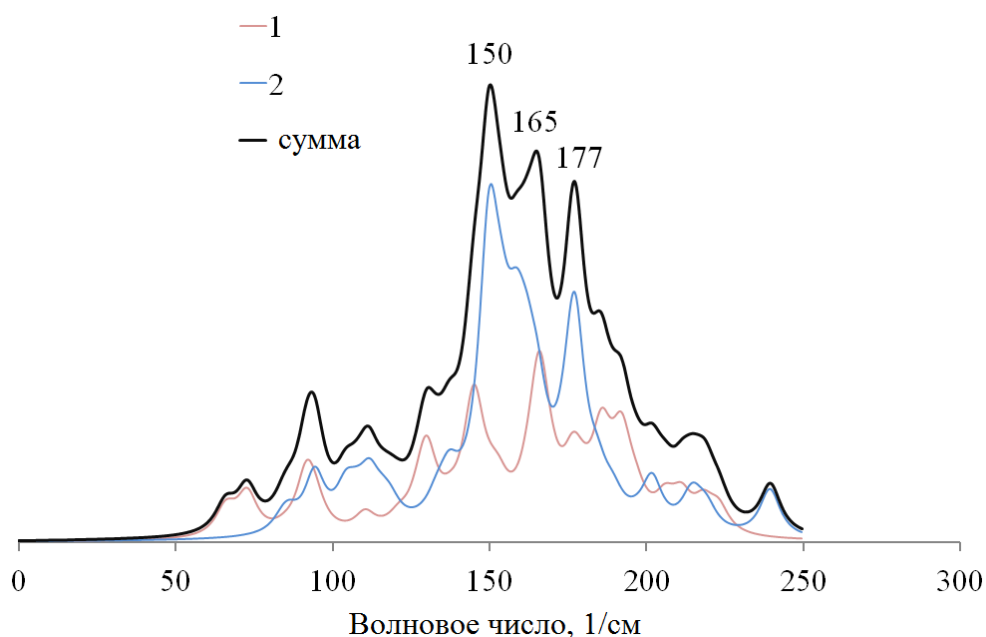


Рисунок 3.3 – Спектры комбинационного рассеяния группировок  $\text{CaCl}_8$  (тонкие линии) и их суммарный спектр (черная линия)

Хотя рассчитанный спектр имеет выделяющиеся пики, можно предположить, что с увеличением количества рассматриваемых при расчете колебаний группировок локальной структуры он будет сглаживаться, приходя к виду слитной размытой полосы в окрестности  $160 \text{ см}^{-1}$ .

Как видно по полученным данным, включение окружения оказывает существенный эффект на организацию локальной структуры, и полученная информация о координационном числе кальция в кластере, равном восьми, может быть далее уточнена более тщательным и ресурсозатратным моделированием, включающим наложение периодических граничных условий и квантовую молекулярную динамику. Однако, такое исследование выходит за рамки работы с дихлоридом кальция как с модельным объектом, в том числе из-за невысокой практической значимости. Далее будут рассмотрены расчеты, в том числе квантовой молекулярной динамики, для галогенидов свинца, которые находят применения в различных областях промышленности.

### 3.2. Локальная структура и колебательные свойства топологически неупорядоченного дихлорида свинца

Моделирование топологически неупорядоченного дихлорида свинца было выполнено [88] в программе Gaussian09 [81] в рамках теории функционала электронной плотности с функционалом PBE [72]. Для описания электронной структуры свинца использовалась комбинация псевдопотенциала для внутренних оболочек и базисного набора орбиталей гауссова типа Def2-TZVP для внешних оболочек [89]. Этот базисный набор содержит в себе по три базисных функции для валентных орбиталей, что повышает гибкость возможного электронного распределения в зависимости от окружения катиона; это может быть важно при рассмотрении структур типа  $PbCl_n$ . Атомы хлора описывались посредством полноэлектронных базисных наборов DZP [90]. Как базис свинца, так и базис хлора содержат дополнительные орбитали для улучшения описания поляризации электронных облаков. Мы считаем такие базисные наборы разумным компромиссом между качеством описания электронной структуры атомов и вычислительной стоимостью расчетов. Дополнительно, с целью улучшить качество базисного набора DZP применительно для нашего случая в смысле корректного описания химической связи в дихлориде свинца, была проведена оптимизация параметров внешних орбиталей этого базисного набора (двух  $p$ - и одной  $d$ -орбитали). Критерием качества описания связи было согласие рассчитанных частот молекулы дихлорида свинца с экспериментальными данными [91]. Минимизация функции ошибки осуществлялась методом координатного спуска с точностью до второго знака после запятой. Оптимизированные параметры базисного набора DZP в сравнении со старыми параметрами, а также колебательные частоты молекулы  $PbCl_2$ , рассчитанные с помощью обоих наборов, приведены в таблицах 3.1 и 3.2 соответственно.

Таблица 3.1 – Параметры исходного и оптимизированного базисных наборов хлора DZP

Орбиталь	Параметр экспоненты	
	Исходный	Оптимизированный
$p$	0,4232917	0,4
$p$	0,13969455	0,18
$d$	0,58736175	0,45

Таблица 3.2 – Частоты молекулы  $PbCl_2$ , рассчитанные с исходным и оптимизированным базисными наборами хлора, в сравнении с экспериментальными данными

Базисный набор	Частота, $cm^{-1}$		
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
Исходный	95	284	300
Оптимизированный	99	300	316
Эксп. [91]	100	300	318

Тестовые расчеты геометрии молекулы  $PbCl_2$  с использованием оптимизированного базисного набора показали прекрасное согласие с экспериментальными данными о геометрии [92]. Рассчитанная длина связи Pb-Cl составила 2.44 Å (эксперимент 2.44 Å), а угол Cl-Pb-Cl по результатам моделирования оказался равен 101° (экспериментальное значение – 98°).

Размер системы, как и в случае хлорида кальция, был выбран равным 24 формульные единицы (72 атома). Такое количество частиц позволит собрать информацию о топологически неупорядоченной структуре внутри кластера и, в то же время, не будет требовательно по отношению к вычислительным ресурсам.

Вычисления выполнялись в два этапа. На первом этапе проводилась оптимизация структуры кластера путем минимизации электронной энергии по координатам атомов. В результате, в силу эффектов малого размера системы, изначально кристаллически симметричный кластер становится топологически неупорядоченным, каплеподобным. На втором этапе вычислений рассчитывались спектры комбинационного рассеяния для нескольких структур локального



окружения атомов свинца, обнаруженных внутри оптимизированного по геометрии кластера.

Анализ оптимизированной структуры кластера показал, что каждый атом свинца окружен шестью атомами хлора ( $\text{PbCl}_6$ ). Пример такой структуры в объеме кластера показан на рисунке 3.3. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальным исследованием структуры расплава хлорида свинца методом дифракции нейтронов [93], что подтверждает справедливость представления структуры жидкости с помощью наноразмерного кластера.

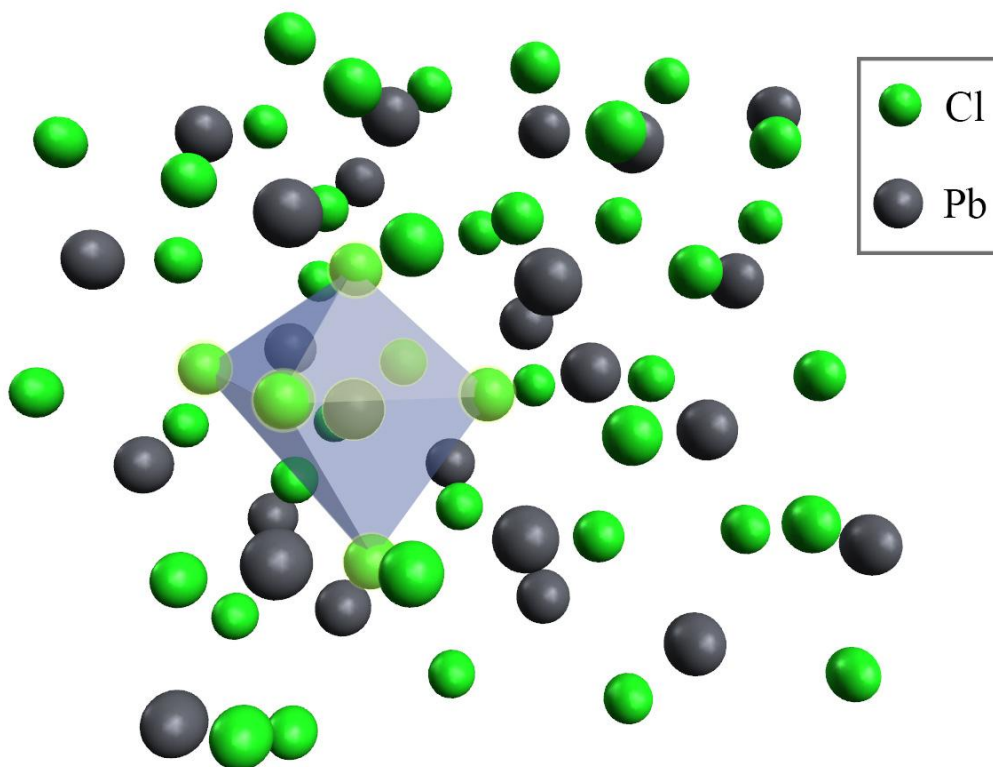


Рисунок 3.4 – Пример структуры локального окружения типа  $\text{PbCl}_6$  внутри моделируемого наноразмерного кластера дихлорида свинца

Как и в случае дихлорида кальция, расстояния между ионами в кластере отвечают зарядовому упорядочению (рисунок 3.5).

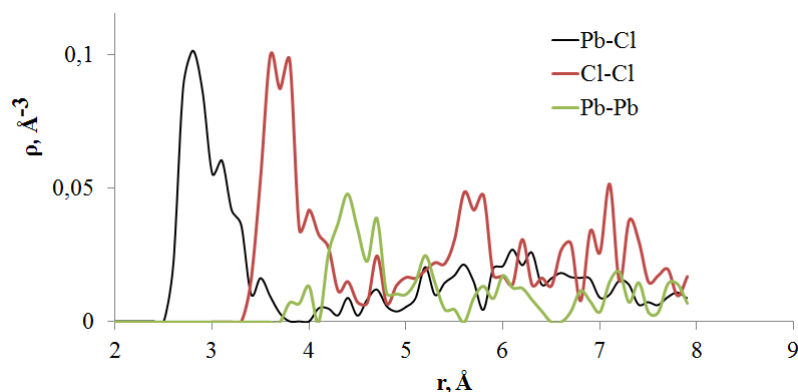


Рисунок 3.5 – функции радиального распределения плотности кластера дихлорида свинца

Расчет спектров комбинационного рассеяния был выполнен в гармоническом приближении для трех различных структур типа  $\text{PbCl}_6$  внутри кластера с целью учесть влияние различного окружения на колебательные частоты. Вычислялось изменение энергии при малых смещениях атомов, после чего вторые производные энергии по координатам нормировались на массы атомов, давая колебательную частоту. При каждом таком расчете положения атомов, не входящих в группировку  $\text{PbCl}_6$ , были зафиксированы. Хотя остальные атомы не участвуют в моделируемом колебательном движении, но связи с ними непосредственно учитываются в расчете энергии. Рассчитанные спектры трех группировок  $\text{PbCl}_6$ , а также суммарный спектр показан на рисунке 3.6. Полуширина линий в  $10 \text{ см}^{-1}$  была установлена вручную для получения формы линии. Спектры группировок заметно различаются из-за влияния окружения. Можно видеть, что во всех случаях наиболее интенсивные линии лежат в области  $160\text{-}205 \text{ см}^{-1}$ , причем в двух случаях наблюдаются интенсивные одиночные пики  $190 \text{ см}^{-1}$  и  $194 \text{ см}^{-1}$ . На суммарном спектре эти пики дают выраженный пик  $192 \text{ см}^{-1}$  с низкочастотным плечом, образованным рядом других полос. Положение этого пика хорошо согласуется с экспериментальными частотами единственной различимой линии спектра комбинационного рассеяния хлорида свинца  $193 \text{ см}^{-1}$  [94] или  $195 \text{ см}^{-1}$  [95]. Рассчитанные колебательные частоты  $190 \text{ см}^{-1}$  и  $194 \text{ см}^{-1}$  проявляются в результате сложного движения атомов хлора, которое может быть рассмотрено как суперпозиция ряда валентных, угловых и крутильных колебаний. Амплитуда смещений свинца в колебаниях относительно мала, что неудивительно

ввиду большой массы ядра этого атома. Заметим, что спектр 2 относится к группировке возле границы кластера, и немного отличается по виду от спектров 1 и 3. Однако, его основные полосы лежат том же регионе, что и у спектров внутренних структур локального окружения.

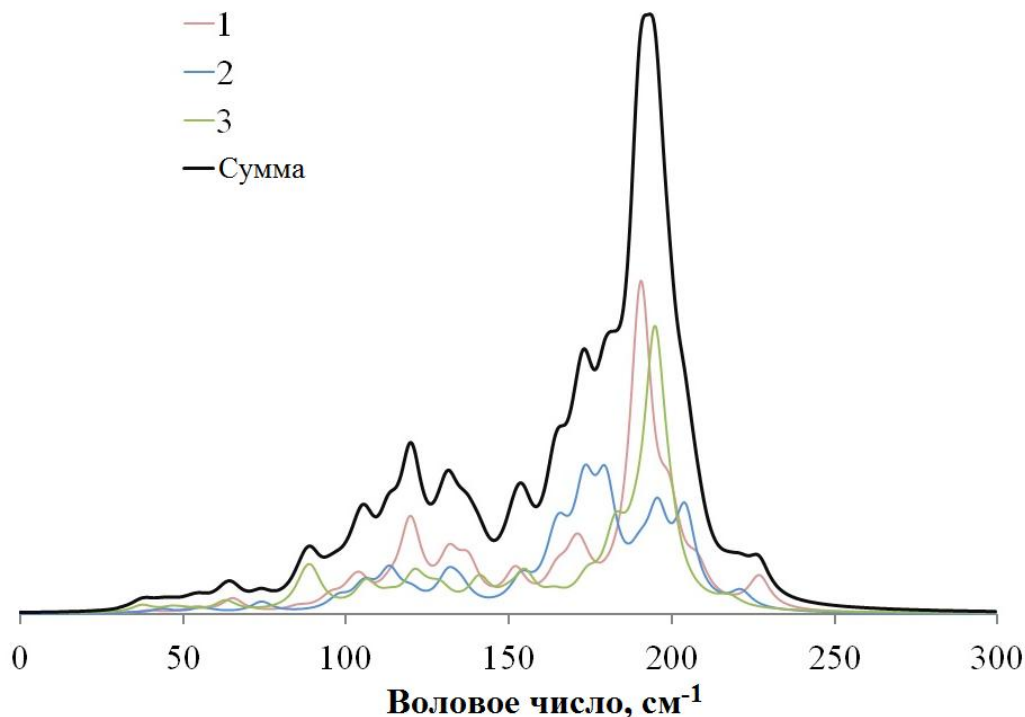


Рисунок 3.6 – спектры комбинационного рассеяния трех группировок  $\text{PbCl}_6$  и суммарный спектр (черная линия)

Таким образом, рассчитанные данные свидетельствуют о группировке  $\text{PbCl}_6$  как причине появления полосы на экспериментальных спектрах. При этом основным аргументом в пользу 6-координированного свинца является непосредственно расчет оптимальной структуры кластера.

Проведенное моделирование показало, что сведения о локальном окружении и даже колебательные свойства возможно рассчитывать, рассматривая статичный изолированный наноразмерный кластер из порядка сотни атомов. Однако, выглядит привлекательным моделировать непрерывную среду, подключив периодические граничные условия. Заметим также, что описанные в данном подразделе расчеты не учитывают температурные эффекты. В частности, принципиально невозможно описать температурное уширение полос спектра, при том что высокотемпературные эксперименты по колебательной спектроскопии

показывают, как правило, очень размытые пики для этих систем [84, 94, 95]. В настоящей же главе небольшое уширение задавалось вручную для получения неразрывной формы линии спектра. Далее будет представлен расчет методом квантовой молекулярной динамики, в рамках которого будут реализованы описанные улучшения.

### 3.3. Краткие выводы

1. Показано, что особенности ближайшего окружения расплава соли могут быть смоделированы путем оптимизации по энергии структуры наноразмерного кластера. Так, для кластера состава  $Pb_{24}Cl_{48}$  было установлено, что группировки локального окружения в составе кластера  $PbCl_2$  представляют собой сильно искаженные октаэдры  $PbCl_6$ , что согласуется с рядом экспериментальных данных. В кластере  $Ca_{24}Cl_{48}$  ионы кальция окружены восемью ионами хлора, что схоже с координацией кальция в кристалле флюорита.

2. Положения основных пиков спектров комбинационного рассеяния топологически неупорядоченных хлоридов свинца и кальция, рассчитанных для наноразмерного кластера, хорошо согласуются с экспериментальными данными. В частности, для хлорида свинца рассчитанный интенсивный пик  $192\text{ см}^{-1}$  близок к наблюдаемым в различных экспериментах  $193$  и  $195\text{ см}^{-1}$ . В случае хлорида кальция, рассчитанные полосы со средней частотой  $160\text{ см}^{-1}$  прекрасно согласуются с экспериментальной частотой  $161\text{ см}^{-1}$  расплава хлорида кальция.

## ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ С МНОГОВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ: КВАНТОВАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА

В настоящей главе описываются результаты квантово-химического молекулярно-динамического исследования локальной структуры ряда галогенидных расплавов, содержащих многозарядные ионы: свинец, кислород, гадолиний. Использование продвинутых (и ресурсоемких) подходов позволило получить данные о микроскопическом строении, колебательных свойствах, коэффициентах самодиффузии.

Изучено влияние добавок оксидов двух- и трехвалентных металлов на особенности локальной структуры соответствующих галогенидных расплавов.

Разделы главы последовательно описывают теоретическое исследование интересующих нас свойств для расплавленных галогенидов свинца  $PbX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ), оксигалогенидов  $Pb_3O_2X_2$ , и расплавов, содержащих гадолиний:  $GdCl_3$ ,  $GdCl_3+Gd_2O_3$ ,  $GdCl_3+Gd_2O_3+KCl$ .

Практическая реализация методики *ab initio* молекулярной динамики (*ab initio* molecular dynamics, AIMD), где силы, действующие на частицы, вычисляются в рамках квантово-химического подхода, стала возможной в начале 21 века благодаря бурному развитию вычислительной техники. Доступные компьютерные мощности позволили провести такое моделирование для репрезентативного количества частиц и времени, отвечающих поставленным целям.

### 4.1. Краткое описание метода квантовой молекулярной динамики в приближении Борна-Оппенгеймера

Квантово-химические методы могут применяться не только для расчета энергий систем при фиксированных атомных позициях в пространстве. Возможно также моделирование эволюции систем с течением времени. Хотя время не входит в явном виде в электронные уравнения, приближенно можно считать, что электронная подсистема быстро (мгновенно) подстраивается под изменение положений ядер (приближение Борна-Оппенгеймера). Вычислив силы,

действующие на атомы системы, квантово-химическим методом, можно рассчитать смещение ядер через заданный временной интервал – шаг молекулярной динамики. В пределе, можно записать вторую производную по времени и градиент по координате соответствующего атома:

$$M_I \frac{d^2 R_I}{dt^2} = -\nabla_{R_I} \left( E(\psi; R_I) \right) \quad (4.1)$$

В формуле  $M_I$  – масса  $I$ -го атома,  $R_I$  – его радиус-вектор,  $\psi$  – волновая функция электронной системы, а  $E$  – энергия электронной системы, в которую координаты ядер входят как параметры.

Затем, при обновленных положениях ядер, можно провести новый квантово-химический расчет электронной энергии и сил, полагая ядра неподвижными. По сути, это описание алгоритма молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера (BOMD).

Конечно, для расчета энергии можно использовать любой из квантово-химических методов. Однако, ввиду большой вычислительной стоимости AIMD-моделирования, широкое применение для этих целей получила лишь теория функционала электронной плотности. Действительно, молекулярно-динамический расчет подразумевает как минимум несколько тысяч итераций. Высокая вычислительная стоимость квантовых расчетов накладывает ограничения не только на выбор метода и количество итераций моделирования, но и на размер системы. Время моделирования быстро растет с увеличением числа электронов. Например, для расчетов в рамках теории функционала электронной плотности зависимость времени вычислений от количества электронов является кубической. Таким образом, увеличение размера системы в два раза повлечет увеличение времени расчета в восемь раз. Перечисленные факторы приводят к тому, что, на сегодняшний день, типичные размеры системы для AIMD-моделирования составляют лишь пару сотен частиц. Отсюда вытекают ограничения и на набор свойств, которые можно исследовать через AIMD. Например, моделирование сосуществующих фаз, которое представлено в главе 1, и расчеты

теплопроводности в главе 2 включают тысячи частиц, что делает дискуссионным и нецелесообразным применение квантовой химии для прямого вычисления энергии системы и сил, действующих на частицы в процессе движения.

Однако, квантово-химическое молекулярно-динамическое моделирование хорошо подходит для расчета характеристик ближнего порядка жидкостей с относительно небольшим числом сортов частиц. Как будет показано далее, небольшой ансамбль из порядка 100-250 частиц, в зависимости от сложности задачи, позволяет рассчитывать не только особенности строения расплавленных солей, но и оценивать транспортные и колебательные свойства.

Можно утверждать, что квантовая молекулярная динамика становится одним из мощнейших современных теоретических методов для исследования разнообразных свойств вещества. Основным лимитирующим ее применение фактором являются лишь высокая вычислительная стоимость.

Заметим, что в квантовой молекулярной динамике, по сути моделирующей ансамбль Гиббса, возможно использование ряда инструментов классического метода, где взаимодействия описываются аналитическими выражениями. Так, скорости атомов можно регулировать через термостат (например, Нозье [34]), объем молекулярно-динамической ячейки – через баростат, и т.д.

#### **4.2. Краткий обзор существующих теоретических исследований расплавов с многовалентными ионами. Постановка задачи**

В настоящей главе будет дано описание некоторых наиболее актуальных подходов для теоретического описания расплавов, содержащих многовалентные ионы.

Для простых ионных жидкостей типа галогенидов щелочных металлов (ГЦМ), исследования которых описывались в предыдущих главах, в большинстве случаев достаточно задать парный потенциал с двумя радиальными (зависящими только от расстояния между частицами) вкладками: кулоновским и короткодействующим отталкивательным в виде, например, потенциала Борна-Майера. Параметры последнего, как было показано в главе 1, достаточно просто могут быть рассчитаны *ab initio*. Однако, для некоторых ГЦМ расчетные данные,

полученные с приближением Борна-Майера, показывают заметное отклонение от соответствующих экспериментальных значений. Например, рассчитанные температуры плавления бромида и йодида лития завышены на 9% и 19% соответственно. Возможной причиной может быть поляризационная составляющая в взаимодействии для данных галогенидов. Очевидно, уже в этом случае необходимо как минимум уточнить вид парного потенциала, добавив вклады ион-дипольного, диполь-дипольного и иных существенных взаимодействий. Для более сложных, чем галогениды щелочных металлов, систем, в том числе содержащих двух- и трехвалентные ионы, подход к описанию взаимодействий должен быть пересмотрен из-за многочастичной природы поляризационных взаимодействий [3, 4]. Отметим некоторые ключевые достижения теории в данной области.

Научная группа под руководством Поля Маддена (Оксфорд) и Мэтью Саланна (Сорбонна) разработала продуктивную методологию для молекулярно-динамического описания свойств расплавленных солей. С ее использованием были проведены расчеты, в частности, теплопроводности [57], спектров комбинационного рассеяния [96-98] и ряда других свойств [99, 100]. В этой методологии для учета поляризационных эффектов добавляются соответствующие поляризационные вклады в потенциал взаимодействия (polarized ion model, PIM), которые содержат набор эмпирических параметров [3, 4, 101]. Последние выводят путем подгонки сил, действующих на ионы, под силы, полученные из молекулярно-динамического *ab initio* расчета для системы небольших размеров. В дальнейшем поляризационный, по сути парный, потенциал PIM используется для классического молекулярно-динамического моделирования.

Хотя подход Маддена и Саланна позволяет качественно описывать многие эффекты, связанные с деформацией электронных оболочек ионов под действием окружения, он имеет и очевидные недостатки. Во-первых, в разы увеличивается (по сравнению с моделью Борна-Майера) количество параметров потенциала. Так, для описания одной соли ГЦМ требуется 12 параметров [4]. Во-вторых,



полученные путем затратного *ab initio* моделирования эмпирические потенциалы применимы лишь для выбранного вещества и лишь в определенном узком интервале внешних условий (температура, давление). Поэтому универсальность поляризационных потенциалов, получаемых таким способом, невелика.

Для ряда задач, не требующих больших размеров молекулярно-динамического ансамбля и продолжительного времени моделирования, в последнее время квантовая молекулярная динамика (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) все чаще применяется напрямую. В частности, оправдано использовать AIMD для получения сведений о локальной структуре расплавов, поскольку времена релаксации геометрии и выстраивания оптимального с точки зрения энергии локального окружения ионов вполне доступны для квантового моделирования.

#### **4.2. Локальная структура и колебательные свойства расплавленных галогенидов свинца $PbX_2$ ( $X = Cl, Br, I$ ) по данным квантовой молекулярной динамики**

Среди галогенидов элементов IV группы, галогениды двухвалентного свинца занимают особое место. С одной стороны, в ряду от углерода к свинцу они становятся все более стабильными, в то время как тетрагалогениды, наоборот, теряют устойчивость. Так, дихлорид углерода совершенно неустойчив при нормальных условиях, а дихлорид кремния – лабильный и подвержен реакции диспропорционирования ( $2SiCl_2 \rightarrow Si + SiCl_4$ ); аналогичная ситуация и с германием. Напротив, дихлориды свинца и олова являются наиболее устойчивыми соединениями этих металлов, а тетрагалогениды менее устойчивы, особенно в случае свинца. С другой стороны, при замене хлора на бром или йод, ионный характер связи уступает ковалентному, и энергия связи уменьшается (что можно видеть из тренда температур плавления: в ряду  $PbCl_2 \rightarrow PbBr_2 \rightarrow PbI_2$   $T_{пл}$  убывает).

Локальная структура и динамика расплавленных солей представляют собой важную задачу теории и эксперимента из-за сложности вопросов о появлении

ковалентных связей, поляризационных эффектов и природы комплексообразования в ионной среде. Поэтому свойства расплавленных галогенидов свинца вызывают большой интерес, связанный, в частности, с возможным образованием более или менее стабильных комплексных группировок типа  $PbX_n$  в жидкости, координацией ионов свинца и роли типа галогена в формировании структуры и динамики ионов в расплавах серии галогенидов.

Кроме того, расплавленные галогениды широко используются в промышленных приложениях, включая ядерную энергетику [6, 102-105]. Например, одним из перспективных путей пиропроцессинга нитридного ядерного топлива может быть мягкое хлорирование в расплаве дихлорида свинца [106].

Перечисленные выше теоретические и практические аспекты определяют актуальность и мотивацию изучения структуры и физических свойств расплавленных галогенидов свинца.

В случае хлорида свинца, проведенные методами рентгеновского рассеяния и рассеяния нейтронов экспериментальные исследования показали различные координационные числа хлора возле свинца: 8 [107], 7 [108] или 6 [93, 109]. Согласно имеющимся в литературе данным по расплавленному бромиду свинца, координационное число первой сферы в нем составляет 4 [93]. Наконец, экспериментальные данные о локальной структуре йодида свинца отсутствуют вовсе.

Спектроскопические исследования локальной структуры расплавов галогенидов свинца показывают слабые сигналы. В частности, для хлорида свинца был зарегистрирован диффузный пик  $193\text{ см}^{-1}$  [94]. Авторы предположили существование в структуре расплава полиэдров типа  $Pb_nCl_{3n}^{n-}$  ( $n \leq 4$ ). Спектр комбинационного рассеяния бромида качественно схож со спектром хлорида, проявляя пик слабой интенсивности при  $150\text{ см}^{-1}$  [110]. В отдельных случаях, представляет сложность зарегистрировать даже спектры молекул галогенидов свинца (как в случае  $PbI_2$  [111]).

Насколько известно, работы по молекулярно-динамическому моделированию среди расплавов галогенидов свинца выполнялись лишь для

расплава хлорида свинца. В этих расчетах использовались либо простые классические модели парного взаимодействия (так, потенциал Борна-Хаггинса-Майера был применен [112] для описания фазовой диаграммы), либо специфические силовые поля для описания адсорбции в сложных системах [113, 114].

Для точного описания эффектов поляризации, а также расчета колебательного спектра в рамках классической молекулярной динамики, необходимо применять сложные модели, в которых учитывается поляризация иона под действием окружения [3, 4, 101]. При этом определение параметров модели, как правило, требует отдельного проведения ресурсоемких квантово-химических расчетов.

Хотя моделирование изолированного кластера позволяет получать результаты, согласующиеся с экспериментальными данными, более надежной и физически обоснованной с точки зрения статистической теории выглядит методология квантовой молекулярной динамики с наложением периодических граничных условий, когда данные о системе усредняются среди множества близких по энергии и структуре конфигураций (по статистическому ансамблю Гиббса). Из квантовой молекулярной динамики возможно рассчитать и колебательные свойства через Фурье-преобразование временных корреляционных функций соответствующих характеристик [115]. Нами было осуществлено такое моделирование расплавленных галогенидов свинца  $PbX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) [116]. Ставились задачи получить данные о локальной структуре и колебательных свойствах этих систем.

Атомы были размещены в транслируемой по всем направлениям ячейке кубической формы с экспериментально определенной при данной температуре плотностью [117]. Для каждой системы расчеты были выполнены в ансамбле NVT (постоянное количество частиц, объем и температура) при двух температурах: 800 и 900 К для хлорида свинца, 700 и 800 К для бромида свинца, 700 и 800 К для йодида свинца. В экспериментальных исследованиях расплавы обычно изучают

возле температуры плавления; в нашем исследовании температуры были выбраны также возле точек плавления соответствующих галогенидов.

Дополнительно, с целью определить влияние размера системы на получаемые результаты, было выполнено моделирование для ячеек, содержащих 72 и 108 атомов (24 и 36 формульных единиц соответственно). Молекулярно-динамическое моделирование осуществлялось с временным шагом 5 фс. Полное физическое время моделирования составляло 50 пс для систем  $\text{Pb}_{24}\text{X}_{48}$  и 25 пс для систем  $\text{Pb}_{36}\text{X}_{72}$ , поскольку требуемое машинное время быстро растет с увеличением числа электронов в системе.

Стартовые положения атомов в ячейке были определены классическим молекулярно-динамическим моделированием с потенциалами, включающими кулоновское взаимодействие и короткодействующее экспоненциальное отталкивание в форме Борна-Маейра. Такой этап необходим для получения разумного стартового топологически неупорядоченного распределения атомов в объеме и ускорения сходимости электронных вычислений на начальном этапе квантового моделирования. Всего были получены два пространственных распределения, для 72 и 108 частиц, которые затем использовались на старте всех квантово-механических расчетов. Само квантовое моделирование выполнялось в программе `cp2k` [118] с использованием теории функционала электронной плотности и функционала PBE [76]. К квантово-химической энергии была сделана эмпирическая дисперсионная поправка Гримме [119], которая позволяет учесть дисперсионные взаимодействия, корректное воспроизведение которых не доступно в рамках применяющейся квантовой теории. Электронная структура атомов описывалась через валентно-расщепленные поляризационные базисные наборы DZVP (double-zeta valence plus polarization), встроенные в программу `cp2k`, в сочетании с псевдопотенциалами Годекера-Тетера-Хаттера (Goedecker-Teter-Hutter, GTH) [120]. Такие наборы обладают расширенным набором базисных функций, специально улучшающих описание валентных электронных оболочек и их поляризацию. В то же время, количество функций относительно невелико, что позволяет проводить расчеты с использованием адекватного машинного времени.

Кроме того, эти базисные наборы разработаны для всех атомов из расплавов, исследуемых в настоящей главе. Это позволяет более обоснованно сравнивать рассчитанные характеристики различных систем и снижает влияние расчетных особенностей на выводы по результатам сравнения.

Было обнаружено, что во всех AIMD расчетах температура достигает своего равновесного предопределенного значения в течение примерно 1 пс после начала моделирования. Далее наблюдаются лишь умеренные флуктуации температуры, неизбежные в случае систем небольшого размера даже при включенном термостате. Весь дальнейший анализ был выполнен для молекулярно-динамических траекторий после 5 пс моделирования.

Рассчитанные функции радиального распределения при различных температурах и размерах ансамбля для расплавов  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$  приведены на рисунках 4.1, 4.2 и 4.3 соответственно.

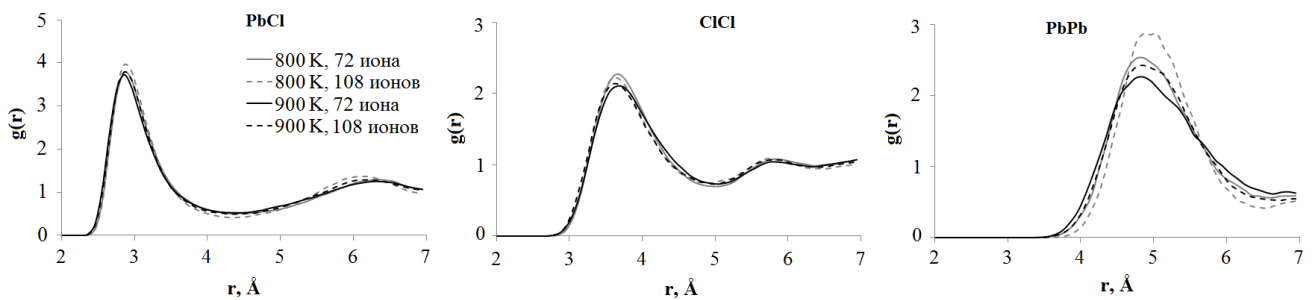


Рисунок 4.1 – Функции радиального распределения для системы  $\text{PbCl}_2$ . Различные типы линий показывают данные при различных температурах и количествах атомов в ячейке

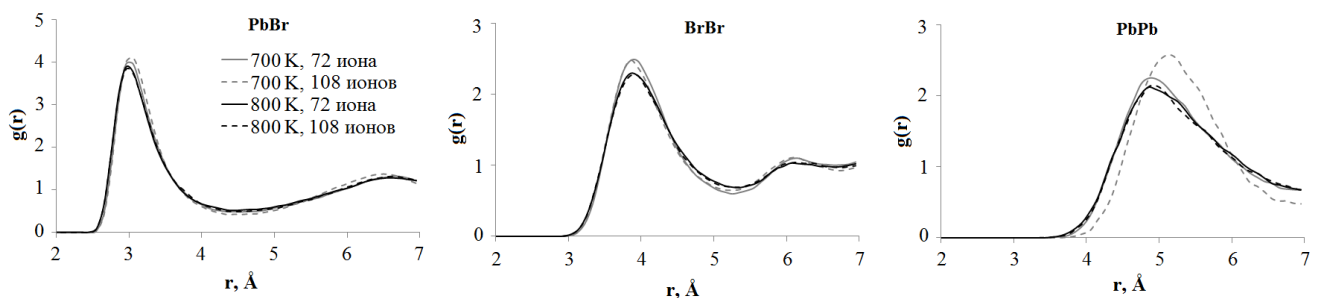


Рисунок 4.2 – Функции радиального распределения для системы  $\text{PbBr}_2$ . Различные типы линий показывают данные при различных температурах и количествах атомов в ячейке

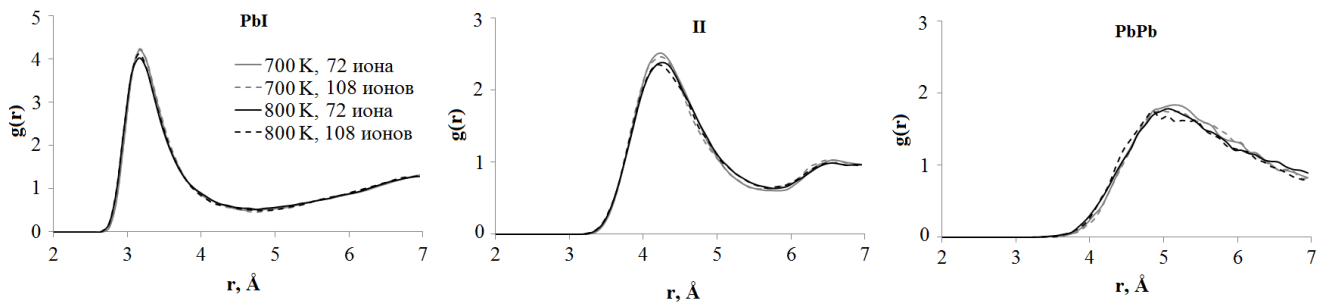


Рисунок 4.3 – Функции радиального распределения для системы  $\text{PbI}_2$ . Различные типы линий показывают данные при различных температурах и количествах атомов в ячейке

Видно, что функции распределения имеют вид затухающих осцилляций, типичный для топологически неупорядоченных сред. Окрестность первого максимума хорошо «прорисована», что позволяет ожидать правильное описание характеристик ближнего порядка.

Кроме того, рассчитанные радиальные функции слабо зависят как от размера молекулярно-динамического ансамбля, так и от температуры. Исключением являются распределения Pb-Pb для систем  $\text{Pb}_{36}\text{Cl}_{72}$  и  $\text{Pb}_{36}\text{Br}_{72}$ , первый пик которых имеет меньшее уширение при более низкой температуре. Для второй, более высокой температуры, в каждом случае пик становится более размытым в силу более интенсивного движения атомов.

На основе полученных парных функций были рассчитаны положения их первых пиков и координационные числа для всех пар атомов в моделируемых расплавах (Таблица 4.1). Поскольку радиальные функции для расплава определенного состава практически не зависят от температуры (по крайней мере, в исследуемом температурном интервале) и размера системы, параметры локальной структуры были рассчитаны для систем  $\text{Pb}_{24}\text{X}_{48}$  при наименьшей температуре: 800 К для  $\text{PbCl}_2$  и 700 К для  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$ . Для пары Pb-X наблюдается рост координационного радиуса и уменьшение координационного числа в галогенидном ряду  $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{PbBr}_2 \rightarrow \text{PbI}_2$ . Мы связываем такой результат с увеличивающимся размером электронной оболочки галогена. В целом, рассчитанные параметры близки к экспериментальным значениям, однако в отдельных случаях завышены, особенно число атомов брома вокруг свинца.

Таблица 4.1 – параметры локальной структуры

Расплав	Пара	$r$ , Å	$r$ эксп., Å	$n$	$n$ эксп.
	PbCl	2,9	2,92 [107]	8,3	8 [107]
			2,92 [108]		7,2 [108]
			3 [93]		5,9 [93]
PbCl <sub>2</sub>	ClCl	3,7	3,9 [107]	11	10 [107]
			3,69 [93]		6,1 [93]
	PbPb	4,8	4,85 [107]	13	8 [107]
			4,45 [93]		9 [93]
PbBr <sub>2</sub>	PbBr	3	3 [93]	7,7	4 [93]
	BrBr	3,9	3,64 [93]	11,1	6,8 [93]
	PbPb	4,9	4,42 [93]	12,8	8,8 [93]
PbI <sub>2</sub>	PbI	3,2		7	
	II	4,2		11,5	
	PbPb	5,1		11,5	

Также для систем  $Pb_{24}X_{48}$  были рассчитаны плотности колебательных состояний путем Фурье-преобразования временной корреляционной функции:

$$P(\omega) = m \int \langle \dot{r}(0) \dot{r}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (4.1)$$

Здесь  $\dot{r}$  – скорость частицы,  $m$  – масса. Такой спектр позволяет зарегистрировать всех колебания, существующие в системе, поскольку отображает частоты изменения скоростей, и является важной характеристикой динамики расплава. Для получения плотности колебательных состояний из рассчитанной молекулярно-динамической траектории использовали бесплатно распространяемую программу TRAVIS [121], предназначенную для анализа молекулярно-динамических траекторий.

С целью оценить количественную точность получаемых частот, были проведены молекулярно-динамические расчеты изолированных молекул  $PbX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) в том же приближении, что и основные расчеты расплавов. Время моделирования составило 50 пс, а объем ячейки – 1000 Å. Точность расчета частот для молекул может быть установлена путем сравнения полученных из

квантовой молекулярной динамики и экспериментально значений. Разумно будет распространить эту оценку и на расчеты непрерывной среды.

Рассчитанные колебательные частоты молекул  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$  вместе с соответствующими экспериментальными значениями приведены в таблице 4.2.

Колебания молекулы  $\text{PbCl}_2$ , полученные нами из молекулярной динамики, занижены относительно экспериментальных на 7-10%, в то время как частоты молекулы бромида с данными опыта согласуются очень хорошо. Можно предположить, что и рассчитанные частоты молекулы йодида также близки к реальным, поскольку для всех вычислений был использован в точности одинаковый подход.

Таблица 4.2 – молекулярные частоты

	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$		$\nu_2, \text{cm}^{-1}$		$\nu_3, \text{cm}^{-1}$	
	AIMD	эксп.	AIMD	эксп.	AIMD	эксп.
$\text{PbCl}_2$	292	318 [91] 314 [111]	90	100 [91] 99 [111]	278	300 [91]
$\text{PbBr}_2$	196	200 [111]	62	64 [111]	185	
$\text{PbI}_2$	152		49		144	

Теперь рассмотрим результаты расчета плотности колебательных состояний для расплавов  $\text{PbX}_2$  (рисунок 4.4), полученные для наименьшей моделируемой температуры (800 К для  $\text{PbCl}_2$  и 700 К для  $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$ ). Соответствующие спектры, рассчитанные при повышенной на 100 К температуре, показали незначительные отличия, заключающиеся в более размытой форме линии.



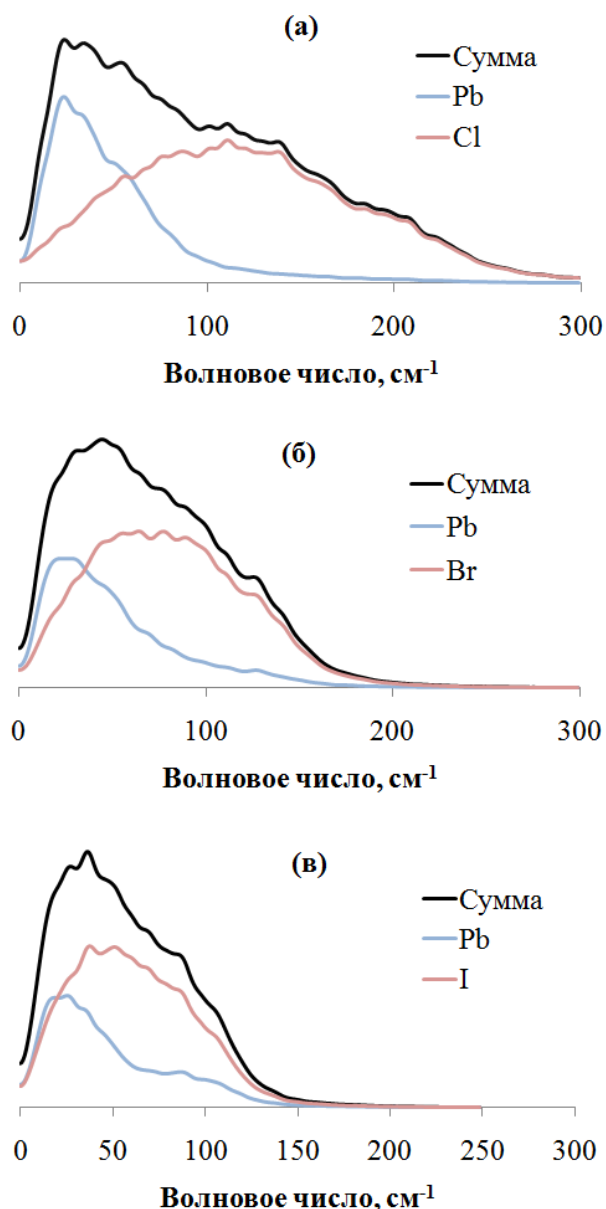


Рисунок 4.4 – Плотности колебательных состояний для расплавов: (а) –  $\text{PbCl}_2$ ,  
(б) –  $\text{PbBr}_2$ , (в) –  $\text{PbI}_2$

Спектры плотности колебательных состояний демонстрируют закономерную связь с массами движущихся частиц: в ряду  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  частоты уменьшаются. Видно, что спектры не имеют выраженных пиков и представляют собой плавное распределение интенсивности на широком частотном диапазоне, не проявляя выраженных колебательных полос, в том числе молекулярных (таблица 4.2). По нашему мнению, это свидетельствует об отсутствии устойчивых связей в процессе моделирования. Заметим, что аналогичный результат был получен в расчетной работе [112], где дихлорид свинца моделировался в рамках классической молекулярной динамики. Описанные особенности динамики

побуждают интерпретировать данные о координации скорее как среднее число атомов в окружении, нежели молекуло-подобный комплекс. Тем не менее, отметим несколько особенностей спектров. Во-первых, в спектре бромида присутствует скрытый пик частоты  $125 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку максимум есть и в спектре свинца, и в спектре галогена, мы относим эту частоту к колебаниям Pb-Br, имеющим, однако, короткое время жизни. Во-вторых, в случае йодида свинца, повышение интенсивности наблюдается в области  $80 \text{ см}^{-1}$  для обоих атомов. Мы также относим эту частоту к слабым коррелированным движениям свинца и галогена.

Дополнительной характеристикой динамики структуры могут служить транспортные свойства, а именно – коэффициенты самодиффузии. Они могут быть рассчитаны из формулы:

$$D = \frac{1}{6t} \left\langle |r(t) - r(0)|^2 \right\rangle \quad (4.2)$$

Здесь  $r(t)$  и  $r(0)$  – радиус-вектор атома в момент времени  $t$  и в начальный момент времени, соответственно. Усреднение проводится по всем атомам выбранного типа. Периодические граничные условия были учтены, и резкий скачок в  $r(t)$  при пересечении атомом границы ячейки отсутствует. Были рассчитаны коэффициенты самодиффузии атомов галогена; результаты расчета приведены в таблице 4.3. Как и раньше, анализ траекторий выполняется начиная с 5 пс физического времени моделирования.

Коэффициенты самодиффузии разнятся для систем с различным количеством атомов в элементарной ячейке. Разумно ожидать, что наибольший размер системы дает более точные результаты в контексте вычисления транспортных свойств, поэтому здесь будет сделан акцент на данных, полученных для системы из 108 атомов в ячейке. Наши расчетные результаты близки к известным экспериментальным. Например, в работе [122] получено значение коэффициента самодиффузии хлора  $(1.92 \pm 0.07) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  в расплаве  $\text{PbCl}_2$  при 806 К. Работа [123] дает значение  $D_{\text{Cl}} = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  при 800 К. В случае расплава бромида свинца, имеются данные [124] о коэффициенте самодиффузии

брома  $D_{Br} = (1.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $D_{Br} = (1.8 \pm 1.0) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  при 700 К и 800 К соответственно. Литературных данных о коэффициенте самодиффузии йода в расплаве  $PbI_2$  не обнаружено. В целом, близкие к экспериментальным значения рассчитанных коэффициентов являются позитивным результатом, подтверждающим принципиальную возможность оценки транспортных свойств методом квантовой молекулярной динамики. Необходимо заметить, что более точные оценки транспортных свойств требуют существенного увеличения размера молекулярно-динамического ансамбля и времени моделирования.

Таблица 4.3 – коэффициенты самодиффузии атомов галогена

Галоген	T, К	Система	$D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Система	$D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$
Cl	800	$Pb_{24}Cl_{48}$	0,93	$Pb_{36}Cl_{72}$	<b>1,41</b>
	900		2,72		<b>2,22</b>
Br	700	$Pb_{24}Br_{48}$	0,68	$Pb_{36}Br_{72}$	<b>0,39</b>
	800		1,32		<b>1,38</b>
I	700	$Pb_{24}I_{48}$	0,44	$Pb_{36}I_{72}$	<b>0,60</b>
	800		0,70		<b>1,00</b>

Количественное согласие расчетных коэффициентов самодиффузии с экспериментальными сведениями дополнительно подтверждает сделанные по результатам моделирования выводы о структуре и динамике расплавленных галогенидов свинца. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод об отсутствии устойчивых связей в системах. Необходимо рассматривать структуру этих расплавов не в терминах комплексов, существование которых не подтвердилось в данном случае, а через средние по времени, статистические значения.

Следующим шагом исследований, ввиду упомянутых технологических приложений, является обобщение подхода на расплавы галогенида свинца с добавкой оксида свинца. Выглядит привлекательной идея использовать не экспериментальную плотность, а рассчитывать ее предварительно, в рамках того же подхода квантовой молекулярной динамики. Также интерес представляет описание локальной координации кислорода и его подвижности.

### 4.3. Неэмпирические молекулярно-динамические расчеты строения оксидно-галогенидных расплавов, содержащих свинец $Pb_3O_2X_2$ ( $X = Cl, Br, I$ )

Как было показано в предыдущем разделе, межатомные расстояния в расплавах галогенидов свинца в целом отвечают кулоновскому упорядочению. Так, в силу кулоновского отталкивания,  $r_{PbPb} = 4.8 \text{ \AA}$  в хлоридном расплаве существенно превосходит  $r_{ClCl} = 3.7 \text{ \AA}$ . Кроме того, устойчивых атомных ассоциаций и тем более комплексных группировок обнаружено не было. Теперь рассмотрим случай, когда в расплав добавлен оксид свинца в концентрации, соответствующей устойчивому соединению в твердой фазе, оксихлориду свинца (мендипиту)  $Pb_3O_2Cl_2$ . При такой, относительно большой, концентрации оксида можно ожидать более выраженного эффекта связывания атомов, например в виде структур локального окружения кислорода. Поэтому, представляет интерес рассматривать функции парного распределения типа  $g_{OPb}(r)$  и  $g_{OCl}(r)$ .

Помимо чисто научного интереса к структуре и свойствам подобных расплавов, настоящее исследование также имеет практическую значимость ввиду особенностей процессов переработки свинцового лома. Было показано [125, 126], что солевой расплав может служить средой для очистки сырьевого свинца. Однако, неизбежным негативным аспектом такого процесса является присутствие в расплаве оксида свинца, что отрицательно влияет на свойства расплава: понижается электропроводность, увеличивается вязкость и плотность. Это, в свою очередь, влияет на качество продукта. Известно, что оксид свинца химически взаимодействует с хлоридным расплавом, образуя оксихлориды [127]. Термодинамические расчеты энтальпии смешения в расплавленной системе  $PbCl_2$ - $PbO$  показывают [128] существенные отрицательные отклонения от идеальных значений, что интерпретируется как свидетельство сильного взаимодействия между группами ионов в растворе и формирования оксихлоридных комплексных группировок типа  $(Pb_pO_qCl_r)^{(2p-2q-2r)+}$ . На основе данных о фазовых равновесиях в хлоридно-оксидном расплаве было высказано предположение [129], что оксихлоридные группировки  $Pb_2OCl^+$ ,  $Pb_2O^+$  and  $PbCl_2O^{2-}$ , присутствующие в расплаве, соответствуют соединениям  $Pb_5Cl_2O_2$ ,

$\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$  and  $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Прямые спектроскопические исследования [130, 131] подтвердили химический механизм растворения оксида свинца в хлоридном расплаве, включая формирование группировок типа  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}^+$ .

Было выполнено квантово-химическое молекулярно-динамическое моделирование расплава состава  $\text{PbCl}_2 + 2\text{PbO}$ , который соответствует оксихлориду свинца  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Кроме того, с целью определить влияние типа галогена на свойства оксигалогенидного расплава, также были промоделированы расплавы  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$ . Для каждого расплава моделирование осуществлялось в два этапа в кубической ячейке с наложенными периодическими граничными условиями. На первом этапе выполнялось моделирование при постоянном давлении для определения равновесных плотностей расплавов при заданной температуре. Второй, основной этап, состоял из моделирования при постоянном объеме; молекулярно-динамические траектории второго этапа использовались для анализа структуры и свойств расплавов. Описание расплавов выполняли в рамках того же подхода, что и для галогенидов свинца.

Поскольку в литературе отсутствуют справочные данные о плотности расплавленных оксигалогенидов свинца, необходимо провести предварительные расчеты равновесной плотности, причем в рамках того же приближения, в котором будут осуществляться основные молекулярно-динамические расчеты. Помимо насущной необходимости, расчет плотности делает нашу методологию более надежной и полной. Для расчета плотностей расплавов, квантовая молекулярная динамика была выполнена со следующими параметрами: давление 1 бар, температура – 973 К, шаг по времени – 5 фс, время моделирования – 50 пс. Температура регулировалась термостатом Нозье [34] с временной константой 1500 фс. В процессе моделирования размер ячейки мог свободно меняться, приходя к своему оптимальному значению. В качестве стартового распределения атомов в пространстве были взяты близко расположенные фрагменты кристаллических структур соответствующих оксигалогенидов свинца. Неоптимальность (по энергии) взаимного расположения ионов приводила к большим отталкивательным силам между атомами, которые, в свою очередь,

позволяли кристаллическим фрагментам самопроизвольно расплавиться с существенным повышением температуры и объема ячейки. Относительно большая временная константа термостата обеспечивала плавную релаксацию возросшей при плавлении температуры до целевой 973 К. Распределения атомов в ячейках в конце моделирования при постоянном давлении были затем использованы как стартовые в последующих расчетах при постоянном объеме.

На рисунке 4.5 показана временная эволюция молекулярно-динамической ячейки с оксихлоридом свинца в процессе моделирования. На рисунке 4.5а представлено начальное распределение атомов; можно заметить фрагменты кристаллической решетки. Ее большая дефектность приводит к разрушению упорядоченных структур, сопровождающемуся уменьшением плотности (4.5б). После некоторого времени, система приходит к температуре 973 К, оптимизируя свою плотность объем и распределение атомов в пространстве (4.5в).

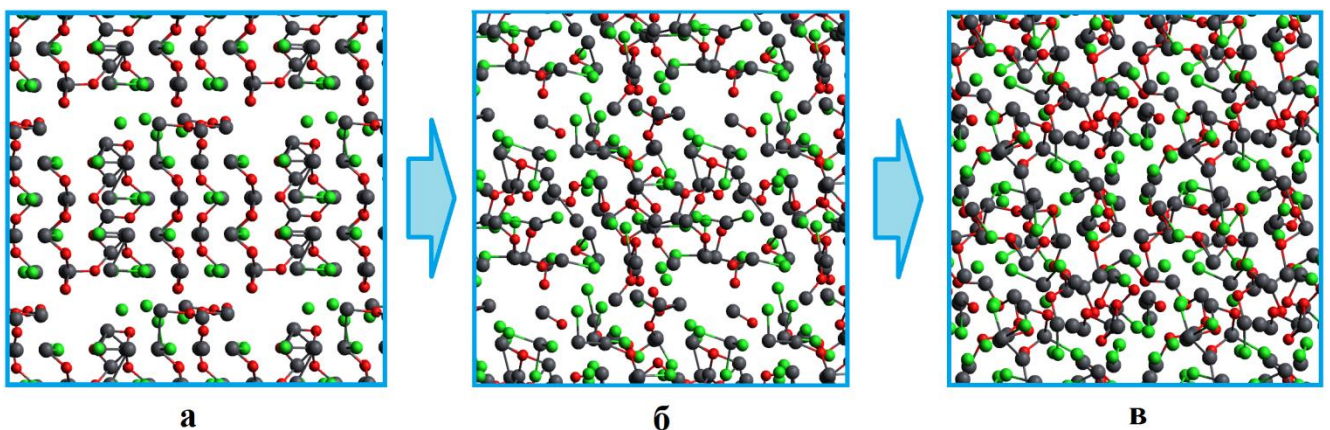


Рисунок 4.5 – Моделирование при постоянном давлении. (а) – стартовое распределение атомов, (б) – плавление системы с уменьшением плотности, (в) – распределение частиц при равновесной плотности

На рисунке 4.6 показана зависимость длины ячейки  $a$  от времени  $t$  для всех расплавов. Видно, что размеры ячеек перестают существенно изменяться уже после 10 пс от начала моделирования.

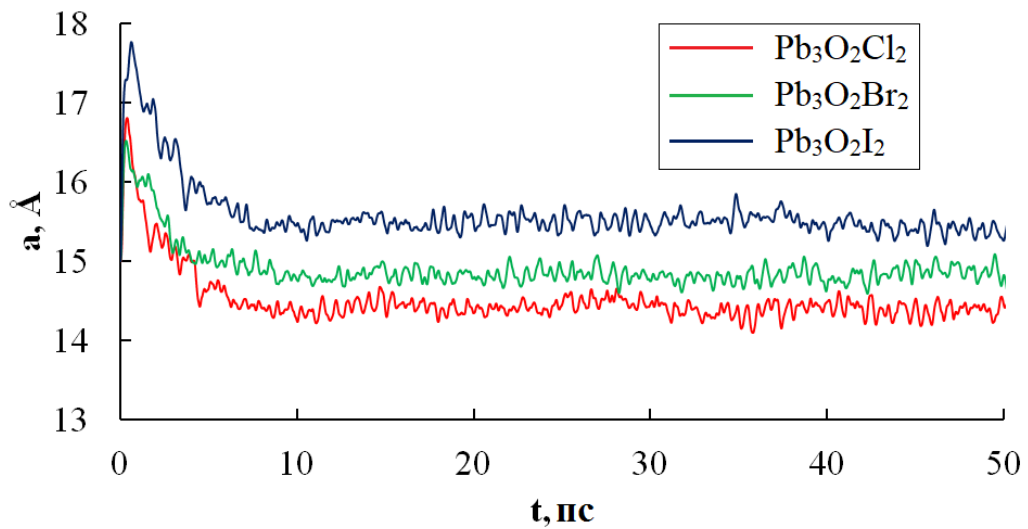


Рисунок 4.6 – Зависимость размеров молекулярно-динамических ячеек от времени

Равновесные длины ячеек были определены как средние за последующие 40 пс моделирования. Плотности расплавленных  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$  при 973 К составили 6.45, 6.63 и 6.50 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Заметим, что плотность оксихлорида лишь немного меньше плотности оксидбромида и оксийодида. Это существенно отличается от случая чистых галогенидов свинца (плотность  $\text{PbCl}_2$  на 11% ниже плотности  $\text{PbI}_2$  [117]) и свидетельствует о ключевой роли кислорода в формировании структур расплавов  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$  melt structures (X = Cl, Br, I).

На втором этапе расчеты выполнялись при постоянном, предварительно определенном объеме ячейки и температуре 973 К. Время моделирования составляло 65 пс с шагом 5 фс. Временная константа термостата равнялась 100 фс.

Как было показано [116] для галогенидов свинца, увеличение размера моделируемой системы от 72 до 108 частиц практически не влияет на результаты расчетов структуры расплава, а значит, 72 являлось достаточным количеством атомов для целей исследования. Поскольку при исследовании оксигалогенидов свинца был использован тот же подход и уровень приближения, но расплав теперь содержит три сорта частиц, разумно увеличить размер системы на треть. Таким образом, для моделирования расплавов  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$  был выбран ансамбль размером в 112 частиц (16 формульных единиц).

Полученные в результате моделирования функции радиального распределения для всех пар атомов в расплавах представлены на рисунке 4.7, а параметры локальной структуры приведены в таблице 4.4. Видно, что в ряду  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$  координационные радиусы PbPb, PbO и OO практически не изменяются, в то время как для пар PbX, XX и XO межатомные расстояния возрастают с ростом радиуса галогена. Отметим наименьшее межатомное расстояние свинец-кислород и соответствующий ему узкий пик функции радиального распределения  $g_{\text{PbO}}(r)$  (рисунок 5.7 d).



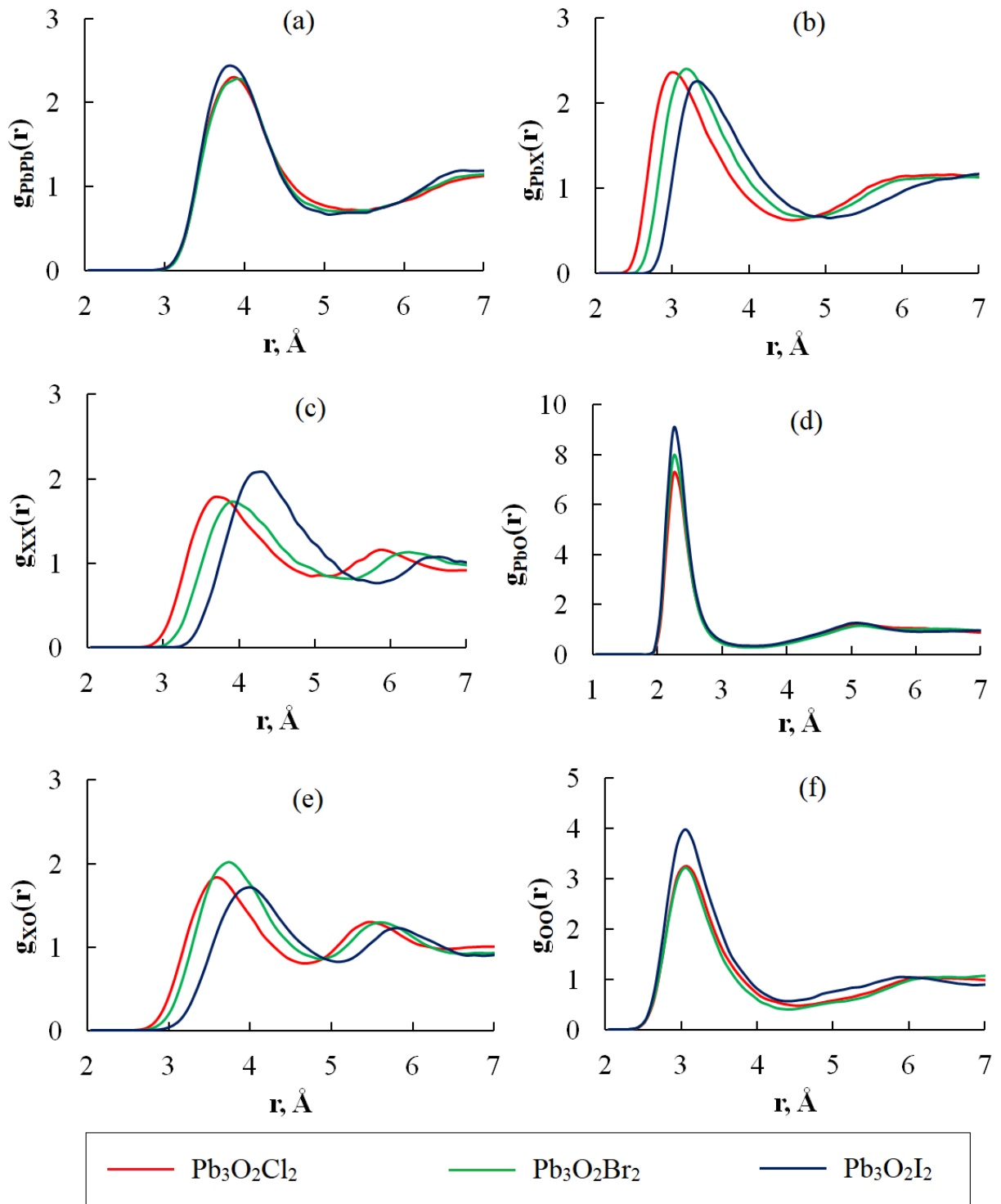


Рисунок 4.7 – функции радиального распределения, рассчитанные для моделируемых оксигалогенидных расплавов: (a) –  $g_{PbPb}(r)$ , (b) –  $g_{PbX}(r)$ , (c) –  $g_{XX}(r)$ , (d) –  $g_{PbO}(r)$ , (e) –  $g_{XO}(r)$ , (f) –  $g_{OO}(r)$ .

Структуры ближайшего окружения кислорода, пожалуй, наиболее интересны при изучении структуры этих расплавов. Типичная длина связи в наблюдающихся Pb-O ассоциатах, 2.3 Å, почти постоянна. Кроме того,

относительно небольшая величина среднего ближайшего расстояния между атомами кислорода может быть объяснена, если предположить зацепления и переплетения упомянутых ассоциатов. На этом фоне, расстояние Pb-X заметно больше: 3–3.3 Å в ряду оксигалогенидов, а среднее расстояние O-X составляет до 4 Å. По нашему мнению, описанные особенности довольно естественны для более сложного зарядового упорядочения в системах, содержащих одно- и двухзарядные ионы, в том числе анион кислорода.

Таблица 4.4 – параметры локальной структуры

Расплав	PbPb		PbX		XX	
	r, Å	n	r, Å	n	r, Å	n
Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.9	10.7	3.0	4.4	3.7	5.5
Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	3.9	8.8	3.2	4.7	3.9	6.0
Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	3.8	7.2	3.3	4.7	4.3	7.0
	PbO		XO		OO	
	r, Å	n	r, Å	n	r, Å	n
Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.3	2.5	3.6	4.4	3.1	4.4
Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2.3	2.5	3.7	4.9	3.1	3.6
Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2.3	2.6	4.0	4.2	3.1	4.1

Поскольку именно кислород является причиной сильного связывания локальной структуры, рассмотрим его окружение более подробно. По информации из таблицы 4.4 видно, что ближайшее окружение кислорода составляют атомы свинца. В количественном выражении, координационное число пары O-Pb близко к 4 для оксихлорида и чуть меньше (3.8) для оксибромида и оксийодида. Наши предположения о существовании свинцово-кислородных структур согласуются с данными, полученными методом комбинационного рассеяния света [130, 131].

Попробуем определить пространственную организацию PbO-ассоциатов. На рисунке 4.8 (а) показана группа близко расположенных атомов из объема расплава Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Видно, что чередующиеся атомы кислорода и свинца собираются в супрамолекулярную структуру. Последняя может быть представлена как тетраэдры Pb<sub>4</sub> с общими ребрами, окружающие атомы кислорода (оксоцентрированные тетраэдры).

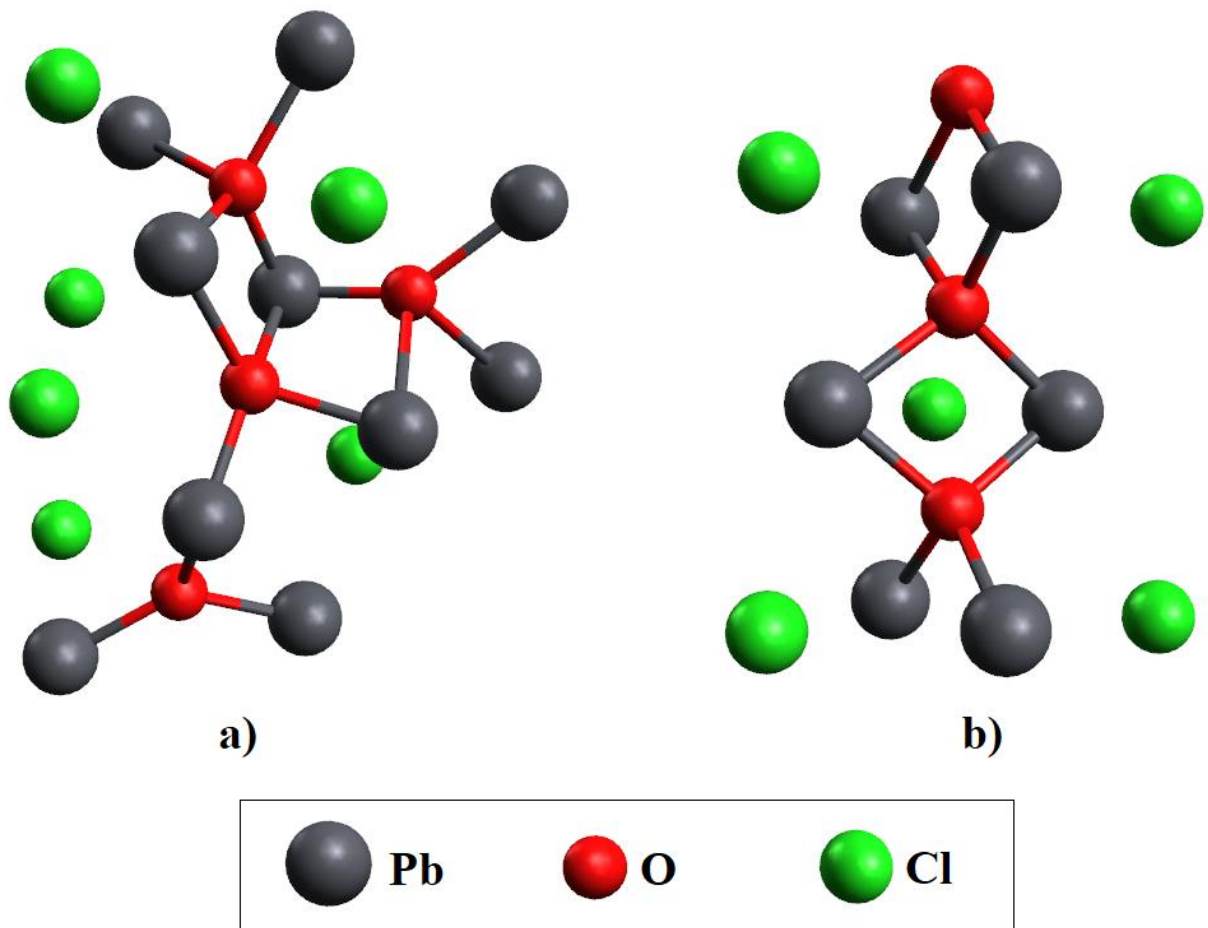


Рисунок 4.8 – К интерпретации структуры PbO-ассоциатов. (a) – структурная группировка, изъятая из оксихлоридного расплава. (b) – фрагмент кристалла  $Pb_3O_2Cl_2$

Заметим, что такая интерпретация локальной структуры является скорее иллюстративной. Сравнив результаты наших расчетов со структурой кристаллического оксихлорида  $Pb_3O_2Cl_2$  (минерал мандипит), фрагменты которой плавилась в моделировании при определении плотности, можно заметить, что в ней кислород также окружен четырьмя атомами свинца (рисунок 4.8 (b)).

Обратим внимание на факт существенного повышения и температуры, и объема молекулярно-динамической ячейки при моделировании с постоянным давлением. Из этого следует, что обнаруженные в расплаве ассоциаты не являются остаточными фрагментами кристаллографической структуры, а являются естественными энергетически выгодными образованиями.

Интересно, что расстояние между атомами свинца в оксигалогенидных расплавах, 3.8-3.9 Å, существенно меньше, чем в галогенидных (4.8-5.1 Å, как

было показано в предыдущем разделе) и сопоставимо с расстоянием между моновалентными галогенами. Это свидетельствует о том, что кулоновское отталкивание между двухвалентными ионами скомпенсировано локальными силами притяжения, ответственными за формирование PbO-ассоциатов и изломами углов Pb-O-Pb.

Дополнительно, кроме изучения локальной структуры расплавов, была исследована также и динамика частиц. Динамические свойства описывали через расчет энергетического спектра и коэффициентов самодиффузии, которые вычисляли по формулам (4.1) и (4.2) соответственно.

Плотности колебательных состояний для расплавов  $Pb_3O_2Cl_2$ ,  $Pb_3O_2Br_2$  и  $Pb_3O_2I_2$  приведены на рисунке 4.9. Форма линии спектра свинца может быть рассмотрена как комбинация основного низкочастотного пика  $\nu_1$  и менее интенсивного пика  $\nu_2$ , лежащего в области более высоких частот (на правом плече низкочастотного пика). Первый пик слабо изменяет свою частоту с  $42 \text{ см}^{-1}$  до  $31 \text{ см}^{-1}$  в серии оксигалогенидов от  $Pb_3O_2Cl_2$  до  $Pb_3O_2I_2$ , в то время как частота второго пика уменьшается со  $103 \text{ см}^{-1}$  до  $76 \text{ см}^{-1}$ . Хотя точная интерпретация этих полос сложно выполнима, мы предлагаем ее возможный вариант. Поскольку частота  $\nu_1$  практически неизменна в исследуемых расплавах, мы можем отнести этот вклад к движениям, обусловленным топологией пространственного распределения атомов (топологический беспорядок, общий для жидкостей) и к нехимическому «сталкивательному» взаимодействию с окружением (в отсутствие химического связывания). Учитывая увеличение массы галогена в ряду  $Pb_3O_2Cl_2 \rightarrow Pb_3O_2Br_2 \rightarrow Pb_3O_2I_2$ , пик  $\nu_2$  можно отнести к проявлению химической связи между свинцом и галогеном. Частоты кислорода лежат в широком интервале от  $150$  до  $500 \text{ см}^{-1}$ . Спектроскопия комбинационного рассеяния света показывает [131], что частоты свинцово-кислородных группировок в расплаве PbO-PbCl<sub>2</sub>-CsCl составляют  $257$ ,  $318$  и  $415 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, наши результаты вполне согласуются с экспериментальными данными.

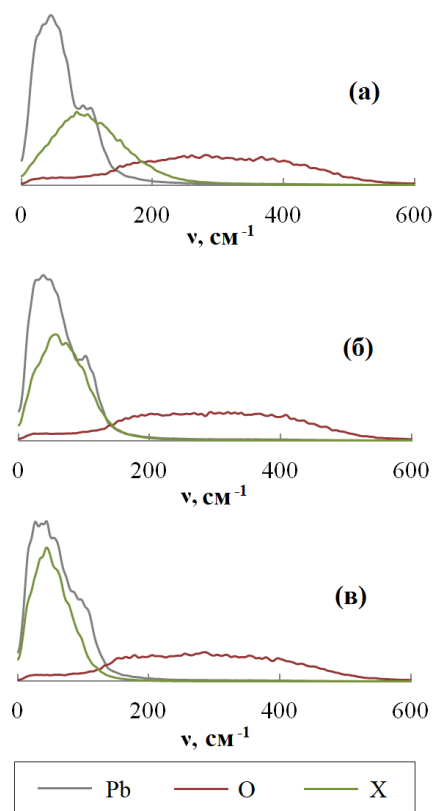


Рисунок 4.9 – Плотности колебательных состояний, рассчитанные для расплавов  
(а) –  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ; (б) –  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$ ; (в) –  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$

Расчеты колебательных спектров кристаллических  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) показали [132], что наиболее интенсивные колебания O-Pb-O лежат в диапазоне 400-470  $\text{cm}^{-1}$ . Существенный вклад в спектры кристаллов оксихлорида и оксидбромида также вносят колебания O-Pb-O в области 270  $\text{cm}^{-1}$ . Хотя рассчитанные плотности колебательных состояний не имеют выраженных пиков, получено качественное согласие с частотными интервалами кристаллов. Частоты галогена закономерно убывают с ростом его массы: для Cl, Br и I пики на спектрах лежат при 98, 66 и 48  $\text{cm}^{-1}$ .

Коэффициенты самодиффузии, рассчитанные для всех атомов в моделируемых оксигалогенидных расплавах, представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Коэффициенты самодиффузии

Расплав	$D \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$		
	Pb	O	X
$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$	0.27	0.24	1.23
$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$	0.58	0.60	1.18
$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$	0.56	0.35	0.89

Коэффициенты самодиффузии галогенов,  $D_x$ , ожидаемо убывают в ряду галогенов  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  от  $1.23 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  до  $0.89 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Коэффициенты самодиффузии свинца и кислорода в оксихлоридном расплаве примерно в пять раз меньше, чем у хлора. Кроме того, абсолютные значения  $D_{\text{Pb}}$  и  $D_{\text{O}}$  ( $0.27 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $0.24 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ) довольно близки. Это косвенно подтверждает сделанное выше предположение о формировании свинцово-кислородных ассоциатов в расплаве. В случае расплава оксидбромида,  $D_{\text{Pb}}$  и  $D_{\text{O}}$  также имеют близкие значения. Однако, их величины примерно вдвое больше полученных в оксихлоридном расплаве. Наконец, в расплаве оксидиода низкая подвижность кислорода сопоставима со случаем оксихлорида, в то время как коэффициент самодиффузии свинца на 60% больше и составляет  $0.56 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Можно предположить, что свинцово-кислородные ассоциаты имеют меньшую устойчивость в расплаве  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$ .

Заметим также, что значение  $D_{\text{Cl}} = 1.23 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  в расплавленном  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  при температуре 973 К почти в два раза меньше, чем полученное ранее  $D_{\text{Cl}} = 2.22 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  для расплавленного  $\text{PbCl}_2$  при более низкой температуре 900 К.

Результаты расчетов коэффициентов самодиффузии позволяют предположить, что расплав  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$  может иметь меньшую вязкость и лучшую электропроводность по сравнению с  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  при той же температуре.

Таким образом, проведенное двухэтапное квантово-механическое молекулярно-динамическое моделирование расплавленных оксигалогенидов свинца показало присутствие в структуре этих расплавов ассоциированных цепочек  $\dots\text{-Pb-O-}\dots$ . По-видимому, в случае оксидиода устойчивость таких ассоциатов снижается. Эта картина качественно отличается от случая чистых

галогенидов свинца, для которых расплавы были подобны ионным жидкостям без выраженных долгоживущих связей.

Несмотря на умеренный размер молекулярно-динамической ячейки, применяемая методология позволила провести многофакторный анализ локальной структуры сложных расплавов, содержащих три сорта частиц, включая двухвалентные ионы свинца и кислорода.

#### **4.4. Особенности строения расплавов редкоземельных элементов: $GdCl_3$ , $GdCl_3 + Gd_2O_3$ , $GdCl_3 + Gd_2O_3 + KCl$**

Редкоземельные элементы широко используются в различных отраслях промышленности и, в том числе поэтому, привлекают внимание исследователей [133, 134]. Основным процессом для получения гадолиния является металлотермия, в рамках которой гадолиний выделяют из расплавленных  $GdCl_3$  и  $GdF_3$  с использованием кальция [133]. Однако, в настоящее время разрабатывается еще один подход, в котором металл получают восстановлением из оксида в солевом расплаве прямым электрохимическим процессом [135-139]. Этот подход активно разрабатывался для получения ряда металлов, включая Gd, Tb, Dy, Er и Ce [140-142]. При такой переработке так или иначе приходится или использовать свойство растворимости оксида редкоземельного металла в галогенидном расплаве с участием его соли или исследовать вопросы о взаимодействии компонентов электролита с кислородом воздуха при высоких температурах. В обоих случаях возникают вопросы о физико-химических свойствах указанных солевых композиций, и, не в последнюю очередь, о форме существования и движения кислорода в объеме расплава.

Строение расплавов галогенидов редкоземельных металлов и их смесей с галогенидами щелочных металлов детально исследованы в работах [143-149]. Согласно этим исследованиям, особенности организации структуры расплавленных систем типа  $LnX_3 - MX$  (M – щелочной металл, X - галоген) во многом определяются концентрацией  $LnX_3$ . Так, при концентрации менее 0.25 мольных % в структуре преобладают ионные группы типа  $LnX_6^{3-}$ . С повышением

содержания галогенида редкоземельного металла эти группы соединяются через общие ионы галогена, формируя более крупные структуры. Представленные в литературе для таких расплавов данные о составе, строении и устойчивости ионных группировок, содержащих кислород, немногочисленны.

Методом рамановской спектроскопии исследованы оксидно-фторидные системы  $\text{NdF}_3\text{--LiF--Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{NdF}_3\text{--KF--Nd}_2\text{O}_3$  [150]. Авторы сделали заключение, что в расплавах эвтектического состава, содержащих фторид неодима и фторид лития или калия, при растворении  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  могут образоваться комплексные ионы  $\text{NdOF}_x^{(x-1)-}$  и  $\text{Nd}_2\text{OF}_{x+3}^{(x-1)-}$ . При этом наиболее вероятными называются ионы состава  $\text{NdOF}_4^{3-}$ ,  $\text{NdOF}_5^{4-}$ ,  $\text{Nd}_2\text{OF}_{10}^{6-}$  и  $\text{Nd}_2\text{OF}_8^{4-}$ . На наш взгляд, предположение о существовании столь крупных комплексов в расплавах редкоземельных металлов требует уточнения и подтверждения в рамках других методов.

В работе [151] приведены сведения о составе возможных структурных группировок ( $\text{Nd}_n\text{OCl}_{3n+2}^{4-}$ ,  $n > 2$ ), образующихся в системе  $\text{NdCl}_3 - \text{NdOCl}$ , заключение о существовании которых сделано на основании зарегистрированных рамановских спектров этой системы. Следует особо отметить, что представленные в этих публикациях спектры гомогенных оксидно-фторидных или оксидно-хлоридных расплавов имеют слабую интенсивность, мало отличаются от спектров расплавов соответствующих фторидных или хлоридных систем, не отмечено появление новых полос, которые можно было бы отнести к колебаниям связи Nd-O. Поэтому вывод авторов об образовании группировок указанного состава можно рассматривать только в качестве предположения.

Для моделирования расплавов галогенидов РЗМ использовали классическую молекулярную динамику [152-154]. Мадден и Окамото [153] провели моделирование расплава  $\text{LaCl}_3$  с использованием модели жесткого иона и модели поляризуемого иона. Результаты моделирования показали, что ион  $\text{La}^{3+}$  окружен в основном 7 либо 8 ионами хлора. В этой же работе было получено экспериментальное значение соответствующего координационного радиуса 2.85 Å. В работе [154] с использованием кулоновского и Леннард-Джонсовского потенциалов осуществлялось моделирование расплавов  $\text{GdCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3\text{--KCl}$ . Было



показано, что в расплаве хлорида гадолиния существует сильная связанность локальной структуры, а именно наблюдаются фрагменты цепочно-подобных молекул. Расстояния между ближайшими атомами Gd в обеих системах составляют чуть менее 5 Å, при этом соответствующий первый максимум функции парного распределения  $g_{\text{GdGd}}(r)$  не имеет особенностей и может быть описан единственной гауссовой линией. Было обнаружено, что добавка KCl в хлорид гадолиния ослабляет дальний порядок и повышает транспортные характеристики атомов гадолиния.

Компьютерное моделирование локальной структуры и динамики ионов оксидно-галогенидных расплавов, содержащих ионы РЗМ, не проводилось. Использование квантово-химических молекулярно-динамических расчетов позволит пролить свет на строение сложных оксидно-хлоридных расплавов, содержащих гадолиний.

В рамках настоящей работы было выполнено молекулярно-динамическое моделирование расплавленных систем состава  $24 \cdot \text{GdCl}_3$ ,  $24 \cdot \text{GdCl}_3 + 2 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $28 \cdot \text{GdCl}_3 + 12 \cdot \text{KCl} + 4 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$  [155]. Для краткости эти системы будут в дальнейшем обозначаться как G, GO, GKO соответственно. На ячейку были наложены периодические граничные условия. Моделирование проводилось при постоянных количестве вещества, объеме и температуре 1073 К для G, GO и 1000 К для GKO. Плотность при этом была определена эмпирически с использованием данных [117, 156] и составляла 3.43, 3.75 и 4.45 г/см<sup>3</sup> соответственно.

В целом, методология квантовой молекулярной динамики при моделировании расплавов, содержащих гадолиний, аналогична использовавшейся при молекулярно-динамических расчетах галогенидов свинца.

Температура регулировалась с помощью термостата Нозье с временной константой 500 фс. Для каждой системы моделирование проводилось в течение  $9 \cdot 10^3$  итераций молекулярной динамики. Машинное время, требуемое для вычислений, быстро растет с увеличением размера системы. Поэтому время моделирования систем, содержащих калий, составляло  $1.2 \cdot 10^3$  итераций.

Временной шаг был выбран 10 фс для системы GC. Для обеспечения плавности при движении более легкого кислорода был выбран шаг 5 фс для GO и GKO.

Было обнаружено, что энергия систем приходит к своему среднему значению через 500-800 шагов МД после начала моделирования. Учитывая это, весь последующий анализ проводился для молекулярно-динамических траекторий после  $10^3$  итераций.

Полученные парные функции распределения для расплавов G и GO представлены на рисунках 4.10 и 4.11 соответственно.

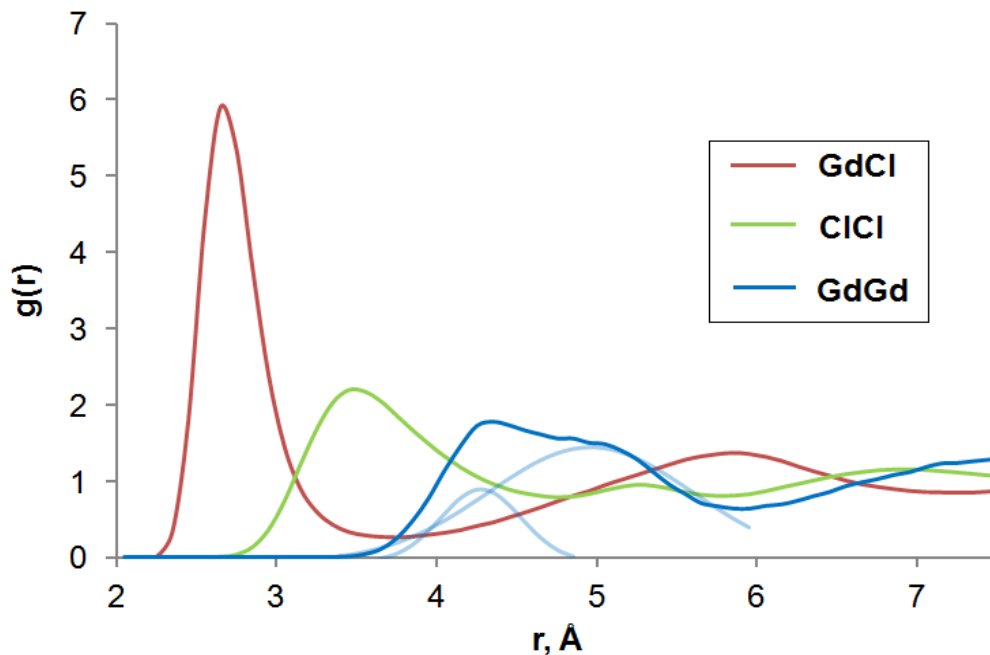


Рисунок 4.10 – функции радиального распределения для расплава хлорида гадолиния

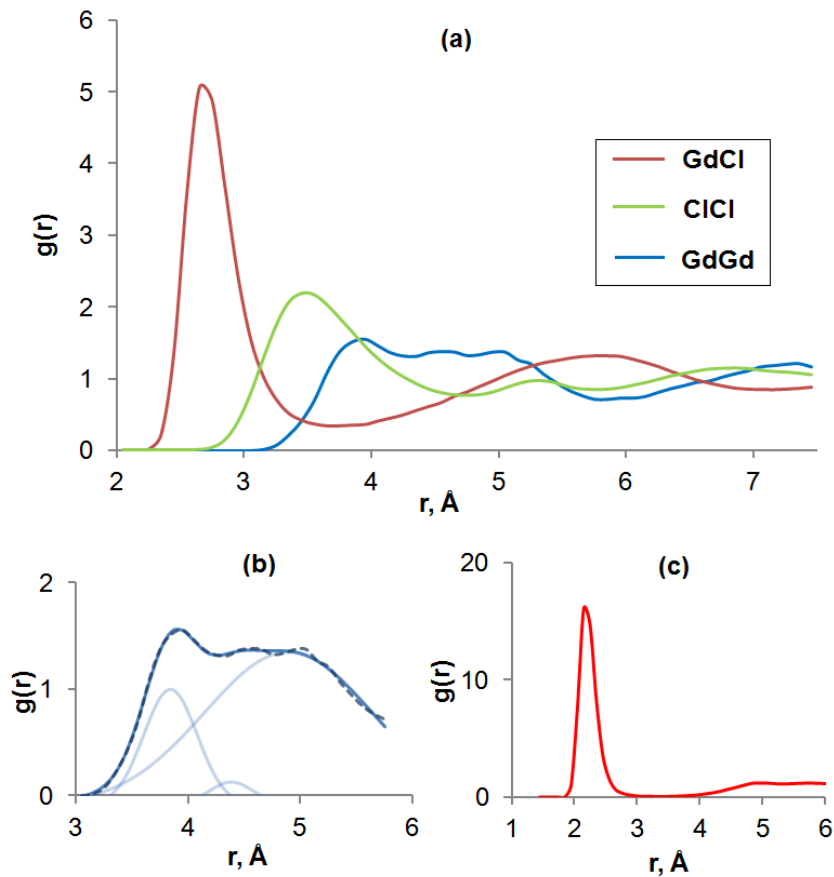


Рисунок 4.11 – функции радиального распределения для расплава хлорида гадолиния с добавкой оксида гадолиния.

(a) Функции  $g_{\text{GdCl}}(r)$ ,  $g_{\text{ClCl}}(r)$  и  $g_{\text{GdGd}}(r)$ .

(b) Разложение функции  $g_{\text{GdCl}}(r)$  на два вклада

(c) Функция  $g_{\text{OGd}}(r)$

В первой системе первый пик распределения Gd-Gd оказался составным. Он может быть разделен на два гауссовых пика (показаны на рисунке бледным цветом). Положения пиков 4.3 и 5  $\text{\AA}$  мы интерпретируем как отдельные координационные радиусы. Кроме того, были вычислены соответствующие числа окружения, составившие 0.9 и 5.1. Таким образом, сложный пик образован в основном пятью атомами гадолиния, расположенными на дистанции 5 ангстрем, при этом еще один атом гадолиния, локализованный на более близкой дистанции, дает выраженный максимум на левом плече основного пика. Более подробный анализ структуры позволяет заключить, между атомами гадолиния, расположенными на расстоянии 5  $\text{\AA}$  друг от друга находится атом хлора таким образом, что угол Gd-Cl-Gd меньше  $180^\circ$  и составляет величину порядка  $136^\circ$ . В

случае, когда расстояние между атомами гадолиния равно 4.3 Å, атомов хлора между ионами гадолиния не наблюдалось.

Наши данные по межатомному расстоянию 5 Å для пары Gd-Gd согласуются с результатами работы [154]. Результаты расчетов межатомных расстояний и координационных чисел приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – параметры локальной структуры

Pair	G		GO		GKO	
	r, Å	n	r, Å	n	r, Å	n
Gd-Cl	2.7	6.6	2.7	6.1	2.7	7.0
Cl-Cl	3.5	10.7	3.5	10.3	3.3	9.8
Gd-Gd	4.3	0.9	3.8	0.9	3.8	2.6
	5.0	5.1	4.9	5.6	4.6	0.5
					5.3	5.0
O-Gd	-	-	2.2	3.0	2.2	3.2

Расстояние между атомами Gd и Cl составляет в среднем 2.7 Å, а координационное число этой пары в системе G равно 6.6, что согласуется как с результатами расчетов других авторов [154], так и с результатами, полученными методом EXAFS для расплава  $\text{GdCl}_3$  ( $r = 2.74 \pm 0.2$  Å,  $n = 6.5 \pm 0.3$ ) [149]. По результатам моделирования в структуре расплава можно выделить основную структурную группировку - сильно искаженный октаэдр  $[\text{GdCl}_6]$  (рис. 4.12).

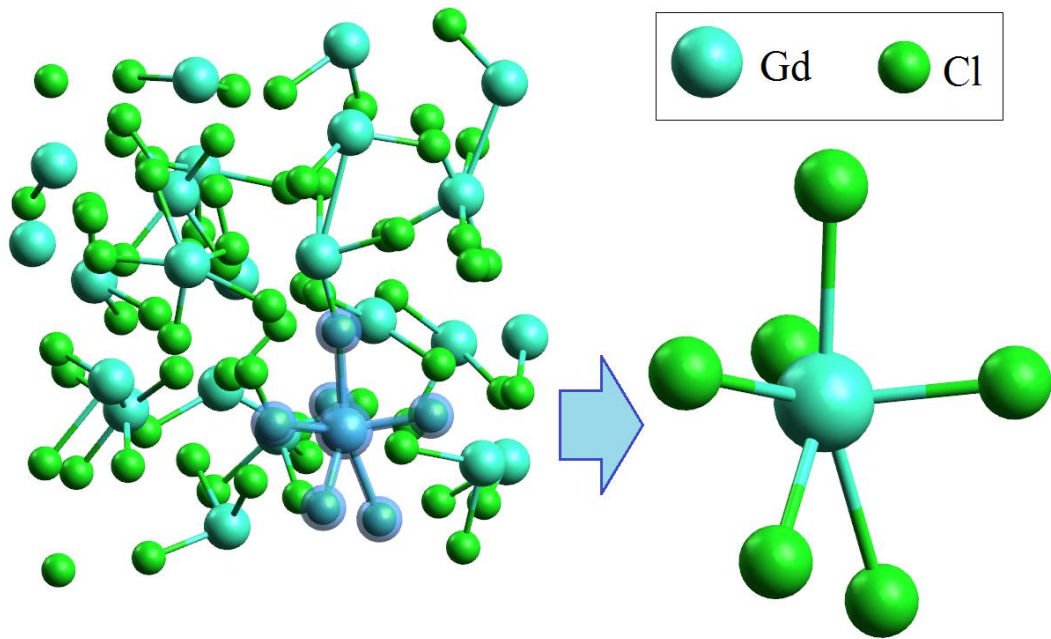


Рисунок 4.12 – Пример 6-координированного гадолиния в расплаве  $\text{GdCl}_3$ .

Атомы хлора объединяют искаженные октаэдры в слабосвязанную сетчатую структуру, характерную для строения расплавов хлоридов редкоземельных металлов [143-149].

Форма линии  $g_{\text{GdGd}}(r)$  усложняется еще больше в присутствии кислорода (система GO): присутствуют три локальных максимума, расположенных на дистанциях 3.8, 4.4 и 4.9 ангстрем. Как и в случае хлорида гадолиния, был проведен дополнительный анализ структуры для отнесения этих пиков. Было обнаружено, что в случае 3.8 Å атомы гадолиния связаны через посредство атома кислорода, в то время как дистанция 4.9 Å, как и в предыдущем случае, обусловлена наличием хлора между атомами гадолиния. Также были рассчитаны и числа окружения для каждого вклада, через описание формы линии суммой трех гауссовых пиков. По результатам подгонки пик с максимумом в 4.4 Å, отвечающий двух гадолиниям при отсутствии разделяющих их атомов, дает малый вклад порядка 0.1 в число окружения, так что он не указывается в результатах. В результате моделирования можно сделать вывод, что кислород встраивается в вакантные области между атомами гадолиния, дополнительно связывая и сближая их (см. рис. 4.13).

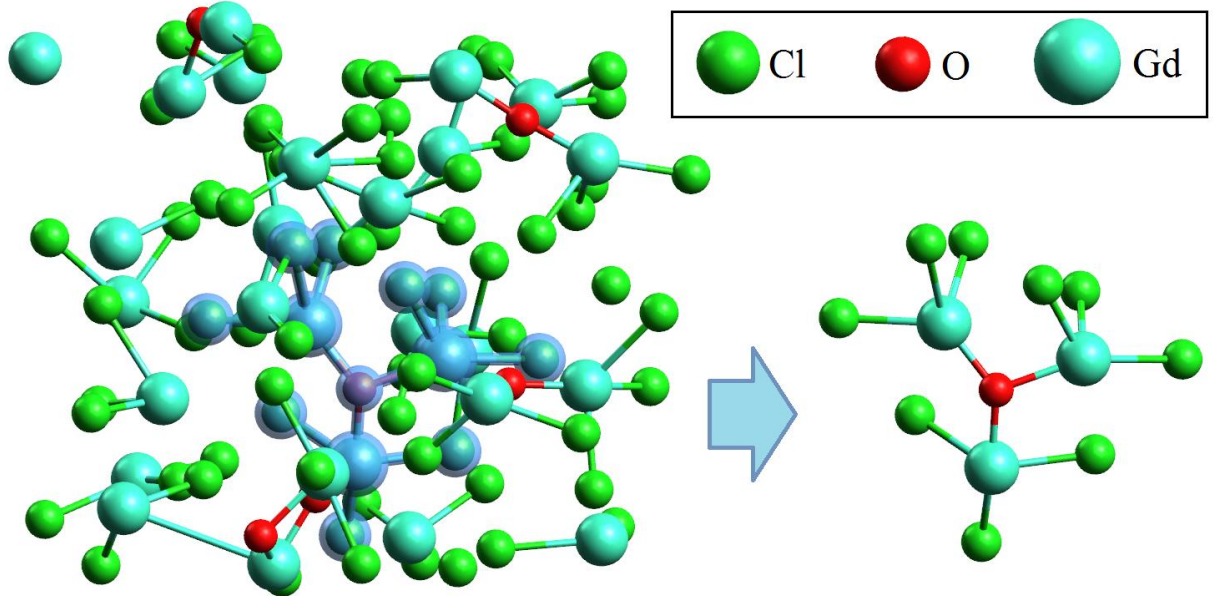


Рисунок 4.13 – Пример оксихлоридного ассоциата в расплаве  $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$

Функции парного распределения  $g_{\text{GdCl}}(r)$ ,  $g_{\text{ClCl}}(r)$  демонстрируют большую схожесть с хлоридным расплавом без кислорода. Среднее расстояние Gd-Cl при добавлении оксида гадолиния в расплав  $\text{GdCl}_3$  сохраняется равным  $2.7 \text{ \AA}$ , в то время как координационное число уменьшается до 6.1.

Результаты расчетов показали, что в результате самоорганизации ионов оксидно-хлоридной системы  $\text{GdCl}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  образуются оксихлоридные ассоциаты (рис. 4.13), в которых ион кислорода окружен тремя ионами гадолиния. Межионное расстояние O-Gd составляет  $2,2 \text{ \AA}$ . Группировка  $\text{Gd}_3\text{O}$  преимущественно окружена анионами хлора и через них встроена в сетчатую структуру хлоридного расплава.

Рассмотрим теперь случай, когда в системы добавляется хлорид калия. Парные функции распределения расплава, содержащего калий, приведены на рисунке 5.14. В расплаве GKO малое количество итераций МД, доступных для анализа, приводит к недостаточной гладкости функции  $g_{\text{GdGd}}(r)$ . Снова было проведено разложение  $g_{\text{GdGd}}(r)$  на сумму трех гауссовых пиков с указанием соответствующих координационных радиусов  $3.8, 4.6, 5.3 \text{ \AA}$  и вклады  $2.6, 0.5, 5.0$  в координационное число первой сферы окружения (рисунок 4.14 (b)). Уточнение структурной информации приводит к следующей интерпретации: среднее

расстояние 3.8 Å отвечает наличию кислорода между атомами гадолиния, 5.3 Å – хлора. Таким образом, особенности распределения атомов РЗМ схожи со случаем хлорид-оксидного расплава (система GO), хотя суммарное координационное число 8.1 немного выше, чем 6.5 в GO. Структурные элементы в виде искаженных треугольников  $Gd_3O$  при добавлении хлорида калия в расплав сохраняются.

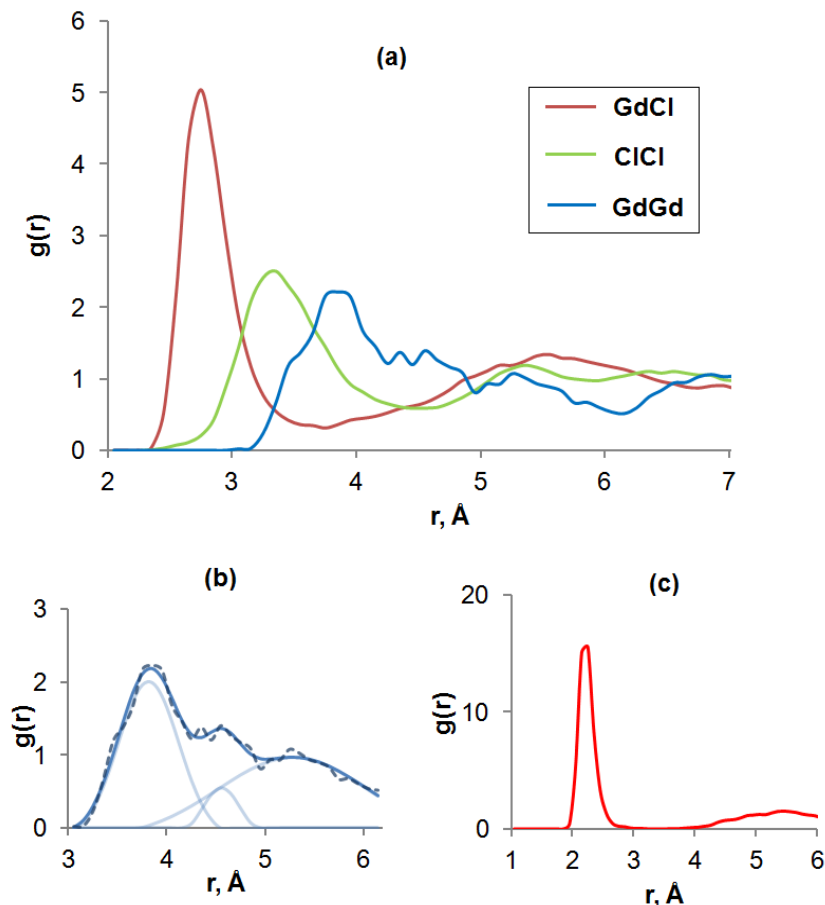


Рисунок 4.14 – функции радиального распределения для расплава хлорид гадолиния - хлорид калия - оксид гадолиния. (a) – функции  $g_{GdCl}(r)$ ,  $g_{ClCl}(r)$  и  $g_{GdGd}(r)$ . (b) – разложение функции  $g_{GdGd}(r)$  на составляющие. Пунктирной линией показана оригинальная функция, сплошными – результат численного разложения на три гауссовых пика. (c) – функция  $g_{OGd}(r)$

Были рассчитаны плотности колебательных состояний моделируемых расплавов по формуле (4.1). Спектры для систем G и GO представлены на рисунках 4.15 и 4.16 соответственно.

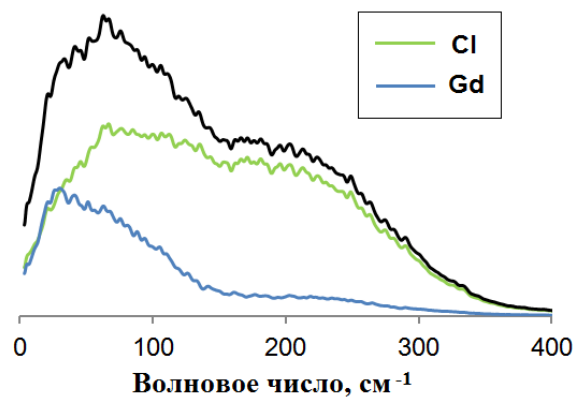


Рисунок 4.15 – Плотность колебательных состояний расплава хлорида гадолиния.

Черной линией показан спектр-сумма

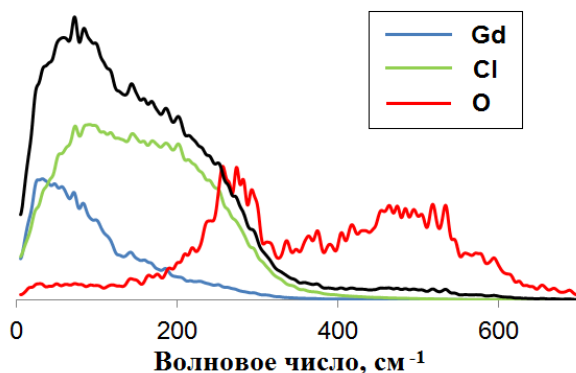


Рисунок 4.16 – Плотность колебательных состояний расплава хлорида гадолиния с добавкой оксида гадолиния. Для удобства интенсивность спектра кислорода увеличена в 10 раз. Черной линией показан спектр-сумма

Суммарная плотность колебательных состояний для хлорида гадолиния (рис. 4.15, черная линия) можно разложить два размытых пика с частотами 60 и 195  $\text{см}^{-1}$ , причем последний образован преимущественно колебаниями хлора. При добавлении оксида гадолиния в систему колебания кислорода имеют место в широкой области частот около 268 и 472  $\text{см}^{-1}$ . Мы можем предположить, что первая частота связана с периодическим изменением угла  $\text{GdOGd}$ , в то время как вторая обусловлена изменением длины связи  $\text{Gd-O}$ .

Можно сделать прогноз, что первая должна проявиться лучше в ИК-спектре (изменение дипольного момента), вторая в рамановском спектре (изменение поляризуемости).

Поскольку время моделирования системы  $\text{GKO}$  относительно невелико, плотности колебательных состояний (рисунок 4.17) имеют меньшее разрешение



или более гладкую форму линии. Тем не менее, они дают информацию о характерных частотах колебаний атомов в расплаве. Как и в случае системы GO, интенсивность спектра кислорода увеличена в 10 раз для удобства анализа.

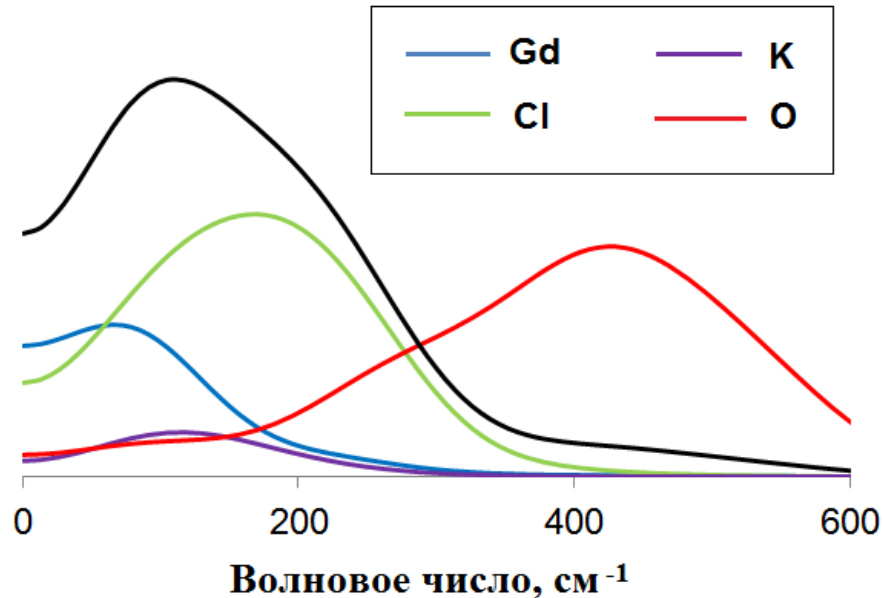


Рисунок 4.17 – Плотность колебательных состояний расплава хлорида гадолиния с добавкой хлорида калия и оксида гадолиния. Для удобства интенсивность спектра кислорода увеличена в 10 раз. Черной линией показан спектр-сумма

Энергетический спектр кислорода при разложении на два гауссовых пика состоит из основного пика  $436 \text{ см}^{-1}$  и скрытого низкочастотного пика  $271 \text{ см}^{-1}$ . Энергетический спектр калия имеет максимум при  $117 \text{ см}^{-1}$ .

Дополнительно к расчетам структурных параметров и энергетических спектров были рассчитаны коэффициенты самодиффузии ионов в расплавах  $\text{GdCl}_3$  и  $\text{GdCl}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  по формуле (4.2); они приводятся в таблице 4.7.

Заметим, что размер системы и время моделирования довольно малы для надежного расчета транспортных свойств, поэтому наши данные представляют скорее качественную, нежели количественную оценку коэффициентов самодиффузии. Более точное описание транспортных свойств в расплавах редкоземельных металлов представляет собой ресурсоемкую задачу: во-первых, требуется увеличить размер молекулярно-динамического ансамбля; во-вторых, также должно быть увеличено и время моделирования. В отличие от данных по

локальной структуре, где достоверность сведений подтверждается постоянством энергии (с небольшими флуктуациями возле среднего значения) в течение моделирования, сходимость интеграла автокорреляционных функций для расчета коэффициентов самодиффузии требует большого (в идеале – бесконечного) времени моделирования.

Тем не менее, видно, что при добавлении оксида гадолиния коэффициенты самодиффузии ионов гадолиния и хлора в оксидно-хлоридном расплаве по сравнению с расплавом  $GdCl_3$  снижаются на ~20%.  $D_O$  при этом является самым низким, составляя менее половины от коэффициента самодиффузии гадолиния. Мы рассматриваем это как косвенное свидетельство сильной связанности кислородсодержащих структур.

Таблица 4.7 – Коэффициенты самодиффузии

Расплав	$D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$		
	Gd	Cl	O
G	0.95	1.79	-
GO	0.76	1.46	0.30

Такое изменение структуры расплава и динамики ионов скажется на макрокинетических процессах и приведет к увеличению вязкости расплава и затруднению процессов переноса электрического заряда. Действительно, исследования проводимости расплавов  $KCl-GdCl_3-Gd_2O_3$  [157] демонстрируют значительное уменьшение электропроводности по сравнению с соответствующими хлоридными расплавами.

Анализ парциальных радиальных функций распределения показал, что наиболее вероятными конфигурациями ближайшего окружения кислорода в оксидно-хлоридном расплаве является группировка, где в среднем каждый кислород окружен тремя атомами гадолиния, при этом такие группы встроены в сетчатую структуру исходного хлоридного расплава. Устойчивость таких

структур наблюдалась, по крайней мере, в течение всего доступного времени моделирования.

В результате указанной ассоциации ионов гадолиния вблизи кислорода затрудняется его транспорт через расплав, о чем свидетельствуют результаты расчетов коэффициентов самодиффузии.

Проведенные расчеты показали, что при изучении структуры оксидно-галогенидных расплавов важной составляющей является локальное окружение кислорода.

#### 4.5. Краткие выводы

1. Методом квантовой молекулярной динамики (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) была исследована локальная структура расплавленных галогенидов  $PbX_2$ . Было обнаружено, что в данных системах отсутствуют устойчивые ионные группировки. Это подтверждается экспериментальными исследованиями других авторов по колебательной спектроскопии, где затруднительно выделить колебательные полосы.

2. Структура расплавов  $Pb_3O_2X_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) представляет собой пространственное распределение свинцово-кислородных ассоциатов, окруженных галогенами.

3. Получены данные о локальной структуре галогенидных ( $GdCl_3$ ) и оксигалогенидных ( $GdCl_3-Gd_2O_3$ ,  $GdCl_3-Gd_2O_3-KCl$ ) расплавов, содержащих гадолиний. Анализ функций радиального распределения показал, что в расплавах каждый иона гадолиния окружен в среднем семью ионами хлора. Ближайшее окружение кислорода в оксидных расплавах составляют три иона гадолиния, и эти группировки встроены в сетеподобную структуру изначального хлоридного расплава (при условии, что концентрация оксида невелика и составляет порядка 8 мол. %). В результате таких ассоциаций типа  $[OGd_3Cl_n]$  транспортные свойства ионов в расплаве уменьшаются, что подтверждают рассчитанные коэффициенты самодиффузии: при добавлении оксида  $D_{Gd}$  и  $D_{Cl}$  уменьшаются на ~20%.

## ВЫВОДЫ

1. Представлен анализ температур плавления галогенидов щелочных металлов, учитывающий различие в размерах катиона и аниона. На примере модельной системы Борна-Майера показано, что зависимость температуры плавления от такой разницы должна быть четной функцией, снижающейся по мере увеличения такой разницы.

2. Методом двухфазного моделирования в ансамбле NPH (постоянные количество частиц, давление и энтальпия) и предварительно вычисленных *ab initio* парных потенциалов для всех 20 галогенидов щелочных металлов рассчитаны температуры плавления, количественно согласующиеся с экспериментом.

3. Проведены расчеты температур ликвидуса бинарных смесей ГЦМ с простой эвтектической фазовой диаграммой двумя методами: прямого нагрева и с зародышем новой фазы. Установлено, что более точные результаты дает метод прямого нагрева: температуры ликвидуса смеси LiCl-KCl, рассчитанные с его помощью, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

4. Проанализированы коэффициенты теплопроводности расплавов галогенидов щелочных металлов с помощью модели, учитывающей различия в периодах колебаний катиона и аниона соли. Вблизи температур плавления предложена универсальная формула с безразмерным значением коэффициента теплопроводности:

$$\lambda^* = \frac{d^2 \cdot T_m}{e^2} (\tau_+ + \tau_-) \cdot \lambda \approx 0.155$$

Здесь  $\tau_+$ ,  $\tau_-$  – характерный период колебаний катиона и аниона,  $d$  – кубический корень из мольного объема,  $T_m$  – температура плавления,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $e$  – заряд электрона.

Прямое моделирование потоков тепла методом неравновесной молекулярной динамики показало хорошее количественное согласие с литературными данными по коэффициентам теплопроводности галогенидов щелочных металлов.

5. Проведены квантово-химические расчеты наноразмерных кластеров следующих конфигураций:  $\text{Ca}_{24}\text{Cl}_{48}$  и  $\text{Pb}_{24}\text{Cl}_{48}$ . Показано, что подобное моделирование приводит к самопроизвольному формированию топологически неупорядоченной структуры по типу жидкости, описываемой характерными радиальными функциями распределения с затухающими осцилляциями. Положения основных колебательных полос, рассчитанные для группировок локальной структуры внутри кластеров 160 и 192  $\text{cm}^{-1}$  для хлоридов кальция и свинца соответственно, хорошо соотносятся с экспериментальными данными о диффузных полосах 161 и 193 (195)  $\text{cm}^{-1}$  для расплавов этих солей.

6. Методом квантовой молекулярной динамики найдены координационные числа и радиусы, плотности колебательных состояний и коэффициенты самодиффузии ионов расплавленных галогенидов  $\text{PbX}_2$  и оксигалогенидов  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) свинца. Сделаны выводы об отсутствии устойчивых связанных группировок в галогенидах свинца, однако, для оксигалогенидов свинца, получены свидетельства существования свинцово-кислородных ассоциатов, окруженных галогенами.

7. Методом квантовой молекулярной динамики показано, что гадолиний в расплавах  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-KCl}$  имеет от шести до семи ближайших соседей хлора. При добавлении 8 мол. % оксида гадолиния в хлоридный расплав локальное окружение ионов кислорода составляют по три иона гадолиния.

**Список литературы:**

1. Lantelme F. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications / F. Lantelme, H. Groult. – Elsevier, 2013. – 592 p.
2. Abramo M.C. Ionic radii and diffraction patterns of molten alkali halides / M.C. Abramo, C. Caccamo, G. Pizzimenti, M. Parrinello, M.P. Tosi // The Journal of Chemical Physics. – 1978. – V. 68. – P. 2889–2895.
3. Salanne M. Polarization effects in ionic solids and melts / M. Salanne, P.A. Madden // Molecular Physics. – 2011. – V. 109. – P. 2299–2315.
4. Salanne M. Including many-body effects in models for ionic liquids / M. Salanne, B. Rotenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon, P.A. Madden // Theoretical Chemistry Accounts. – 2012. – V. 131. – P. 1143.
5. Serrano-López R. Molten salts database for energy applications / R. Serrano-López, J. Fradera, S. Cuesta-López // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2013. – V. 73. – P. 87–102
6. Mathieu L. The thorium molten salt reactor: Moving on from the MSBR / L. Mathieu, D. Heuer, R. Brissot, C. Garzenne, C. Le Brun, D. Lecarpentier, E. Liatard, J.-M. Loiseaux, O. Méplan, E. Merle-Lucotte, A. Nuttin, E. Walle, J. Wilson // Progress in Nuclear Energy. – 2006. – V. 48. – P. 664–679
7. Abbasalizadeh A. Electrochemical Extraction of Rare Earth Metals in Molten Fluorides: Conversion of Rare Earth Oxides into Rare Earth Fluorides Using Fluoride Additives / A. Abbasalizadeh, A. Malfliet, S. Seetharaman, J. Sietsma, Y. Yang // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2017. – V. 3. – P. 627–637
8. Fumi F.G. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides—I: The Huggins-Mayer and Pauling forms / F.G. Fumi, M.P. Tosi // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1964. – V. 25. – P. 31–43.
9. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition / W.M. Haynes. – CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017. – 2643 p.
10. Юхновский И.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем / И.Ф. Юхновский, М.Ф. Головкин. – Киев:Наукова думка, 1980. – 372 с.

11. Fisher M.E. The story of coulombic criticality / Fisher M.E. // *Journal of Statistical Physics.* – 1994. – V. 75. – P. 1–36.
12. Luo S.-N. Maximum superheating and undercooling: Systematics, molecular dynamics simulations, and dynamic experiments / S.-N. Luo, T.J. Ahrens // *Physical Review B.* – 2003. – V. 86. – P. 134206.
13. Luo S.-N Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system / S.-N. Luo, A. Strachan, D.C. Swift // *The Journal of Chemical Physics.* – 2004. – V. 120. – P. 11640–11649.
14. Agrawal P.M. Molecular dynamics study of the effects of voids and pressure in defect-nucleated melting simulations / P.M. Agrawal, B.M. Rice, D.L. Thompson // *The Journal of Chemical Physics.* – 2003. – V. 118. – P. 9680–9688.
15. Hoover W.G. Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres / W.G. Hoover, F.H. Ree // *The Journal of Chemical Physics.* – 1968. – V. 49. – P. 3609–3617.
16. Frenkel D. New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc and hcp phases of hard spheres // D. Frenkel, A. Ladd // *The Journal of Chemical Physics.* – 1984. – V. 81. – P. 3188–3193.
17. Grochola G. Constrained fluid  $\lambda$ -integration: Constructing a reversible thermodynamic path between the solid and liquid state / G. Grochola // *The Journal of Chemical Physics.* – 2004. – V. 120. – P. 2122–2126.
18. Eike D.M. Toward a robust and general molecular simulation method for computing solid-liquid coexistence / D.M. Eike, J.F. Brennecke, E.J. Maginn // *The Journal of Chemical Physics.* – 2005. – V. 122. – P. 014115.
19. Sun T. Melting properties from ab initio free energy calculations: Iron at the Earth's inner-core boundary / T. Sun, J.P. Brodholt, Y. Li, L. Vocadlo // *Physical Review B.* – 2018. – V. 98. – P. 224301.
20. Vocadlo L. Ab initio melting curve of the fcc phase of aluminum / L. Vocadlo, D. Alf // *Physical Review B.* – 2002. – V. 65. – P. 214105.

21. Morris J.R. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases / J.R. Morris, C.Z. Wang, K.M. Ho, C.T. Chan // *Physical Review B*. – 2002. – V. 45. – P. 3109–3115.
22. Belonoshko A.B. Molecular dynamics of MgSiO<sub>3</sub> perovskite at high pressures: Equation of state, structure, and melting transition / A.B. Belonoshko // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – V. 58. – P. 4039–4047.
23. Belonoshko A.B. Quasi–Ab Initio Molecular Dynamic Study of Fe Melting / A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84. – P. 3638–3641.
24. Aragoes J.L. Calculation of the melting point of alkali halides by means of computer simulations / J.L. Aragoes, E. Sanz, C. Valeriani, C. Vega // *The Journal of Chemical Physics*. – 2012. – V. 137. – P. 104507.
25. Zakiryanov D.O. Melting properties of alkali halides and the cation-anion size difference: A molecular dynamics study / D.O. Zakiryanov, M.A. Kobelev, N.K. Tkachev // *Fluid Phase Equilibria*. 2020. – V. 506. – P. 112369
26. Deepa G. *Computational Chemistry and Molecular Modeling* / G. Deepa, K.I. Ramachandran, K. Namboori. – Springer, 2008. – 398 p.
27. Moller C. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems / C. Moller, M.S. Plesset // *Physical Review*. – 1934. – V. 46. – P. 618–622.
28. Willow S.Y. Ab initio molecular dynamics of liquid water using embedded fragment second-order many-body perturbation theory towards its accurate property prediction / S.Y. Willow, M.A. Salim, K.S. Kim, S. Hirata // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – P. 14358.
29. Liu Y.-P. Constructing ab initio force fields for molecular dynamics simulations / Y.-P. Liu, K. Kim, B.J. Berne, R.A. Friesner, S.W. Rick // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – V. 108. – P. 4739–4755.
30. Chao S.-W. Molecular Dynamics Simulations of Fluid Methane Properties Using Ab Initio Intermolecular Interaction Potentials / S.-W. Chao, A.H.-T. Li, S.D. Chao // *Journal of Computational Chemistry*. – 2009. – V. 30. – P. 1839–1849.



31. Rappoport D. Property-optimized Gaussian Basis Sets for Molecular Response Calculations / D. Rappoport, F. Furche // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 133. – P. 134105.
32. Neese F. The ORCA program system / F. Neese // *Wiley interdisciplinary Reviews - Computational Molecular Science*. – 2012. – V. 2. – P. 73–78.
33. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // *Journal of Computational Physics*. – 1995. – V. 117. – P. 1–19.
34. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nose // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – P. 511–519.
35. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // *Physical Review A*. – 1985. – V. 31. – P. 1695–1697.
36. D.O. Zakiryanov Melting properties of sodium halides: molecular dynamics simulation / Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K. // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. – V. 1385. – P. 012050.
37. M. A. Kobelev Calculation of liquidus curve in phase diagram LiCl-KCl by molecular dynamics simulation / Kobelev M.A., Tatarinov A.S., Zakiryanov D.O., Tkachev N.K. // *Phase Transitions*. 2020. – V. 93. – P. 504-508.
38. Smirnov M.V. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures / M.V. Smirnov, V.A. Khokhlov, E.S. Filatov // *Electrochimica Acta*. – 1987. – V. 32. – P. 1019–1026.
39. Савинцев П.П. Теплопроводность расплавленных бинарных смесей хлоридов цезия, бария и лантана / П.П. Савинцев, В.А. Хохлов, М.В. Смирнов // *Теплофизика высоких температур*. – 1978. – Т. 16. – С. 644–646.
40. Филатов Е.С. Теплопроводность расплавленных бинарных смесей KCl–KBr, KCl–KI, KBr–KI / Е.С. Филатов, В.А. Хохлов, М.В. Смирнов // *Теплофизика высоких температур*. – 1982. – Т. 20. – С. 594–595.
41. Nagasaka Y. Experimental Determination of the Thermal Diffusivity of Molten Alkali Halides by the Forced Rayleigh Scattering Method. I. Molten LiCl, NaCl, KCl, RbCl, and CsCl / Y. Nagasaka, N. Nakazawa, A. Nagashima // *International Journal of Thermophysics*. – 1992. – V. 13. – P. 555–574.

42. Nagasaka Y. Experimental Determination of the Thermal Diffusivity of Molten Alkali Halides by the Forced Rayleigh Scattering Method. II. Molten NaBr, KBr, RbBr, and CsBr / Y. Nagasaka, N. Nakazawa, A. Nagashima // International Journal of Thermophysics. – 1992. – V. 13. – P. 753–762.
43. Nagasaka Y. Experimental Determination of the Thermal Diffusivity of Molten Alkali Halides by the Forced Rayleigh Scattering Method. III. molten NaI, KI, RbI, and CsI / Y. Nagasaka, N. Nakazawa, A. Nagashima // International Journal of Thermophysics. – 1992. – V. 13. – P. 763–772.
44. Harada M. Thermal Conductivities of Molten Alkali Metal Halides / M. Harada, A. Shioi, T. Miura, S. Okumi // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1992. – V. 31. – P. 2400–2407.
45. Gheribi A.E. Recommended values for the thermal conductivity of molten salts between the melting and boiling points / A.E. Gheribi, J.A. Torres, P. Chartrand // Solar Energy Materials and Solar Cells . – 2014. – V. 126. – P. 11–25.
46. Bridgman P.W. The Thermal Conductivity of Liquids under Pressure / P.W. Bridgman // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. – 1923. – V. 59. – P. 141–169.
47. Хохлов В.А. Молекулярный теплоперенос в расплавленных галогенидах щелочных металлов и их бинарных смесях / В.А. Хохлов, М.В. Смирнов, Е.С. Филатов // Теплофизика высоких температур. – 1983. – Т. 21. – С. 260–263.
48. Bridgman P.W. The Thermal Conductivity of Liquids / P.W. Bridgman // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1923. – V. 9. – P. 341–345.
49. Lin S.H. Thermal Conductivity of Liquids / S.H. Lin, H. Eyring, W. J. Davis // The Journal of Physical Chemistry. – 1964. – V. 68. – P. 3017–3020.
50. Mamedov A.M. Relationship between thermal conductivity, speed of sound, and isobaric heat capacity of liquids / A.M. Mamedov // Journal of Engineering Physics. – 1980. – V. 39. – P. 897–990.

51. Brillouin L. Conductibilité calorifique et viscosité des liquides monoatomiques / L. Brillouin // Comptes rendus de l'Académie des Sciences. – 1914. – V. 159. – P. 27–46.
52. Ishii Y. Thermal Conductivity of Molten Alkali Metal Fluorides (LiF, NaF, KF) and Their Mixtures / Y. Ishii, K. Sato, M. Salanne, P.A. Madden, N. Ohtori // The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – V. 118. – P. 3385–3391.
53. Galamba N. Thermal conductivity of molten alkali halides from equilibrium molecular dynamics simulations / N. Galamba, C.A. Nieto de Castro, J.F. Ely // The Journal of Chemical Physics. – 2004. – V. 120. – P. 8676–8682.
54. Galamba N. Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of molten alkali halides / N. Galamba, C.A. Nieto de Castro // The Journal of Chemical Physics. – 2007. – V. 126. – P. 204511.
55. Salanne M. Thermal conductivity of ionic systems from equilibrium molecular dynamics / M. Salanne, D. Marrocchelli, C. Merlet, N. Ohtori, P.A. Madden // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – V. 23. – P. 102101.
56. Ohtori N. Thermal conductivity of molten alkali halides: Temperature and density dependence / N. Ohtori, T. Oono, K. Takase // The Journal of Chemical Physics. – 2009. – V. 130. – P. 044505.
57. Ohtori N. Calculations of the thermal conductivities of ionic materials by simulation with polarizable interaction potentials / N. Ohtori, M. Salanne, P.A. Madden // The Journal of Chemical Physics. – 2009. – V. 130. – P. 104507.
58. Shiomi J. Nonequilibrium molecular dynamics methods for lattice heat conduction calculations / J. Shiomi // Annual Reviews of Heat Transfer. – 2014. – V. 17. – P. 177–203.
59. Jabbari F. Thermal conductivity and viscosity of nanofluids: A review of recent molecular dynamics studies / F. Jabbari, A. Rajabpour, S. Saedodin // Chemical Engineering Science. – 2017. – V. 174. – P. 67–81.
60. Stackhouse S. Theoretical Methods for Calculating the Lattice Thermal Conductivity of Minerals / S. Stackhouse, L. Stixrude // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. – 2010. – V. 71. – P. 253–269.

61. Закирьянов Д. О. Теплопроводность хлоридов щелочных металлов: расчет методом молекулярной динамики / Д.О. Закирьянов, Н.К. Ткачев // Теплофизика высоких температур. – 2020. – Т. 58. – С. 51-54.
62. Kubo R. The fluctuation-dissipation theorem / R. Kubo // Reports on Progress in Physics. – 1966. – V. 29. – P. 255–284.
63. Che J. Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations / J. Che, T. Cagin, W. Deng, W.A. Goddard III // The Journal of Chemical Physics. – 2000. – V. 113. – P. 6888–6900.
64. Kang J. First-principles Green-Kubo method for thermal conductivity calculations / J. Kang, L.-W. Wang // Physical Review B. – 2017. – V. 96. – P. 020302.
65. Yu M. Energy density in density functional theory: Application to crystalline defects and surfaces / M. Yu, D.R. Trinkle, R.M. Martin // Physical Review B. – 2011. – V. 83. – P. 115113.
66. Schelling P.K. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity / P.K. Schelling, S.R. Phillpot, P. Keblinski // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 144306.
67. Khadem M.H. Comparison of Green–Kubo and NEMD heat flux formulations for thermal conductivity prediction using the Tersoff potential / M.H. Khadem, A.P. Wemhoff // Computational Materials Science. – 2013. – V. 69. – P. 428–434.
68. Dong H. Equivalence of the equilibrium and the nonequilibrium molecular dynamics methods for thermal conductivity calculations: From bulk to nanowire silicon / H. Dong, Z. Fan, L. Shi, A. Harju, T. Ala-Nissila // Physical Review B. – 2018. – V. 97. – P. 094305.
69. Born M. Zur Gittertheorie der Ionenkristalle / M. Born, J.E. Mayer // Zeitschrift für Physik. – 1931. – V. 75. – P. 1–18.
70. Tosi M.P. Born model treatment of the polymorphic transitions of the alkali halides / M.P. Tosi, F.G. Fumi // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1962. – V. 23. – P. 359–366.
71. Huggins M.L. Interatomic Distances in Crystals of the Alkali Halides / M.L. Huggins, J.E. Mayer // J. Chem. Phys. – 1933. – V. 1. – P. 643–646.

72. Osida I. On the Thermal Conductivity of Liquid / Osida I. // Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan. – 1939. – V. 216. – P. 353–356.
73. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Т. 2. / Э.А. Мелвин-Хьюз. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 628 с.
74. Lindemann F.A. The Calculation of Molecular Vibration Frequencies / F.A. Lindemann // Physikalische Zeitschrift. – 1910. – V. 11. – P. 609–612.
75. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – V. 136. – P. B864–B871.
76. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
77. Kovács P. Comparative study of the PBE and SCAN functionals: The particular case of alkali metals / P. Kovács, F. Tran, P. Blaha, G.K.H. Madsen // The Journal of Chemical Physics. – 2019. – V. 150. – P. 164119.
78. Zhang G.-X. Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids / G.-X. Zhang, A.M. Reilly, A. Tkatchenko, M. Scheffler // New Journal of Physics. – 2018. – V. 20. – P. 063020.
79. Becke A.D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics / A.D. Becke // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – V. 140. – P. 18A301.
80. Jones R.O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future / R.O. Jones // Reviews of Modern Physics. – 2015. – V. 87. – P. 897–923.
81. Runge E. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems / E. Runge, E.K.U. Gross // Physical Review Letters. – 1984. – V. 52. – P. 997–1000.
82. Biggin S. The structure of molten calcium chloride / S. Biggin, J.E. Enderby // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1981. – V. 14. – P. 3577–3583.
83. Windisch C. Raman spectroscopic studies of chemical speciation in calcium chloride melts / C. Windisch, C. Lavender – Washington, D.C.: United States, 2005. – 32 p.
84. Bunten R., Collective modes in molten alkaline"earth chlorides: I. Light scattering / R. Bunten, R. Mc. Greevy, E. Mitchell, C. Raptis // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1984. – V. 17. –P. 4705–4724.

85. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
86. Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations – potentials for main group elements Na to Bi / W.R. Wadt, P.J. Hay // *The Journal of Chemical Physics*. – 1985. – V. 82. – P. 284–298.
87. Закирьянов Д.О. Расчет спектра комбинационного рассеяния расплавленного хлорида кальция с помощью теории функционала плотности / Д.О. Закирьянов, Н.К. Ткачев // *Расплавы*. – 2018. – №6. – С. 658-668.
88. Zakiryaynov D.O. DFT study on Raman frequencies of molten lead (II) chloride / D.O. Zakiryaynov, N.K. Tkachev // *Physics and Chemistry of Liquids*. 2019. – V. 57. – P. 423-431.
89. Metz B. Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for postd main group elements: Application to PbH and PbO / B. Metz, H. Stoll, M. Dolg // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – V. 113. – P. 2563–2569.
90. Neto A.C. Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first- and second-row atoms / A.C. Neto, E.P. Muniz, R. Centoducatte, F.E. Jorge // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2005. – V. 718. – P. 219–224.

91. Maroni V.A. Laser-Raman Spectra of Gaseous  $\text{BiBr}_3$  and  $\text{PbCl}_2$  / V.A. Maroni, P.T. Cunningham // *Applied Spectroscopy*. – 1973. – V. 27. – P. 428–430.
92. Hargittai I. Two independent gas electron diffraction investigations of the structure of plumbous chloride / I. Hargittai, J. Tremmel, E. Vajda, A.A. Ishchenko, A.A. Ivanov, L.S. Ivashkevich, V.P. Spiridonov // *Journal of Molecular Structure*. – 1977. – V. 42. – P. 147–151.
93. Iwadate I. Local structure of lead halide melts analysed by pulsed neutron diffraction / Y. Iwadate, Y. Seki, K. Fukushima, M. Misawa, T. Fukunaga, K. Itoh, T. Nakazawa, Y. Okamoto, H. Matsuura, A. Kajinami, N. Ohtori, N. Umesaki // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2005. – V. 66. – P. 433–438.
94. Dracopoulos V. Raman spectra and structure of  $\text{PbCl}_2\text{-ACl}$  ( $A = \text{K}, \text{Cs}$ ) melts / V. Dracopoulos, D.Th. Kastrissios, G.N. Papatheodorou // *Polyhedron*. – 2005. – V. 24. – P. 619–625.
95. Zakir'yanova I.D. Raman Spectra and Conductivity of  $\text{PbO-PbCl}_2\text{-CsCl}$  Melts / I.D. Zakir'yanova, P.A. Arkhipov // *Russian Metallurgy*. – 2017. – V. 2017. – P. 86–90.
96. Glover W.J. Raman spectra of ionic liquids: A simulation study of  $\text{LaCl}_3$  and its mixtures with alkali chlorides / W.J. Glover, P.A. Madden // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 121. – P. 7293–7303.
97. Madden P.A. Raman spectra of ionic liquids: Interpretation via computer simulation / P.A. Madden, M. Wilson, F. Hutchinson // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 120. – P. 6609–6620.
98. Ribeiro M.C.C. Raman scattering in the network liquid  $\text{ZnCl}_2$  relationship to the vibrational density of states / M.C.C. Ribeiro, M. Wilson, P.A. Madden // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – V. 110. – P. 4803–4811.
99. Gheribi A.E. Prediction of the thermophysical properties of molten salt fast reactor fuel from first-principles / A.E. Gheribi, D. Corradini, L. Dewan, C. Simon, P.A. Madden, M. Salanne // *Molecular Physics*. – 2014. – V. 112. – P. 1305–1312.

100. Corradini D. Coordination numbers and physical properties in molten salts and their mixtures / D. Corradini, P.A. Madden, M. Salanne // *Faraday Discussions*. – 2016. – V. 190. – P. 471–486.
101. Madden P.A. 'Covalent' Effects in 'Ionic' Systems / P.A. Madden, M. Wilson // *Chemical Society Reviews*. – 1996. – V. 25. – P. 339–350.
102. Kononov A. Electrorefining in molten salts - an effective method of high purity tantalum, hafnium and scandium metal production / A. Kononov, S. Kuznetsov, E. Polyakov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 218. – P. 173–176.
103. Groult H. Study of the Electrochemical Reduction of  $Zr^{4+}$  Ions in Molten Alkali Fluorides / H. Groult, A. Barhoun, H. El Ghallali, S. Borensztjan, F. Lantelme // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2008. – V. 155. – P. E19–E25.
104. Taxil P. Lanthanides extraction processes in molten fluoride media: Application to nuclear spent fuel reprocessing / P. Taxil, L. Massot, C. Nourry, M. Gibilaro, P. Chamelot, L. Cassayre // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2009. – V. 130. – P. 94–101.
105. Masset P. Iodide-based electrolytes: A promising alternative for thermal batteries / P. Masset // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 160. – P. 688–697.
106. Potapov A.M. Chlorination of the nitride spent nuclear fuel components in the molten medium LiCl-KCl eutectic / A.M. Potapov, K.R. Karimov, V.Yu. Shishkin, Yu.P. Zaikov // *Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI)*. – Ekaterinburg, 2018. – P. 224.
107. Ohno H. Structural Analysis of Some Molten Materials by X-ray Diffraction. Part 5. - LiCl, PbCl<sub>2</sub>, and their Mixtures / H. Ohno, M. Yoroki, K. Furukawa, Y. Takagi, T. Nakamura // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1978. – V. 74. – P. 1861–1870.
108. Morikawa H. Structural Analysis of Molten PbCl<sub>2</sub> / H. Morikawa, M. Miyake, Y. Takagi, F. Marumo // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1981. – V. 77. – P. 1967–1972.



109. Ablanov M. Extended X-ray absorption fine structure spectroscopic study of  $\text{PbCl}_2$  molten salt / M. Ablanov, H. Matsuura and R. Takagi // *Electrochemistry*. – 1999. – V. 67. – P. 839–842.
110. Iwadate Y. Raman spectroscopic study of molten  $\text{PbBr}_2\text{--NaBr}$  and  $\text{PbBr}_2\text{--KBr}$  mixtures / Y. Iwadate, Y. Seki, S. Yamashita, K. Fukushima // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 397. – P. 226–230.
111. Beattie R. Gas-phase Raman Spectra and Resonance Fluorescence Spectra of Some Halides of Germanium, Tin, Lead, and Tellurium / R. Beattie, R.O. Perry // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1970. – V. 397. – P. 2429–2432.
112. Seo W.G. Calculation of Phase Diagrams for the  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ , and  $\text{ZnCl}_2$  Binary Systems by Using Molecular Dynamics Simulation / W.-G. Seo, H. Matsuura, F. Tsukihashi // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2006. – V. 37. – P. 239–251.
113. Cygan R.T. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field / R.T. Cygan, J.-J. Liang, A.G. Kalinichev // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – P. 1255–1266.
114. Yang S. Molecular Dynamics Simulations for the Co-Adsorption of Binary Electrolytes at the Interface of Montmorillonite and Aqueous Solutions / S. Yang, X. Li, Z. Jia, Q. Li, G. Yang // *Soil Science Society of America Journal*. – 2018. – V. 82.
115. Thomas M. Computing vibrational spectra from ab initio molecular dynamics / M. Thomas, M. Brehm, R. Fligg, P. Vohringer, B. Kirchner // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – P. 6608–6622.
116. Zakiryanov D.O. Local structure and vibrational properties of molten lead halides  $\text{PbX}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) from ab initio molecular dynamics / D.O. Zakiryanov, N.K. Tkachev // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2019. – V. 1156. – P. 20–24
117. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data / G.J. Janz // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1988. – V. 17.

118. Hutter J. CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems / J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. VandeVondele // WIREs Computational Molecular Science. – 2014. – V. 4. – P. 15–25.
119. Grimme S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – V. 132. – P. 154104.
120. Goedecker S. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials / S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – P. 1703–1710.
121. Brehm M. TRAVIS - A Free Analyzer and Visualizer for Monte Carlo and Molecular Dynamics Trajectories / M. Brehm, B. Kirchner // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2011. – V. 51. – P. 2007–2023.
122. Perkins Jr. G. Self-diffusion in molten PbCl<sub>2</sub> / G. Perkins Jr., R.B. Escue, J.F. Lamb, J.W. Wimberley // The Journal of Physical Chemistry. – 1960. – V. 64. – P. 1792.
123. Angell C.A. Self-Diffusion in Molten Lead and Thallous Chlorides / C.A. Angell, J.W. Tompson // Transactions of the Faraday Society. – 1965. – V. 61. – P. 2312–2320.
124. Sjoblom C.-A. Self-Diffusion in Molten Lead Bromide / C.-A. Sjoblom, J. Andersson // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1968. – V. 23. – P. 239–241.
125. Барбин Н.М. Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах / Н.М. Барбин, Г.Ф. Казанцев, Н.А. Ватолин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 180 с.
126. Pershin P. The Electrodeposition of Lead in LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> and LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub>-PbO Melts / P. Pershin, Yu. Khalimullina, P. Arkhipov, Yu. Zaikov // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – V. 161. – P. D824–D830.
127. Arkhipov P.A. Phase Equilibria and Interaction Between the CsCl–PbCl<sub>2</sub>–PbO System Components / P.A. Arkhipov, I.D. Zakiryanova, A.S. Kholkina, A.V. Bausheva, A.O. Khudorozhkova // Zeitschrift für Naturforschung. – 2015. – V. 70. – P. 851–858.

128. Hacetoğlu A. Thermodynamic behaviour of molten metal oxychlorides. 1. The PbO-PbCl<sub>2</sub> system / A. Hacetoğlu, S.N. Flenga // Canadian Journal of Chemistry. – 1990. – V. 68. – P. 236–242.
129. Podsiadlo H. Phase equilibria in the binary system PbO-PbCl<sub>2</sub> / H. Podsiadlo // Journal of thermal analysis. – 1991. – V. 37. – P. 613–626.
130. Zakir'yanova I.D. Reaction Mechanism of Lead(II) Oxide With A PbCl<sub>2</sub>-CsCl Melt According to Raman Spectroscopic Data / I.D. Zakir'yanova, P.A. Arkhipov, D.O. Zakir'yanov // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – V. 82. – P. 920–924.
131. Arkhipov P.A. Interaction between the CsCl-PbCl<sub>2</sub> (18.3–81.7 mol%)-PbO System Components / P.A. Arkhipov, I.D. Zakir'yanova, A.S. Kholkina, I.V. Korzun, A.O. Khudorozhkova // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164. – P. H5322–H5326.
132. Zakiryanov D.O. Ab initio calculation of the structure and optical properties of lead oxyhalides Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) / D.O. Zakiryanov, V.A. Chernyshev, I.D. Zakiryanova, T.V. Yaroslavtseva // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59. – P. 710–721.
133. Gupta C.K. Extractive Metallurgy of Rare Earths / C.K. Gupta, N. Krishnamurthy. – CRC Press: London–New York–Washington, 2005. – 484 p.
134. McCarthy G.J. The Rare Earths in Modern Science and Technology / G.J. McCarthy, J.J. Rhyne, H.B. Silber. – Springer: Boston, MA., 2011 – 610 p.
135. De Lima I.B. Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications / I.B. De Lima, W.L. Filho. – Elsevier, 2015. – 434 p.
136. Zhu X. Solubility of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE=La and Nd) in Light Rare Earth Fluoride Molten Salts / X. Zhu, S. Sun, C. Liu, G. Tu // Journal of Rare Earths. – 2018. – V. 36. – P. 765–771.
137. Guo X. Quantitative Study on Dissolution Behavior of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fluoride Melts / X. Guo, Z.H.I. Sun, J. Sietsma, B. Blanpain, M. Guo, Y. Yang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – V. 57. – P. 1380–1388.

138. Yongde Y. The Solubility of Rare Earth with Variable Valent and Electrochemical Behavior in LiCl–KCl–AlCl<sub>3</sub> Melts / Y. Yongde, L. Xing, Z. Milin, T. Hao, H. Wei, X. Yun, Z. Zhijian // *Energy Procedia*. – 2013. – V. 39. – P. 408–414.
139. Yang Y. Selective extraction of gadolinium from Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures in a single step assisted by MgCl<sub>2</sub> in LiCl–KCl melts / Y. Yang, M. Zhang, W. Han, H. Jiang, M. Li, K. Ye, Y. Yan // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2014. – V. 18. – P. 843–850.
140. Hirota K. Electrochemical deoxidation of RE–O (RE=Sm, Tb, Dy, Er) solid solutions / K. Hirota, T.H. Okabe, F. Saito, Y. Waseda, K.T. Jacob // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – V. 282. – P. 101–108.
141. Claux B. Electrochemical reduction of cerium oxide into metal / B. Claux, J. Serp, J. Fouletier // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 2771–2780.
142. Wang D. Electrochemical Metallization of Solid Terbium Oxide / D. Wang, G. Qiu, X. Jin, X. Hu, G.Z. Chen // *A Journal of the German Chemical Society*. – 2006. – V. 45. – P. 2384–2388.
143. Dracopoulos V. Vibrational modes and structure of rare earth halide–alkali halide binary melts YBr<sub>3</sub>–ABr (A = Li, K, Cs) and YF<sub>3</sub>–KF / V. Dracopoulos, B. Gilbert, B. Borrensen, G.M. Photiadis, G.N. Papatheodorou // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1997. – V. 93. – P. 3081–3088.
144. Vibrational modes and structures of lanthanide halide–alkali halide binary melts LnBr<sub>3</sub>–KBr (Ln= La, Nd, Gd) and NdCl<sub>3</sub>–ACl (A = Li, Na, K, Cs) / G.M. Photiadis, B. Borrensen, G.N. Papatheodorou // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1998. – V. 94. – P. 2605–2613.
145. Fukushima K. Raman spectroscopic study of molten SmCl<sub>3</sub>–ACl systems (A = Li, Na, K) / K. Fukushima, H. Yamoto, Y. Iwadate // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – V. 290. – P. 114–118.
146. Zakir'yanova I.D. Raman Spectroscopy Study of the Phase Transitions in Rare-Earth Metal Trichlorides / I.D. Zakir'yanova, A.B. Salyulev, V.A. Khokhlov // *Russian Metallurgy*. – 2011. – V. 2011. – P. 754–759.

147. Zakiryanova I.D. On Polymorphism of Dysprosium Trichloride / I.D. Zakiryanova, V.A. Khokhlov, A.B. Salyulev, I.V. Korzun // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 2015. – V. 70. – P. 153–157.
148. Pavlatou E.A. The interpretation of vibrational spectra of ionic melts / E.A. Pavlatou, P.A. Madden, M. Wilson // *The Journal of Chemical Physics*. – 1997. – V. 107. – P. 10446–10457.
149. Okamoto Y. High-energy EXAFS study of molten  $\text{GdCl}_3$  systems / Y. Okamoto, H. Shiwaku, T. Yaita, S. Suzuki, M. Gaune-Escard // *Journal of Molecular Liquids*. – 2013. – V. 187. – P. 94–98.
150. Stefanidaki E. Oxide solubility and Raman spectra of  $\text{NdF}_3\text{-LiF-KF-MgF}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  melts / E. Stefanidaki, G.M. Photiadis, C.G. Kontoyannis, A.F. Vik, T. Ostvold // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2002. – V. 11. – P. 2302–2307.
151. Mediaas H. Structure and Phase Relations in the  $\text{NdCl}_3\text{-NdOCl}$  System / H. Mediaas, G. Photiadis, G. Photiadis, G.N. Papatheodorou, B.R. Wood // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1997. – V. 51. – P. 2302–2307.
152. Rollet A.-L. Studies of the local structures of molten metal halides / A.-L. Rollet, M. Salanne // *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C*. – 2011. – V. 107. – P. 88–123.
153. Okamoto Y. Structural study of molten lanthanum halides by X-ray diffraction and computer simulation techniques / Y. Okamoto, P.A. Madden // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2005. – V. 66. – P. 448–451.
154. Deepak F.L. Capillary Imbibition of Gadolinium Halides into  $\text{WS}_2$  Nanotubes: a Molecular Dynamics View / F.L. Deepak, A.N. Enyashin // *Israel Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 57. – P. 501–508.
155. Zakiryarov D.O. Study of local structure and ion dynamics in  $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{KCl-GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  melts: In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular dynamics / D.O. Zakiryarov, I.D. Zakiryanova, N.K. Tkachev // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – V. 301. – P. 112396

156. Potapov A.M. Approximate evaluation of density of the fused mixtures of rare earth chlorides with alkali metal chlorides / A.M. Potapov // *Melts.* – 2001. – V. 5. – P. 25–32.
157. Chrissanthopoulos A. Probing the structure of melt mixtures by electronic  $\text{GdCl}_3$ –KCl absorption spectroscopy of the hypersensitive  $f \leftarrow f$  transitions of  $\text{Ho}^{3+}$  and by Raman spectroscopy / A. Chrissanthopoulos, G.N. Papatheodorou // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2000. – V. 2. – P. 3709–3714.