

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

На правах рукописи

Сулейманов Сагим Икрамович

*ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И
СМЕШАННЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ Mg, Zn, La, Ce, Nd*

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Шабанов О.М.**

Екатеринбург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Структура ионных расплавов MCl , MCl_2 и MCl_3	10
1.1.1. Структура расплавленных хлоридов щелочных металлов	10
1.1.2. Структура расплавленных хлоридов щелочноземельных металлов, $MgCl_2$ и $ZnCl_2$	11
1.1.3. Структура расплавленных хлоридов лантаноидов	13
1.2. Электропроводность ионных расплавов MCl , MCl_2 и MCl_3 . Эффект Вина.....	14
1.2.1. Электропроводность расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов	14
1.2.2. Электропроводность расплавленных хлоридов лантаноидов.....	15
1.2.3. Зависимость электропроводности ионных расплавов от напряженности электрического поля	17
1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света ионных расплавов ...	20
1.4. Моделирование ионных расплавов MCl , MCl_2 и MCl_3 методом молекулярной динамики	23
1.4.1. Моделирование ионных расплавов MCl и MCl_2 в равновесном состоянии	23
1.4.2. Моделирование расплавленных хлоридов лантаноидов	29
1.4.3. Общие представления неравновесной молекулярной динамики ионных жидкостей	30
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	33
2.1. Методика высоковольтной импульсной кондуктометрии	33
2.1.1. Электрическая схема высоковольтного импульсного устройства	33
2.1.2. Методика измерения проводимости ионных расплавов в сильных электрических полях	34
2.1.3. Методика наблюдения активации ионных расплавов	36

2.1.4. Методика приготовления образцов и измерительная ячейка	37
2.1.5. Погрешности измерений	39
2.2. Методика получения спектров комбинационного рассеяния света ионных расплавов в неравновесном состоянии	40
2.3. Методика молекулярно-динамического эксперимента.....	43
2.3.1. Выбор оптимального потенциала парного взаимодействия в ионных расплавах	43
2.3.2. Условия реализации программы моделирования структуры и электропроводности ионных расплавов методом молекулярной динамики ..	45
2.3.3. Основные макроскопические параметры вычисляемые программой ...	49
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ....	51
3.1. Эффект Вина в индивидуальных и смешанных ионных расплавах $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$	51
3.1.1. Зависимость электропроводности расплавов $MgCl_2$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$ и $ZnCl_2$ от напряженности электрического поля	51
3.1.2. Зависимость электропроводности расплавов $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$ от напряженности электрического поля	54
3.2. Активация индивидуальных и смешанных расплавов $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.4LaCl_3-0.6KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$	56
3.3. Электролиз активированных ионных расплавов $CeCl_3-KCl-NaCl$ и $MgCl_2-KCl-NaCl$	59
3.4. Релаксация неравновесных ионных расплавов $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.4LaCl_3-0.6KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$	60
3.5. Спектры комбинационного рассеяния света расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ при их активации и релаксации	61

3.6. Результаты моделирования методом МД структуры и электропроводности расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии.....	62
3.6.1. Структурные параметры расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии по данным метода МД	62
3.6.2. Электропроводность расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии по данным метода МД	68
3.6.3. Потенциальные энергии автокомплексов $MCl_n^{(n-z)-}$ расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии по данным метода МД	72
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	73
4.1. Экспериментальное определение зависимости электропроводности ионных расплавов от напряженности электрического поля и динамики их релаксации в неравновесном состоянии	73
4.2. Спектроскопическое исследование стимулированной диссоциации комплексных ионов в расплавах $MgCl_2$ и $ZnCl_2$	85
4.3. Структура и электропроводность расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии по результатам метода МД	86
ВЫВОДЫ	92
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	93

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Исследованиям физических и химических свойств ионных расплавов посвящено большое количество крупных монографий и обзоров [1-10], вместе с тем некоторые проблемы, представляющие несомненный фундаментальный и практический интерес, остаются малоизученными. Так, в недостаточной степени исследованы эффекты воздействия сильных электрических полей (СЭП) на многие свойства ионных расплавов. Систематические исследования поведения расплавленных электролитов в СЭП позволят установить новые возможности для направленного изменения их физико-химических и электрохимических свойств. В связи с этим исследование влияния СЭП на строение и электрохимические свойства расплавленных электролитов является актуальной задачей не только для фундаментальной науки, но и для решения вопросов интенсификации различных технологических процессов.

Одной из основных технических задач при получении металлов электролизом расплавленных электролитов является уменьшение омического падения напряжения и потенциалов разложения соединений. Для этих целей в настоящее время используются методы интенсификации электролиза, связанные с конструкциями электродов и электролизеров, подбором оптимальных составов электролитов и режимов электролиза. В настоящей работе сделана попытка развития научных основ интенсификации электрохимических технологий получения металлов, которые основаны на явлении активации расплавленных электролитов под действием высоковольтных микросекундных импульсных разрядов с их переходом в сильнонеравновесное состояние с модификацией структуры, интенсификацией электрохимических свойств и последующей продолжительной релаксацией.

Объектами исследования выбраны хлориды некоторых редкоземельных металлов (РЗМ) цериевой подгруппы, для которых в литературе нет данных

по первому и второму эффектам Вина, по явлению их активации и релаксации в неравновесном состоянии. Полученные в работе результаты могут служить новым вкладом в физическую химию ионных расплавов и научной основой интенсификации технологий электрохимического получения и разделения РЗМ.

В работе использованы следующие методы: осциллографирование высоковольтных микросекундных импульсных разрядов, высоковольтная импульсная кондуктометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) и неравновесная молекулярная динамика (NEMD). Данные методы направлены на экспериментальное и теоретическое исследование важнейшей с практической точки зрения структурно-чувствительной характеристики ионных расплавов – электропроводности.

Спектроскопическое исследование стимулированной диссоциации структурных образований в ионных расплавах методом КРС проведено для расплавленных хлоридов $MgCl_2$ и $ZnCl_2$. Выбор этих солей связан с тем, что их равновесные свойства изучены на высоком уровне различными современными методами, они структурированы, хорошо активируются высоковольтными импульсными разрядами (ВИР), проявляют длительные времена релаксации (более 10 мин).

Цель и задачи диссертационной работы. Цель работы заключается в установлении закономерностей изменения электропроводности индивидуальных и смешанных расплавленных хлоридов Mg, Zn, La, Ce, Nd под действием высоковольтных импульсных разрядов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование зависимости электропроводности и степени активации индивидуальных и смешанных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$ от напряженности электрического поля.

2. Спектроскопическое исследование стимулированной диссоциации комплексных ионов в индивидуальных расплавах $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ под действием микросекундных высоковольтных импульсов методом комбинационного рассеяния света.

3. Определение по результатам моделирования методом молекулярной динамики структурных параметров и электропроводности неравновесных расплавленных хлоридов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$.

Научная новизна. Впервые получены экспериментальные данные об эффекте Вина, явлениям активации и релаксации индивидуальных и смешанных расплавленных хлоридов Mg, Zn, La, Ce, Nd. А также впервые проведено спектроскопическое подтверждение стимулированной диссоциации комплексных ионов в ионных расплавах под действием микросекундных высоковольтных импульсов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Зависимость электропроводности расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$ от напряженности электрического поля (эффект Вина).

2. Результаты определения степени активации электропроводности расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$, $0.8NdCl_3-0.2KCl$ в зависимости от параметров высоковольтных импульсных разрядов и динамики их релаксации в неравновесном состоянии.

3. Изменение спектров комбинационного рассеяния света индивидуальных расплавов $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ при их переходе в неравновесное состояние.

4. Закономерности изменения структуры и электропроводности расплавленных хлоридов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ при их переходе в неравновесное состояние методом молекулярной динамики.

Практическая и теоретическая значимость работы. Полученные в работе результаты по установлению зависимости электропроводности исследуемых расплавов от напряженности электрического поля с достижением предельных высоковольтных значений, закономерностей в активации данных расплавленных систем и их релаксации в неравновесном состоянии в зависимости от параметров активирующих высоковольтных импульсов, а также проведенный анализ изменения структуры и электропроводности соответствующих расплавов при переходе в неравновесное состояние могут служить вкладом в физическую химию расплавленных электролитов и научной основой интенсификации технологий электрометаллургии. Воздействуя на расплавленные электролиты через определенные промежутки времени высоковольтными импульсными разрядами, можно увеличить выход металла по току, снизить потенциалы разложения солей до термодинамических величин и снизить энергозатраты при получении металлов.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных и теоретических методов, адекватных поставленным задачам, воспроизводимостью результатов и согласованностью установленных закономерностей с имеющимися в литературе данными.

Личный вклад автора состоит в следующем:

- критическом анализе литературных данных;
- сборке ячеек для измерения электропроводности расплавов в инертной атмосфере;
- анализе и обработке экспериментальных данных, участии в интерпретации полученных результатов;
- проведении компьютерного моделирования методом молекулярной динамики с последующей обработкой полученных данных.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы представлены на XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик - 2010); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль - 2011); XVI Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург - 2013); XII Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Ялта - 2016); Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (Екатеринбург - 2017). По материалам диссертационной работы опубликовано 10 научных статей (3 из которых в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК) и 5 тезисных докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованной литературы.

Материал диссертации изложен на 112 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков, 11 таблиц, в списке использованной литературы 162 источника.

* * * * *

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность своему учителю Шабанову Осману Мехтиевичу, а также всем сотрудникам кафедры физической и органической химии Дагестанского государственного университета, принимавшим участие в работе или способствовавшим её выполнению.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Структура ионных расплавов MCl , MCl_2 и MCl_3

1.1.1. Структура расплавленных хлоридов щелочных металлов

Экспериментальное исследование строения ионных расплавов проводится методом дифракции рентгеновских лучей и нейтронов [5, 11-14].

Простые ионные расплавы содержат как минимум два сорта ионов, и описание их структуры требует знания трех парциальных функций радиального распределения (ПФРР) $g_{\alpha\beta}(r)$: катион-катионной ($g_{++}(r)$), катион-анионной ($g_{+-}(r)$) и анион-анионной ($g_{--}(r)$). ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ определяет вероятность нахождения частицы β -типа на расстоянии r от частицы α -типа, помещенной в начало координат ($r=0$). Среднее число частиц β -типа, которые попадают в сферический слой радиуса r и толщины dr в данный момент времени, равно:

$$dn_r = 4\pi\rho_\beta g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr \quad (1.1)$$

К настоящему времени методами рентгенографии и нейтронографии получены функции радиального распределения (ФРР) и структурные параметры для всех расплавленных хлоридов щелочных металлов (ХЩМ): LiCl [15-19]; NaCl [13, 20-23]; KCl [18, 24]; RbCl [18, 25, 26]; CsCl [18, 24, 26, 27]. Некоторые расплавы исследованы в разное время, различными методами и разными авторами. Подчас у разных авторов наблюдается разброс величин структурных параметров, выходящих за пределы погрешностей экспериментальных методов.

Расстояние между ближайшими соседями (r_{+-}) в ионных расплавах всегда меньше, чем в кристаллической решетке, и эта разность $\Delta r_1 = r_1^s - r_1^l$ составляет в среднем ($\frac{\Delta r_1}{r_1^s}$) для LiCl 0.21 Å (8%), для NaCl 0.15 Å (5%), для KCl 0.17 Å (5%), для RbCl 0.12 Å (3.5%), для CsCl 0.03 Å (0.8%).

Сокращение первого координационного радиуса при плавлении происходит одновременно с уменьшением первого координационного числа от 6 до, в основном, 4-5. В определении площади под первым пиком на ФРР наблюдается больший разброс, чем в определении абсциссы его максимума. Так, если для расплавленного KCl $r_1 \approx 3.1 \text{ \AA}$, то разные авторы для n_1 приводят значения от 3.5 до 6.1. Такой разброс, видимо, связан, с неоднозначной экстраполяцией правой ветви первого пика до оси r и, с другой стороны, с взаимным проникновением кривых $g_{+-}(r)$, $g_{++}(r)$ и $g_{--}(r)$. Как отмечает Б.Д. Антонов [26], в случае KCl, RbCl и др. ХЦМ у многих авторов определить положение второго максимума возможно лишь с большой неопределенностью. Поэтому в значениях r_2 и n_2 в расплаве у разных авторов наблюдаются не только количественные расхождения, но иногда и качественные (по отношению к кристаллу), особенно в определении n_2 . С другой стороны, это является ярким экспериментальным подтверждением “антикристалличности” расплавов ХЦМ, в которых дальний порядок иногда теряется сразу за первой координационной сферой.

1.1.2. Структура расплавленных хлоридов щелочноземельных металлов, MgCl₂ и ZnCl₂

Методами рентгенографии и нейтрографии получены ФРР и структурные параметры расплавленных CaCl₂ [13, 14, 23, 28], SrCl₂ [13, 23, 29], BaCl₂ [13, 14, 23, 30], MgCl₂ [23, 31] и ZnCl₂ [13, 14, 23, 32, 33].

Расстояние между ближайшими соседними ионами (r_{+-}) и число ионов (n_{+-}) в первой координационной сфере для CaCl₂ мало отличаются от данных для кристалла. В кристаллическом состоянии CaCl₂ расстояние между ионами Ca²⁺ и Cl⁻ составляет $\approx 2.70\text{-}2.72 \text{ \AA}$, а число ионов в первой координационной сфере равно 6. В расплаве же $r_{+-} \approx 2.72 \text{ \AA}$, а n_{+-} у разных авторов равно от 5.4 до 5.8. Для SrCl₂ и BaCl₂ катион-анионное удаление изменяется при плавлении не более чем на 5%, и взаимное расположение анион-анион не изменяется, хотя число ионов, реально занимающих свои

места, может быть различным. Например, в кристаллическом BaCl_2 при высоких температурах ионы Ba^{2+} имеют центрированное кубическое окружение ($n_1=8$), а в расплаве координация ионов Ba^{2+} падает до ~ 7 . Однако отношение расстояний анион-анион и катион-анион мало изменяется.

Хлорид магния дифракционным методом исследован в работе [31]. На рис. 3.28А представлены ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплавленного MgCl_2 . В табл. 3.1 приведены установленные из нейтронодифракционных структурных исследований структурные параметры расплава MgCl_2 . При плавлении MgCl_2 координационное число уменьшается от 6 до ~ 4 , октаэдрическое окружение в расплаве не сохраняется, оно становится тетраэдрическим.

В настоящее время химия и физика ZnCl_2 (расплавленного и стеклообразного) широко изучается из-за необычных физико-химических свойств и структурных проявлений. В жидкой фазе вблизи температуры плавления (591 К) ZnCl_2 показывает высокую вязкость, низкую электропроводность ($\sim 0.2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$), низкую ионную подвижность. Более того, он легко переохлаждается, переходя в стеклообразное состояние (375 К). Эти особенности часто объясняют, допуская существование в расплаве полимерообразной структуры, или «осколков кристаллической решетки» с промежуточным порядком. Рентгенографические эксперименты расплава ZnCl_2 вблизи температуры плавления привели авторов [32] к выводу о том, что расплав имеет структуру ионного типа, подобную структуре кристаллического ZnCl_2 , в которой Zn^{2+} занимают тетраэдрические вакантные места в плотной упаковке ионов Cl^- . По мнению авторов, расплав не содержит нейтральных молекул, но расположение ионов упорядочено в виде тетраэдров ZnCl_4^{2-} .

Первое координационное число n_+ в расплаве ZnCl_2 больше 4 (табл. 3.1), а первый координационный радиус $r_{+}=2.29-2.35 \text{ \AA}$ [33]. Кривая ФРР $g_+(r)$ расплава содержит острый высокий пик ($h_+=5.2$), $g_{++}(r)$ и $g_{--}(r)$ практически совпадают и не проникают в первый пик (рис. 3.29А). Это свидетельствует о

наличии в расплаве обособленных прочных образований $ZnCl_n^{(n-2)-}$ (по дифракционным данным $n=4$). Обособленность подобных структурных образований проявляется в том, что одноименные ионы не проникают в первую координационную сферу. Если расплав менее структурирован, то будет наблюдаться это проникновение. Очевидно, что с ростом радиуса катиона комплексные образования становятся все менее прочными и менее обособленными и расплав – менее структурированным.

1.1.3. Структура расплавленных хлоридов лантаноидов

Редкоземельные металлы (РЗМ), в частности, лантаноиды цериевой подгруппы широко применяются в различных современных отраслях техники. В больших масштабах получают чистые La, Ce, Nd и их сплавы и преимущественно – из сред расплавленных безводных хлоридных электролитов $LnCl_3-MCl$ ($Ln=La, Ce, Nd$; $M=Na, K$).

Структурные свойства расплавленных хлоридов лантаноидов $LnCl_3$ в значительной степени исследованы современными дифракционными и спектроскопическими методами в работах [34-36]. Авторы данных работ указывают на то, что структура расплавленных хлоридов редкоземельных металлов (ХРЗМ) $LnCl_3$ одинакова. Она представляет собой рыхлую сетку, состоящую из более или менее искаженных октаэдров $LnCl_6^{3-}$, соединенных ребрами друг с другом. Степень искажения октаэдров уменьшается в ряду $Br^- \rightarrow Cl^- \rightarrow F^-$ вследствие усиления энергии связи металл-лиганд. Таким образом, ионы Ln^{3+} имеют в расплавах координационное число n_{+-} , близкое к 6, и локальную симметрию, близкую к Oh .

При плавлении галогенидов редкоземельных металлов образуется рыхлая ионная сетчатая структура в противоположность ковалентной сетчатой структуре, характерной, например, для расплавленных $BeCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$. Основное упорядочение возникает вследствие кулоновского отталкивания между поливалентными ионами.

В табл. 3.1 приведены установленные из нейтронодифракционных структурных исследований структурные параметры расплава CeCl_3 [35].

1.2. Электропроводность ионных расплавов MCl , MCl_2 и MCl_3 . Эффект Вина

1.2.1. Электропроводность расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов

По многим физическим свойствам ионные расплавы сходны с молекулярными жидкостями (вязкость, показатель преломления, плотность, поверхностное натяжение), но сильно отличаются в отношении температуры плавления и электропроводности. При плавлении соли, как правило, происходит резкое увеличение электропроводности. Это является следствием нарушения дальнего порядка и увеличения подвижности ионов. Физико-химическим свойствам, в частности электропроводности, ионных расплавов посвящен ряд обзоров и статей [1-4, 37].

Электропроводность ионных расплавов непосредственно связана с движением ионов и зависит от их природы и взаимодействия между ними. Для того чтобы судить о закономерностях изменений электропроводности расплавленных ХЦМ и ХЦЗМ при переходе от одного катиона к другому, из данных по удельной электропроводности и плотности [38], были рассчитаны молярные электропроводности расплавов, вблизи их температур плавления, по формуле:

$$\lambda = \chi \frac{M}{\rho} \quad (1.2)$$

На рис. 1.1 показан график зависимости молярной электропроводности расплавленных ХЦМ, ХЦЗМ и MgCl_2 от ионного момента катионов ($\frac{z}{r_{M^{z+}}}$) при температурах близких к плавлению соответствующих солей. Радиусы катионов взяты по Гольдшмидту [39].

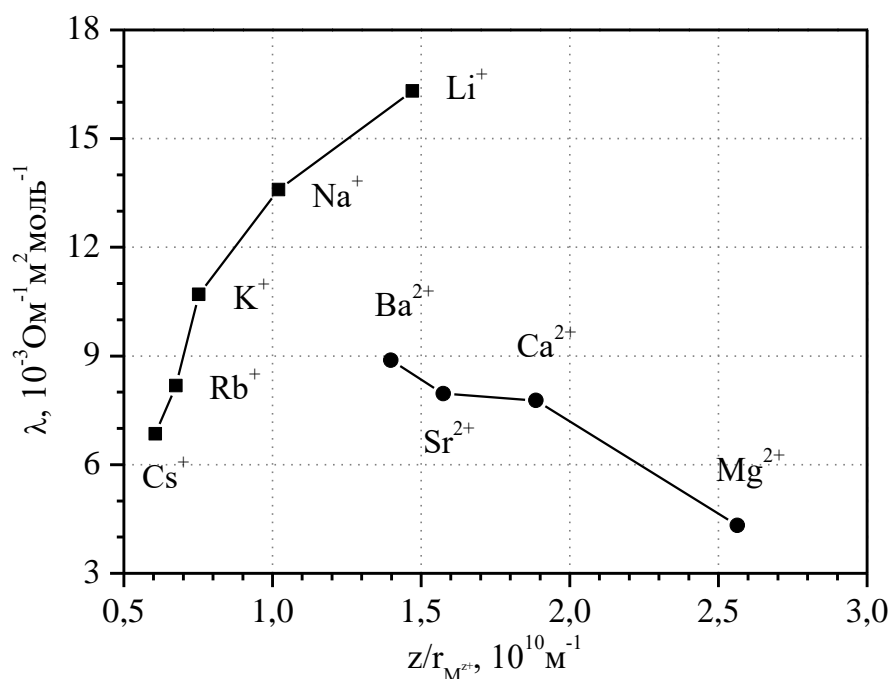


Рис. 1.1. Зависимость молярной электропроводности расплавленных ХЦМ, ХЦЗМ и MgCl_2 от ионного момента катионов при температурах близких к плавлению соответствующих солей ($+10^\circ\text{C}$)

Как видно из рис. 1.1, электропроводность расплавов изменяется в ряду $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl} > \text{CsCl}$. Перенос тока в расплавах осуществляется главным образом подвижными катионами, а вязкость обеспечивается менее подвижным анионом Cl^- . Из рисунка также видно, что при общем анионе Cl^- не всегда молярная электропроводность уменьшается в ряду с увеличением радиуса катиона $r_{M^{z+}}$. Так, в расплавах ХЦЗМ и MgCl_2 наблюдается обратная тенденция: наименьшая молярная электропроводность у MgCl_2 и наибольшая у BaCl_2 . Такое отличие связано с тем, что катионы ХЦЗМ и MgCl_2 оказывают сильное поляризующее действие на анионы Cl^- , особенно при нарушенной симметрии, и это действие усиливается с увеличением ионного момента катионов.

1.2.2. Электропроводность расплавленных хлоридов лантаноидов

Достаточно подробный обзор научной литературы по электропроводностям расплавленных индивидуальных хлоридов

лантаноидов приведен в диссертационной работе Потапова Алексея Михайловича [40], из сопоставления данных им сделаны следующие выводы:

- Электропроводность индивидуальных расплавленных ХРЗМ изучена очень неравномерно. Наибольшее количество данных приходится на хлориды лантана и празеодима.
- Во многих случаях значения электропроводности, полученные разными авторами, не согласуются друг с другом. Так размах значений для LaCl_3 достигает 37%, для CeCl_3 – 33%, для NdCl_3 – 66% (во всех случаях при 1173 К). И это притом, что погрешность значений, приводимая авторами, не превышает 1-2%. Важно отметить, что речь вовсе не идет о разнице между старыми и новыми результатами. В большинстве случаев максимальное расхождение наблюдается между наиболее новыми данными.
- Несмотря на то, что электропроводность расплавов LnCl_3 изучали примерно 15 независимых ученых или групп исследователей, только одну работу можно назвать в полной мере систематической [41]. В ней измерены электропроводности всех расплавленных LnCl_3 (кроме PmCl_3). Из других работ можно отметить статью А.В. Ковалевского [42], где приводятся электропроводности 9 LnCl_3 .

В трех работах [41-43] проанализирована тенденция изменения электропроводности в ряду расплавленных LnCl_3 . Результаты также существенно не согласуются друг с другом.

В работе [41] найдено, что изменение электропроводности в ряду РЗМ немонотонно и что можно четко выделить четыре сегмента: La – Nd и Nd – Gd, Gd – Ho и Ho – Lu (то есть по два в цериевой и иттриевой подгруппах РЗМ). Такое деление называется тетрадным эффектом [44].

На рис. 1.2 приведена молярная электропроводность расплавленных хлоридов лантаноидов при двух температурах в зависимости от обратного радиуса катиона Ln^{3+} . Она плавно уменьшается в ряду от LaCl_3 до YCl_3 и от SmCl_3 до ErCl_3 . Авторы [42] объясняют это лантаноидным сжатием – постепенным уменьшением в том же ряду атомных и ионных радиусов металлов.

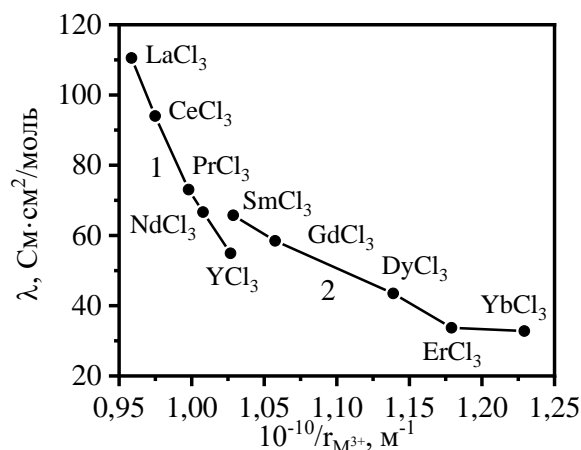


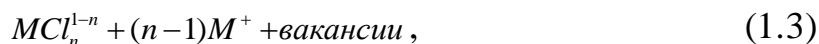
Рис. 1.2. Молярная электропроводность индивидуальных расплавленных LnCl_3 по данным [42]. 1 – 777 °С; 2 – 797 °С

1.2.3. Зависимость электропроводности ионных расплавов от напряженности электрического поля

В литературе имеются сведения, касающиеся зависимости электропроводности расплавленных ХЩМ и ХЩЗМ от напряженности электрического поля (НЭП) (эффект Вина) [45-51]. Электропроводность ионных расплавов, подобно растворам электролитов, возрастает с увеличением НЭП и при некоторых ее значениях, зависящих от температуры и природы солей расплава, достигает предельного значения, оставаясь дальше постоянной. Предельные электропроводности достигаются при напряженностях поля $\sim 10^6$ В/м. На рис. 1.3 в качестве примера представлен график зависимости молярной электропроводности расплавленного NaCl от НЭП при нескольких температурах.

Увеличение электропроводности расплавов с ростом НЭП объясняется в рамках автокомплексной модели строения расплавленных солей [52], где расплавленную соль (ионный расплав) можно рассматривать как некоторую систему комплексных ионов, свободных ионов и пустот, взаимное расположение которых неупорядоченно и подчиняется законам статического распределения.

Согласно автокомплексной модели строения расплав ХЦМ можно представить, как неупорядоченную смесь ионов:



где $M^+ - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$.

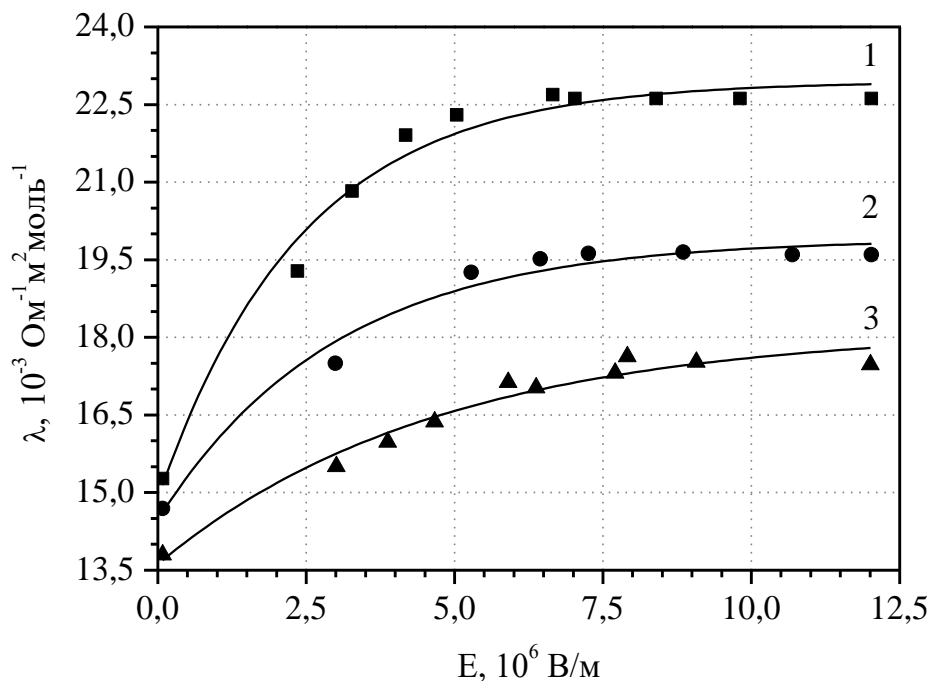


Рис. 1.3. Зависимость электропроводности расплавленного NaCl от НЭП при 1223 К (1), 1049 К (2) и 1003 К (3)

Структура ионных расплавов характеризуется наличием ионной атмосферы, т.е. ближайшими соседями иона являются противоположно заряженные частицы. В равновесном состоянии ионная атмосфера симметрична. При наложении внешнего электрического поля центральный ион и его окружение движутся в противоположных направлениях, и симметрия ионной атмосферы нарушается, движущиеся ионы подвержены релаксационному торможению [53, 54]. Вследствие конечного времени релаксации τ , электропроводность ионного расплава должна зависеть от НЭП, причем с увеличением НЭП дрейфовая скорость иона возрастает и может оказаться такой, что ионная атмосфера не будет успевать восстанавливаться при его движении (снимется релаксационное торможение). Этому случаю соответствует условие:

$$l \leq \tau v \quad (1.4)$$

где l – толщина ионной атмосферы (радиус экранирования Дебая); τ – время релаксации; v – скорость движения иона.

Увеличение электропроводности ионных расплавов на десятки процентов невозможно объяснить только снятием релаксационного торможения ионов. Согласно эффекту Дебая-Фалькенгагена, в электролитах релаксационная доля проводимости зависит от частоты переменного тока. При частотах $\omega \rightarrow \infty$ частично снимается релаксационное торможение, что имеет место и в расплавленных электролитах, тогда как электрофоретическое торможение, наблюдаемое в растворах электролитов, в ионных расплавах отсутствует. В то же время в сильных электрических полях энергия ионов может оказаться равной или больше энергии их связи в квазирешетки, что должно привести к разрушению квазирешетки и увеличению числа переносчиков тока.

В индивидуальных расплавах ХЦМ и ХЦЗМ предельные подвижности ионов зависят от природы расплавленных солей. Сопоставление произведений $\lambda_i^\infty \cdot \eta$ (η – вязкость расплава, λ_i^∞ – предельная молярная электропроводность иона) для ионов в данной соли при различных температурах и в различных солях, содержащих эти ионы, показывает, что приведенная предельная подвижность отдельного иона $\lambda_i^\infty \cdot \eta$, а следовательно, и $\lambda^\infty \cdot \eta$ расплава соли, практически не изменяется в диапазоне 100 °С выше температуры плавления:

$$\lambda^\infty \cdot \eta = const \quad (1.5)$$

Постоянство приведенных предельных молярных электропроводностей ионов $\lambda_i^\infty \cdot \eta$ независимо от температуры и природы соли, в которую входят ионы, позволяет утверждать, что для предельных молярных электропроводностей расплавленных ХЦМ и ХЦЗМ выполняется правило

Вальдена-Писаржевского, по крайней мере, в интервале 100 °С выше их температур плавления.

1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света ионных расплавов

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), являющаяся одним из средств исследования колебательных частот сложных частиц, представляет значительный интерес для изучения строения ионных расплавов, так как непосредственно отвечает на вопрос о наличии в этих системах относительно долгоживущих многоатомных ионов, в том числе автокомплексных ионов. Изучение спектров КРС в ионных расплавах начато в 40-е годы XX века (например, [55, 56]), однако систематических исследований в этой области до 60-х годов XX века не было.

Хотя в литературе имеется большое количество исследований ионных расплавов методом спектроскопии КРС, они связаны с колебательной спектроскопией ионных комплексов и ограничены по значению волнового числа 500 см⁻¹. В первой работе по инфракрасной спектроскопии (ИКС) [57] приведены частоты колебаний решеточного типа для расплава LiCl при 695°C (~350 см⁻¹) и расплава KCl при 830°C (~220 см⁻¹), указанные значения весьма отличаются от решеточных колебаний кристаллических ХЦМ, эти частоты характеризуют кристаллы в основном с кубической решеткой и координационным числом, равным 6, (кроме солей цезия). При плавлении наблюдается уменьшение координационного числа с 6 примерно до 4, в соответствии с данными дифракционных исследований таких расплавов [21, 58, 59], частоты колебаний (в пренебрежении другими эффектами), естественно, должны иметь более высокие значения.

Авторы работ [60-64] приводят спектры рассеяния поляризованного и деполаризованного света расплавленных ХЦМ, расплав LiCl проявляет более широкие спектры, чем расплав RbCl, это согласуется с тем что, ион лития легче по массе, чем ион рубидия и более сильным межйонным

взаимодействием в расплаве LiCl. Авторы также отметили, что и поляризованный, и деполяризованный спектр расплава RbCl не имеет какой-либо разрешенной структуры, в то время как спектр расплава LiCl имеет выраженные плечи и в поляризованном спектре, и в деполяризованном спектре, он более структурирован.

В работе [65] зарегистрированы спектры КРС поликристаллического CaCl₂ в интервале 20-775 °С и его расплава при 800 °С. Из сравнения спектров КРС поликристаллического CaCl₂ при температурах, близких к температуре плавления, и расплава можно сделать вывод о том, что при плавлении CaCl₂ происходит искажение локальной симметрии в результате ослабления связи Ca²⁺-Cl⁻ и усиление ангармонизма колебаний.

В ранних работах (например, [66]) спектр КРС расплавленного MgCl₂ интерпретировали как характеризующий кристаллоподобную полимерную структуру октаэдрически координированного катиона Mg²⁺ (241 см⁻¹). Последующие исследования [67, 68] не внесли дополнительной ясности в этот вопрос: в [67] не удалось зафиксировать спектр КРС MgCl₂ при 710 °С; в [68], хотя спектр КРС и был получен, выявленные частоты 195 и 102 см⁻¹ были связаны соответственно с полносимметричными колебаниями внутри слоев Cl⁻ и скользящим движением слоев относительно друг друга. Однако в обоих случаях наличие сложных автокомплексных ионов и сохранение слоистой квазирешетки не вызывало сомнения. Позднее в работе [69] спектр КРС индивидуального расплава MgCl₂ показывает полностью поляризованный пик при 205 см⁻¹ (рис. 1.4). Подтверждается существование тетраэдрических комплексных ионов MgCl₄²⁻, доля которых среди возможных структурных единиц составляет 30%. Авторы данной работы не нашли подтверждений возможного существования октаэдрических ионов MgCl₆⁴⁻ и ионов MgCl₃.

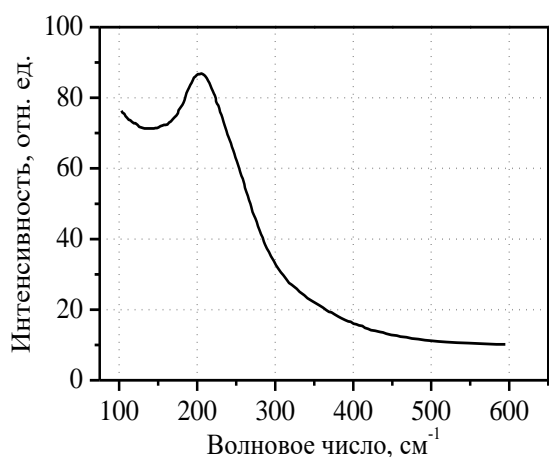


Рис. 1.4. Поляризованный спектр КРС расплавленного MgCl_2 при $740\text{ }^\circ\text{C}$ [69]

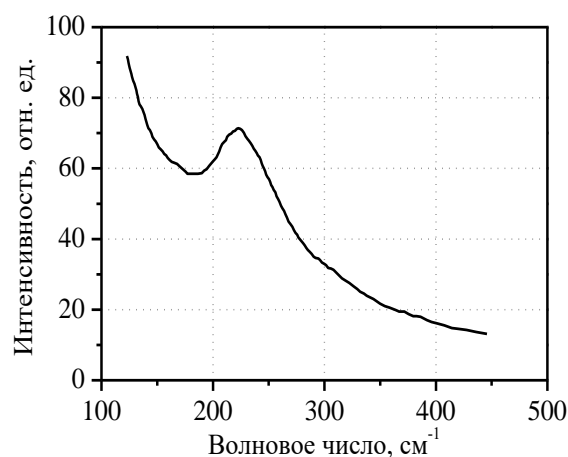


Рис. 1.5. Поляризованный спектр КРС расплавленного ZnCl_2 при $342\text{ }^\circ\text{C}$ [75]

Анализ спектров КРС расплавленных MgCl_2 , CaCl_2 и SrCl_2 [70-72] показал, что узкая центральная часть обусловлена спектрами КРС второго порядка, возникающими за счет бинарных столкновений. Широкая центральная часть представляет собой спектр КРС первого порядка, возникающий за счет ионных токов в расплаве (электропроводности). Наконец, смещенные от центра линии, проявляющиеся в спектрах КРС в виде плеч или дискретных максимумов, соответствуют оптическим модам, происхождение которых связано с частичной упорядоченностью расплавов и образованием агрегатов состава MCl_4^{2-} . Частоты максимумов этих линий, наиболее отчетливо заметных в поляризованных спектрах, убывают с уменьшением атомной массы катиона. Спектр расплава CaCl_2 не содержит отдельной, разрешенной полосы, которую можно было бы отнести к комплексу кальция, как MgCl_4^{2-} в расплаве MgCl_2 [73].

Спектр КРС расплавленного ZnCl_2 , по данным [74], подтвержденным и другими исследователями, указывает на преимущественное существование в расплаве полимерных ассоциатов $(\text{ZnCl}_2)_n$, построенных тетраэдрами $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и связанными мостиковыми связями $\text{Zn}^{2+}-\text{Cl}^-$. Линия спектра КРС около 230 см^{-1} отнесена к полимеру $(\text{ZnCl}_2)_n$. Повышение температуры

приводит к уменьшению степени полимеризации, однако и при 500 °С полимерная структура расплава в основном сохраняется. Помимо этого, в расплаве отмечены молекулы $ZnCl_2$, ионы $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$. К полносимметричному колебанию молекулы отнесена линия 305 cm^{-1} , ионов – 290 cm^{-1} ($ZnCl_3^-$) и около 280-266 cm^{-1} ($ZnCl_4^{2-}$). В работе [75] также отмечена линия пика спектра КРС около 230 cm^{-1} для расплавленного $ZnCl_2$ при температуре 342 °С (рис. 1.5).

1.4. Моделирование ионных расплавов MCl , MCl_2 и MCl_3 методом молекулярной динамики

1.4.1. Моделирование ионных расплавов MCl и MCl_2 в равновесном состоянии

Метод молекулярной динамики (МД) был разработан Б. Олдером и Т. Уэйнрайтом в середине 50-х годов XX века [76, 77]. Суть этого метода заключается в расчете на компьютере координат движения частиц физического объекта (молекулы, жидкости или твердого тела). Метод МД во многих случаях оказывается более производительным, чем прямой эксперимент. В частности, когда условия опыта слишком жесткие (напр., высокие температуры или давления), или объект имеет высокую реакционную способность [78].

В научной литературе имеется много работ посвященных моделированию ионных расплавов в равновесном состоянии [82-105] методом молекулярной динамики (МД), и небольшое количество работ по моделированию в неравновесном состоянии [106-109], к изучению которых с помощью метода МД только приступают.

При построении моделей ионных расплавов чаще всего применяются межчастичные потенциалы парного взаимодействия (ППВ) Борна-Майера (БМ) и Борна-Майера-Хаггинса (БМХ). Потенциал БМХ включает кулоновский вклад, вклад от отталкивания ионных оболочек (параметры ρ и

b) и Ван-дер-Ваальсовы добавки (параметры C_{ij} и D_{ij}) и имеет достаточно простой вид:

$$U_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + b \cdot \left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j}\right) \cdot \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8}, \quad (1.6)$$

где σ_i – радиус i -го иона, n_i – число электронов на внешней оболочке i -го иона, z_i – относительный заряд i -го иона. Фуми и Тоси [79, 80] определили значения параметров потенциала БМХ для ряда хлоридов, используя данные о свойствах соответствующих кристаллов, эти параметры приведены в работе [81].

Компьютерное моделирование расплава LiCl с ППВ БМХ и параметрами Фуми-Тоси проведено в работах [82-84]. Полученная авторами статьи [82] ФРР $g_{+-}(r)$ имеет расхождение по высоте первого пика (расчетная высота пика ниже дифракционной) и по форме левого склона первого пика (расчетное минимальное межчастичное расстояние гораздо меньше фактического). Для ФРР $g_{++}(r)$ и $g_{--}(r)$ наблюдаются примерно такие же расхождения. В работе [83] рассчитанные термодинамические величины хорошо согласуются с экспериментальными данными. Также в работах [83, 84] рассчитаны коэффициенты диффузии и удельные электропроводности расплавленных LiCl, NaCl и KCl. Полученные значения сравниваются с экспериментальными данными.

В научной литературе имеется много работ посвященных моделированию расплавленного NaCl, в данном обзоре приведем некоторые из них. Рассчитанные термодинамические свойства расплава NaCl при 1273 К [83], хорошо согласуются с экспериментальными данными. В этой работе рассчитаны также коэффициенты самодиффузии, которые для NaCl составляют $D_+ = 1.54 \cdot 10^{-4}$ см²/с и $D_- = 1.10 \cdot 10^{-4}$ см²/с. В работе [85] выполнен расчет вязкости расплавленного NaCl методом МД, для моделирования был использован потенциал БМХ. Полученные значения вязкости, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. В работах

[83, 86, 87] получены коэффициенты диффузии ионов и электропроводность расплавленного NaCl, для моделирования был использован ППВ БМХ, с параметрами Фуми и Тоси.

Рассчитанные в работах [83, 84, 86] термодинамические свойства, коэффициенты диффузии ионов и электропроводность расплавленного KCl хорошо согласуются с экспериментальными данными. В работе [88] исследовали модели расплавленного KCl при 1045-2874 К и давлениях до 5 кбар. Получено хорошее согласие с опытными данными для плотности, температуры плавления, уравнения состояния, энтропии и межчастичных расстояний. Для моделирования использован потенциал ВМХ, с параметрами Фуми и Тоси. Теплота плавления обусловлена в основном изменением кулоновского вклада в энергию.

В работе [89] авторы приводят сравнение структуры и некоторых динамических свойств расплавленных галогенидов рубидия смоделированных методом МД. Для моделирования использован потенциал ВМХ, с параметрами Фуми и Тоси. Полученные средние квадраты смещений ионов изменялись в зависимости от времени линейно. В случае расплавленного RbCl при 1339 К получены ФРП $g_{\alpha\beta}(r)$, структурные характеристики которых таковы: $r_{+-}=3.1 \text{ \AA}$, $g(r_{+-})=3.8$; $r_{++}=4.8 \text{ \AA}$, $g(r_{++})=1.6$; $r_{--} = 4.5 \text{ \AA}$, $g(r_{--}) = 1.5$. В работе [90] было проведено моделирование расплавленного RbCl при 1023 К, использован потенциал БМХ с параметрами Фуми и Тоси. Расчеты проводились с моделью жестких ионов и моделью поляризуемых ионов. Авторы данной работы, анализируя структурные параметры, делают вывод о том, что МД модель с поляризуемыми ионами лучше моделирует структуру, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными, чем МД модель с жесткими ионами.

Расплав CsCl моделировали в [91] методом МД с потенциалами БМХ. Здесь согласие заметно хуже, чем в случае LiCl, NaCl и KCl. Сопоставляя

данные для ХЦМ, можно видеть, что согласие эксперимента с расчетами ухудшается при движении катиона сверху вниз по периодической системе. Это означает, что потенциалы БМХ для хлоридов тяжелых металлов менее надежны.

Китайскими учеными, в работе [92], проведено компьютерное моделирование методом МД локальной структуры (ПФРР) и транспортных свойств (коэффициенты диффузии ионов, вязкость и т.п.) расплавленных ХЦМ, с потенциалом БМХ и параметрами Фуми-Тоси. Наблюдаются расхождения рассчитанных структурных параметров с соответствующими экспериментальными величинами, причем для расплава LiCl эти расхождения значительны.

Компьютерное моделирование расплавленных ХЦМ, $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ по известным дифракционным данным проведено с помощью алгоритма BELION [93, 94]. Итерационный алгоритм BELION позволяет строить модели ионных или частично ионных систем по известным дифракционным ПФРР.

Моделирование расплавленного $MgCl_2$ при 998 К методом МД с помощью алгоритма BELION проведено в работе [93]. Первой была построена модель с зарядом ионов магния равным +2.0, а затем она служила начальным состоянием для дальнейшего моделирования. Далее были построены модели $MgCl_2$ с различными зарядами ионов магния от 1.5 до 2.2 и числом ионов $N=747$. Минимум потенциальной энергии достигается при заряде иона магния около 2.05. С учетом возможных ошибок аппроксимации потенциалов ионизации и энергии сродства можно принять, что заряды ионов равны +2.0 и -1.0. Модельные структурные параметры расплавленного $MgCl_2$ при заряде +2.0 в целом неплохо согласуются с дифракционными ФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ [31].

В работе [93] моделирование расплавленного $CaCl_2$ при 1093 К проведено в основном расчетном кубе размером 747 ионов, методом МД с

помощью алгоритма BELION. Энергия атомизации максимальна (712 кДж/моль) при заряде ионов кальция +2.04, близком к стандартному заряду +2.0. Однако во всем интервале зарядов давление системы слишком высоко (18–20 ГПа), а энергия атомизации гораздо меньше фактической (1184 кДж/моль). Таким образом, модели оказались сильно сжатыми. Основное сомнение вызывает форма и положение пиков ФРР для $g_{++}(r)$.

Моделирование расплавленного SrCl_2 при 1198 К с помощью алгоритма BELION провели на моделях из 747 частиц при значениях заряда ионов стронция от 1.8 до 2.3 [93]. Максимум энергии атомизации достигается при значении заряда +2.08. Далее была построена алгоритмом BELION модель SrCl_2 , содержащая 1968 ионов, при значении заряда +2.1. Расчетная энергия атомизации расплава SrCl_2 очень близка к фактической величине 1219 кДж/моль. Хорошее согласие ФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ модели с дифракционными данными получено всюду, за исключением области первых пиков $g_{+}(r)$ и $g_{++}(r)$.

Моделирование расплавленного BaCl_2 при 1298 К с помощью алгоритма BELION провели на моделях из 747 частиц (длина ребра основного куба 30.184 Å) и зарядами ионов бария от 2.0 до 2.3 [93]. Максимальная энергия атомизации (1325 кДж/моль) получена при зарядах ионов +2.12 и -1.06. Далее была построена модель хлорида с зарядом катиона бария +2.1. Согласие энергии атомизации с опытом (1278 кДж/моль) вполне удовлетворительное. Согласие модельных ФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ хлорида с дифракционными данными здесь очень хорошее. Расхождения по величине координационных чисел связаны с тем, что в случае $g_{++}(r)$ и $g_{-}(r)$, радиусы сфер ближайших соседей определяются нечетко (первые минимумы на ФРР слишком пологи).

Модели расплавленного ZnCl_2 при 600 К размером 747 ионов в основном кубе строили методом МД с помощью алгоритма BELION [95]. Заряды ионов цинка варьировали от 1.6 до 2.2. В соответствии с вариационным принципом заряд ионов цинка очень близок 2.0. Энергия атомизации составляет 758.6 кДж/моль и почти равна термодинамической

оценке 753.6 кДж/моль. Модельные функции $g_{\alpha\beta}(r)$ расплавленного $ZnCl_2$ неплохо согласуются с дифракционными данными, особенно $g_{+-}(r)$. Несмотря на большое число итераций алгоритма BELION, не удается получить полное совпадение с экспериментальным ФРР $g_{\alpha\beta}(r)$.

В работе [96] использовалась полуэмпирическая модель для описания межионного взаимодействия с использованием экспериментальных данных о структуре расплавленных солей. Результаты, представленные для расплавленного $CaCl_2$ при $T=1093$ К показали, что рассчитанная структура ($r_{+-}= 2.65\text{\AA}$, $r_{++}= 3.34\text{\AA}$, $r_{--}= 3.65\text{\AA}$, $n_{+-}= 5.2$, $n_{++}= 4.4$, $n_{--}= 8.7$) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

МД моделирование ионной проводимости расплавленного $SrCl_2$, при температуре плавления, проведено в работе [97], где использована модель жестких ионов с потенциалом БМХ. Полученные значения коэффициентов диффузий ионов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Автором (В. К. Sharma) [98] проведена большая исследовательская работа по изучению свойств и структуры ионных расплавов $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ с помощью метода МД. В данной работе для моделирования был использован потенциал парного взаимодействия БМХ с учетом ионной поляризации. Из рассчитанных ФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ получены следующие координационные радиусы для Zn-Cl, Cl-Cl и Zn-Zn: 2.26 Å, 3.63 Å и 3.77 Å, эти расстояния получены с точностью до 0.03, 0.08 и 0.03 по сравнению с экспериментальными данными [33]. Соответствующие значения для хлорида магния, 2.43Å, 3.56Å и 3.86Å, хорошо коррелируют с экспериментальными результатами [31] с точностью до 0.01 Å, 0.00 Å и 0.05 Å. Наблюдаемые минимумы после основных пиков g_{+-} объясняются авторами как обмен между ионами в первой координационной сфере.

В работе [99] использован потенциал БМХ, с параметрами Фуми и Тоси, для компьютерного моделирования $ZnCl_2$ при 600 К. Рассчитанная энергия

превышала опытные данные (-2544 кДж/моль) на 17%. Рассчитанное расстояние $g_{++}(r)$ оказалось значительно больше, чем $g_{-}(r)$, из-за сильного отталкивания двухзарядных ионов цинка, хотя опыт дает примерное равенство этих расстояний.

В работе [100] проведено компьютерное моделирование структуры и анализ спектров КРС расплавленного $ZnCl_2$ (при 600 К) современным квантово-механическим методом МД из первых основополагающих принципов без привлечения эмпирических предположений (*Ab initio*). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

1.4.2. Моделирование расплавленных хлоридов лантаноидов

Моделированию структурно-динамических свойств индивидуальных хлоридных расплавов лантаноидов посвящено относительно мало работ [101-105], в данном обзоре кратко рассмотрим некоторые из них.

Авторами [101] проведена одна из первых работ по исследованию структуры расплавленных трихлоридов лантаноидов методом МД. Для моделирования был использован потенциал БМ без учета дисперсионных и квадрупольных поправок, в работе показано влияние атомных размеров катионов лантаноидов (Ln^{3+}) на ПФРР, координационные числа ($n_{\alpha\beta}$) и радиусы ($r_{\alpha\beta}$). Наблюдаются расхождения с экспериментальными данными.

В работе [102] для моделирования локальной структуры $DyCl_3$ был использован потенциал БМХ без учета квадрупольного взаимодействия, наблюдается значительное расхождение рассчитанной ПФРР $g_{++}(r)$ по сравнению с экспериментальными данными нейтронографии.

В работе [103] представлены рассчитанные методом МД ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава $LaCl_3$ (рис. 1.6). Для моделирования был использован потенциал БМ без учета дисперсионных и квадрупольных поправок, с параметрами Фуми и Тоси.

Авторами работы [104] была рассчитана молекулярная геометрия и колебательные частоты редкоземельных трихлоридов (YCl_3 , CeCl_3 , DyCl_3) и их димеров. Было указано, что структуры мономерных редкоземельных трихлоридов имеют D_{3h} -симметрию, а их димеры имеют D_{2h} -симметрию.

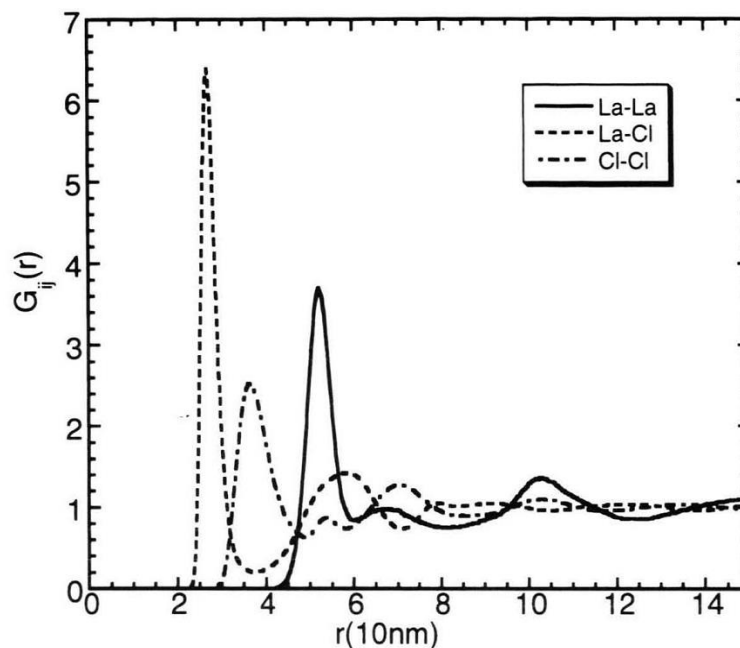


Рис. 1.6. Рассчитанные методом МД ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава LaCl_3 [103]

В работе [105] изучена локальная структура вокруг ионов La^{3+} в расплавленном LaCl_3 и его смесях с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов с использованием методов расширенной рентгеноструктурной абсорбции (XAFS) и молекулярной динамики. Было показано, что в разбавленных смесях катионы La^{3+} способны принимать очень стабильную октаэдрическую координационную геометрию.

1.4.3. Общие представления неравновесной молекулярной динамики ионных жидкостей

Авторами в работе [106] приводятся общие представления неравновесной молекулярной динамики (NEMD) плотных ионных жидкостей. Для моделирования был использован потенциал:

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\frac{d}{r} \right)^{12} + \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r}, \quad (1.7)$$

где r – расстояние между ионами, ε – глубина потенциальной ямы, d – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю, Q_i – заряд i -го иона. Результаты по неравновесной структуре (ФРР) (рис. 1.7) и удельной электропроводности (рис. 1.8), сравниваются авторами с соответствующими равновесными значениями МД (EMD) моделирования для той же системы.

Как видно из рис. 1.7 структура неравновесной ионной жидкости упрощается (пик уменьшается и становится шире), однако первый координационный радиус (r_{+-}) неравновесной ионной жидкости больше, чем у равновесной ионной жидкости. Из рис. 1.8 видно, что удельная электропроводность (σ) неравновесного расплава больше удельной электропроводности (~2.2 мОм/см) равновесного расплава и увеличивается с ростом напряжённости электрического поля (линейно).

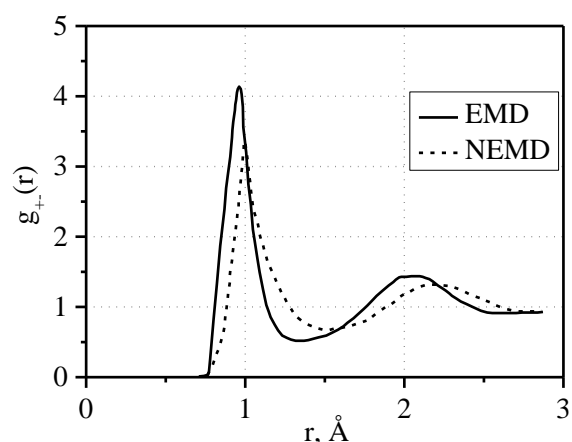


Рис. 1.7. Рассчитанная равновесная и неравновесная ФРР $g_{+-}(r)$ плотной ионной жидкости

Авторами [107] проведено МД моделирование неравновесного расплава NaCl во внешнем электрическом поле, ими предлагается решение проблемы контроля температуры (одна из основных проблем метода неравновесной молекулярной динамики) в виде так называемого «конфигурационного выражения» (конфигурационный термостат), которое не зависит от скорости, для вычисления температуры:

$$k_b T_{conf} = - \frac{\sum_i F_i^2}{\sum_i \nabla_i \cdot F_i}, \quad (1.8)$$

где T_{conf} – температура термостата, F_i – сила действующая на i -й ион. Моделирование проведено с использованием потенциала БМХ

(с параметрами Фуми и Тоси) для системы из 512 частиц, при $T=1500$ К и $\rho = 1500$ кг/м³. Полученные результаты зависимости удельной электропроводности (σ) от НЭП (E), представлены на рис. 1.9. Как видно из этого рисунка с увеличением силы внешнего электрического поля удельная электропроводность почти линейно возрастает.

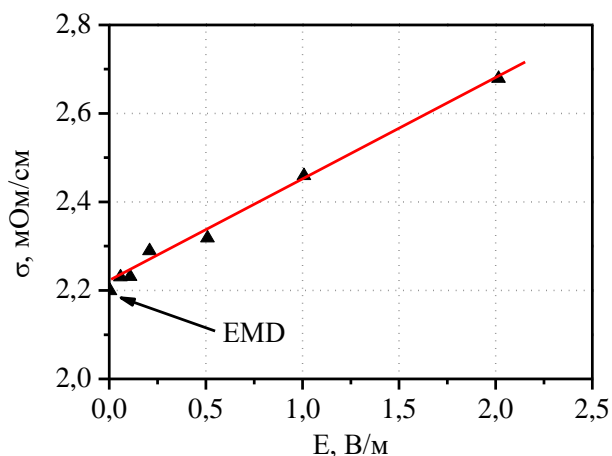


Рис. 1.8. Смоделированная зависимость удельной электропроводности от НЭП для плотной ионной жидкости, и ее сравнение с равновесной величиной удельной электропроводности

В работах [108, 109] рассчитана теплопроводность и электропроводность равновесных и неравновесных ионных расплавов NaCl и KCl методом МД с использованием потенциала БМХ и параметрами Фуми и Тоси. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для равновесных систем.

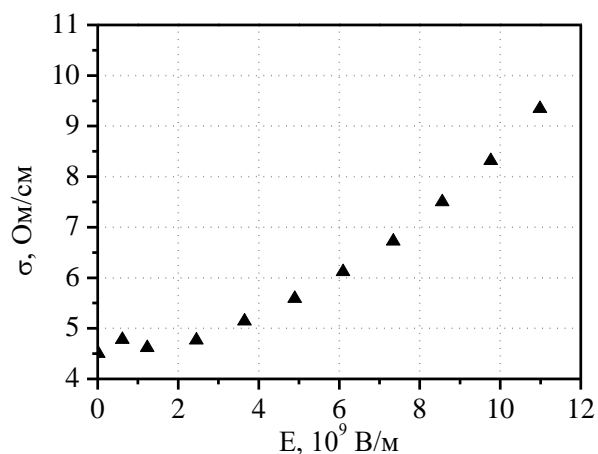


Рис. 1.9. Зависимость удельной электропроводности расплавленного NaCl от НЭП с конфигурационным термостатом

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика высоковольтной импульсной кондуктометрии

2.1.1. Электрическая схема высоковольтного импульсного устройства

Для исследования поведения ионных расплавов в сильных электрических полях была использована усовершенствованная экспериментальная импульсная высоковольтная установка, принципиальная электрическая схема которой приведена на рис. 2.1.

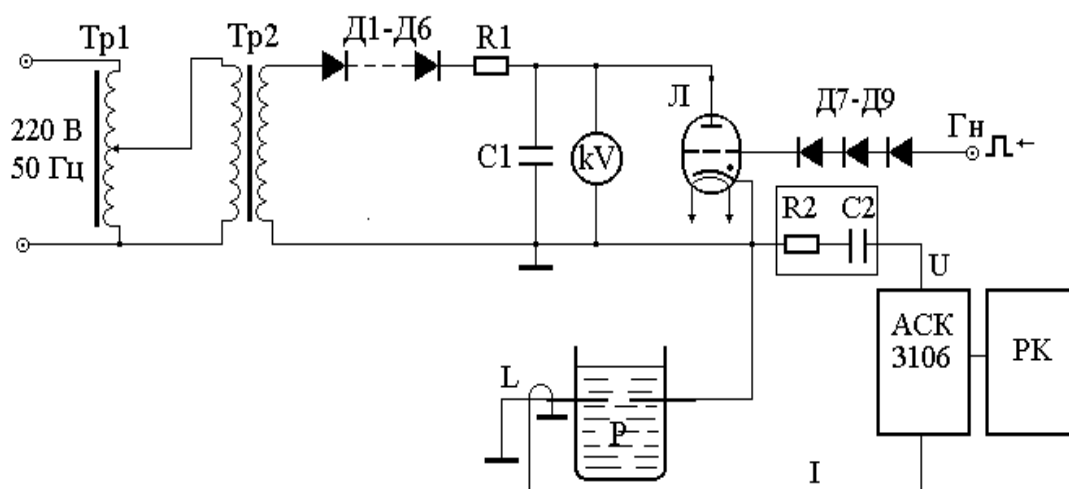


Рис. 2.1. Электрическая схема высоковольтной импульсной установки

Трансформаторно-выпрямительный блок Tr1-Tr2-D1-D6 (диоды типа Д-1008) позволяет получать выпрямленное напряжение, регулируемое статическим киловольтметром С196 (kV, рис. 2.1) до 30 кВ, которое подается через балластное сопротивление R1 на основной конденсатор C1 (емкостью $2 \cdot 10^{-7}$ Ф) и на анод Л импульсного модуляторного тиратрона ТГИ2-400/16. Чтобы с анода лампы импульс напряжения подать на исследуемый промежуток Р (образец), надо открыть сетку лампы, для чего был использован генератор одиночных прямоугольных импульсов (амплитудой 170 В) с регулируемой задержкой во времени.

Для снятия осциллограмм напряжения и тока, падение напряжения на образце Р через делитель напряжения R2-C2 и ток через пояс Роговского

подавались на двухканальный импульсный цифровой запоминающий осциллограф АСК-3106, имеющий выход на компьютер ПК.

Если общее сопротивление разрядной цепи окажется меньше критического значения, определяемого параметрами цепи ($\sqrt{L/C}$), то разряд будет носить колебательный характер. Поэтому в некоторых экспериментах последовательно с образцом подключали безындукционное сопротивление ~ 4 Ом, которое одновременно ограничивало и ток в цепи.

2.1.2. Методика измерения проводимости ионных расплавов в сильных электрических полях

Для определения зависимости электропроводности расплавленных электролитов от НЭП измерения необходимо проводить в условиях кратковременных импульсных разрядов во избежание изменения температуры расплава, фарадеевских процессов и других побочных явлений. В наших экспериментах импульсы имели длительность нескольких микросекунд.

Напряжение (U) на образце и сила тока (I) через него фиксировались с помощью цифрового запоминающего двухканального импульсного осциллографа АСК-3106, предназначенного для изучения сигналов от внешних устройств и их отображение на мониторе компьютера.

На вход осциллографа можно подавать напряжение не более 100 В, поэтому мы использовали делитель напряжения R2-C2 (рис. 2.1). Для определения коэффициента деления прямоугольный импульс напряжения от генератора подавали на разомкнутый промежуток и амплитуду непосредственно фиксировали осциллографом. Амплитуда прямоугольного импульса имела значение около 150 В. Затем мы снимали осциллограмму через делитель напряжения R2-C2. Средний коэффициент деления оказался равным 30. Импульс напряжения оказывается прямоугольным, т.е. время разряда конденсатора C1 через делитель намного больше длительности

развертки луча осциллографа. В качестве делителя тока использовался пояс Роговского с параметрами: $r = 37 \text{ Ом}$; $n = 400$; $L = 34 \cdot 10^{-5} \text{ Гн}$; $R = 56 \text{ Ом}$ (r – активное сопротивление катушки, n – число витков катушки, L – индуктивность, R – внешнее сопротивление).

На рис. 2.2 представлены характерные осциллограммы падения напряжения (кривая 1) и тока (кривая 2) в расплавленном MgCl_2 при ВИР без электрического пробоя.

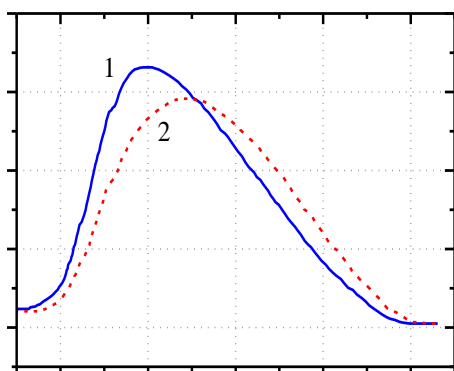


Рис. 2.2. Характерные осциллограммы напряжения (кривая 1) и тока (кривая 2) в расплаве MgCl_2 при отсутствии электрического пробоя

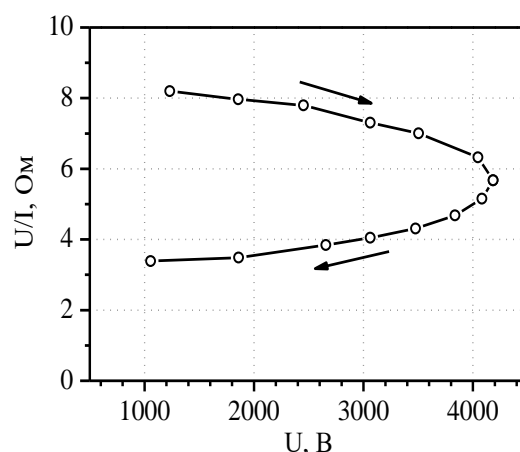


Рис. 2.3. Зависимость U/I от U до достижения максимума тока (кривая \rightarrow) и после максимума тока (кривая \leftarrow)

Как видно из рис. 2.2, вначале напряжение быстро возрастает и достигнув максимума начинает плавно спадать. В осциллограммах не наблюдается резкий срыв напряжения и резкий скачок тока, это означает, что при использованных амплитудах напряжения импульсный разряд происходит без пробойных явлений и с сохранением ионной природы проводимости.

При высоких напряжениях наблюдаются отклонения от закона Ома. Это выражается в том, что одинаковым напряжениям до достижения максимума тока (рис. 2.3 кривая \rightarrow) и после его максимума (рис. 2.3 кривая \leftarrow) соответствуют различные значения U/I . Они сближаются с ростом U и становятся одинаковыми в окрестности напряжения, при котором

достигается максимум тока и указанные две кривые пересекаются. Закон Ома $R=U/I$ за пределами квазистационарности ($\frac{dI}{dt} \neq 0$) не выполняется не только вследствие наличия эффекта Вина, но и потому, что величина U/I является комплексным сопротивлением – импедансом. При ВИР без признаков пробоя (срыва напряжения и скачка тока) осциллограммы напряжения и силы тока проходят через максимумы (U_{\max} и I_{\max}), которые в случае ионных расплавов достигаются примерно за 1 мкс при продолжительности разряда 2-4 мкс. Между фазами напряжения и тока (рис. 2.2) наблюдается сдвиг (φ), что является следствием наличия в электрохимической ячейке последовательного соединения омического сопротивления и емкости двух границ электрод/электролит. Отношение U_{\max}/I_{\max} , которое определяется по осциллограммам, является импедансом. Соотношение между активным сопротивлением (R) и импедансом имеет вид:

$$R = \frac{U_{\max}}{I_{\max}} \cdot \cos\left(\frac{\Delta\tau}{T_{1/2}} \pi\right) \quad (2.1)$$

Полупериод $T_{1/2}$ имеет величину $\sim 10^{-6}$ с, смещение максимумов напряжения и тока по времени $\Delta\tau \sim 10^{-7}$ с, тогда сдвиг фаз $\varphi \sim 10^{-1}$, а $R \approx |Z| = \frac{U_{\max}}{I_{\max}}$.

Импеданс $|Z|$, активное сопротивление R и величина $\frac{U}{I_{\max}}$ оказались близкими, причем при низких НЭП они отличаются до 9%, а при высоких НЭП – становятся равными в пределах ошибки $\pm 2.5\%$ [110].

2.1.3. Методика наблюдения активации ионных расплавов

Активация электролитов определялась по изменению электропроводности и спектров КРС до и после возмущающего внешнего воздействия в виде кратковременных сильных импульсных электрических полей. Электропроводность расплавленных электролитов измерялась иммитансметром Е7-20 на частоте 10 кГц до и после воздействия

высоковольтными импульсами. В качестве кондуктометрических электродов применялись молибденовые электроды, которые, как и автономные разрядные электроды, вводились в электролит через двухканальные керамические трубки с внутренним диаметром 1 мм (рис. 2.4). Суммарная погрешность в определении электропроводности не превышала 2 %.

Анализ рис. 2.3 показывает, что верхняя кривая на нем представляет зависимость $R=U/I$ от U до достижения максимума тока, а нижняя кривая – после его достижения. Как видно, сопротивление U/I при завершении ВИР (при $U \rightarrow 0$) не достигает исходного значения, определяемого до приложения импульса. Это означает, что сразу после завершения ВИР сопротивление электролита, определяемое измерителем иммитанса Е7-20, оказывается снизившимся по сравнению с исходным «равновесным» значением.

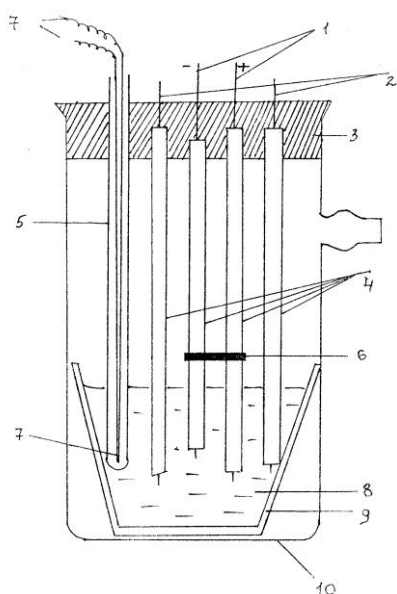
2.1.4. Методика приготовления образцов и измерительная ячейка

Используемые в экспериментах соли NH_4Cl , NaCl , KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , LaCl_3 , CeCl_3 и NdCl_3 с квалификацией «ХЧ» (99.8% чистоты) были приобретены нами в компании «НеваРеактив». ГОСТы 3773-72, 4233-77, 4568-95, 4209-77 и 4529-78. Аттестация солей производилась рентгенофлуоресцентным спектрометром Shimadzu EDX-800 HS с точностью до 0.001%.

Кристаллогидрат хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дегидратировали при непрерывной откачке воздуха в сушильном шкафу SPT 200. При температуре 117 °С происходит отщепление двух молекул воды, затем при увеличении температуры до 180 °С четырехводный хлорид магния превращается в двухводный. Далее нагреванием под слоем сухого NH_4Cl непосредственно в измерительной ячейке получали безводный хлорид магния [111].

Схема измерительной ячейки приведена на рис. 2.4. Контейнером для расплава служил тигель из электрокерамики марки «СНЦ» (9) объемом 30 мл. Тигель с электродами (1, 2) и термопарой (7) помещался в кварцевую

трубку (10), провода электродов и запаянный кварцевый чехол термопары пропускались через резиновую пробку (3), которая герметично закрывает кварцевую трубку. Измерительную ячейку собирали в сушильном боксе в атмосфере сухого аргона. В качестве электродов были использованы пропущенные через двухканальные керамические трубки молибденовые провода диаметром 0.5 мм, они предварительно очищались абразивным материалом и многократно промывались органическим растворителем. Концы электродов выступали из трубки на 0.5 мм. Для того чтобы электроды не отходили друг от друга при разряде керамические трубки (4) фиксировались молибденовыми или никелевыми пластинками (6), которые служили и для экранирования тепловых потоков [111].



- 1 – электроды высоковольтного разряда;
- 2 – электроды для измерения проводимости;
- 3 – резиновая пробка;
- 4 – керамические трубки;
- 5 – кварцевый чехол термопары;
- 6 – металлическая пластинка;
- 7 – термопара;
- 8 – расплав;
- 9 – тигель;
- 10 – кварцевая трубка.

Рис. 2.4. Измерительная ячейка

Постоянная сосуда определялась по известной проводимости расплавленной смеси NaCl-KCl при температуре эксперимента.

Измерительная ячейка опускалась в муфельную печь МП-2УМ, где поддерживалась постоянная температура с точностью ± 10 °С. Температура расплава измерялась хромель-алюмелевой термопарой (7), помещенной в тонкостенный кварцевый чехол (5). Термо-ЭДС измеряли цифровым мультиметром UT70В. Тонкостенный кварцевый чехол термопары находился в расплаве между электродами [111, 112].

2.1.5. Погрешности измерений

При измерении напряжения и силы тока возможны следующие ошибки:

1. Ошибки, связанные с возможным изменением температуры при прохождении через образец импульса высокого напряжения;
2. Ошибки, связанные с измерением постоянной ячейки в ходе эксперимента.

Естественно, что при прохождении тока через расплав, он нагревается. Возможное повышение температуры расплавленного электролита во время прохождения через него импульса высокого напряжения не только является главным источником погрешностей измерения, но и принципиально важно для понимания и интерпретации сущности наблюдаемого явления.

Если считать, что вся энергия электрического разряда превращается в теплоту, выделяемую в разрядном промежутке, то повышение температуры можно оценить по параметрам разряда и свойствам электролита:

$$\Delta T = \frac{I^2 \cdot R \cdot \tau}{C \cdot m} \quad (2.2)$$

где τ – продолжительность разряда; C – теплоемкость расплава; m – масса электролита в разрядном промежутке.

Учитывая, что среднее значение силы тока за время полного разряда значительно меньше максимального и энергия разряда не может локализоваться в расплаве только в объеме между электродами, то становится очевидным, что сколько-нибудь заметного повышения температуры расплава не происходит. Кроме того, значительная часть энергии разряда может идти на изменение структуры расплава.

При определении НЭП и удельного сопротивления возможна дополнительная погрешность, обусловленная неточным измерением зазора между электродами. Межэлектродный зазор и постоянную ячейки $K = \frac{l}{S}$ определяли по сопротивлению стандартного электролита. Относительная погрешность в определении постоянной ячейки составляет 0.1 %:

$$\frac{\delta K}{K} = \frac{\delta l}{l} = \frac{10^{-6} \text{ м}}{10^{-3} \text{ м}} = 10^{-3} \quad (2.3)$$

Погрешность в вычислениях электропроводности, обусловленная изменением межэлектродного зазора вследствие температурного расширения:

$$\left| \frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{dT} \right| = \alpha, \quad (2.4)$$

где α – коэффициент температурного расширения. Для элиминирования этой погрешности постоянную сосуда определяли до эксперимента и контролировали после эксперимента. Погрешности, связанные с определением величины постоянной сосуда, которая могла бы изменяться под влиянием ударных волн при разрядах, не превышали 1%. Таким образом, суммарная относительная погрешность в экспериментах составляла величины, не превышающие 5-6%. В анализе результатов эта величина погрешности принималась во внимание [113].

2.2. Методика получения спектров комбинационного рассеяния света ионных расплавов в неравновесном состоянии

В настоящей работе для экспериментального исследования ионных расплавов выбран метод колебательной спектроскопии, а именно спектроскопия комбинационного рассеяния света.

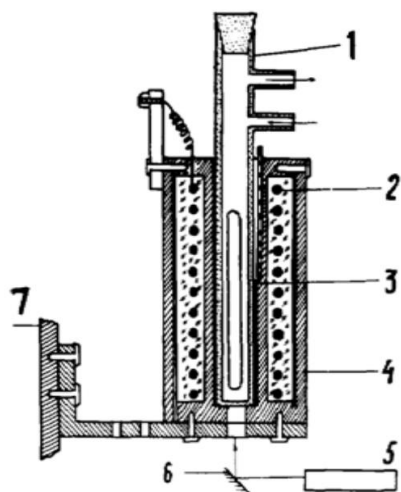
Спектры КРС регистрировались на автоматизированном спектрометре ДФС-24, он предназначен для снятия высокотемпературных спектров КРС в твердых веществах и расплавах в температурном интервале 300-1000 К. Спектрометр измеряет спектры комбинационного и рэлеевского рассеяния при лазерном возбуждении.

При проведении экспериментов на ДФС-24 применялась обычная 90 градусная методика [114]. Исследуемый образец помещается в осветительную систему и освещается источником возбуждения – аргоновым лазером с $\lambda=488$ нм.

Основные параметры спектрометра ДФС-24 следующие: рабочая область спектра от 400 нм до 850 нм; обратная линейная дисперсия двойного монохроматора 0.45 нм/мм; ширина щелей монохроматора от 0 до 2 мм; скорость сканирования от 0.012 нм/мин до 20.000 нм/мин; постоянная времени от 2 до 30 с. Текущее значение длины волны определяется по цифровому счетчику с ценой деления 0.01 нм.

На ДФС-24 учет изменения яркости лазера и других случайных ошибок производился на этапе обработки спектральной информации на ЭВМ, путем вычитания фона, а также отбрасыванием или усреднением случайных выбросов. В тоже время поглощение атмосферной влаги и углекислого газа в видимой области не актуально. Некоторые трудности возникают при проведении базовой линии, определяющей фон, в спектрах поглощения КРС [115]. Хотя вычерчивание базовой линии в какой-то мере произвольно, однако, широкое применение этого метода на практике показало, что он дает высокую точность анализа. В работе в основном экспериментальные значения ширин и других параметров спектра принимались за истинные, поскольку при записи аппаратные искажения были сравнимы с ошибками, возникающими при учете этих искажений описанными в литературе методами [116].

Существуют различные устройства для получения колебательных спектров расплавов при высоких температурах [114]. Для исследования спектров КРС ионных расплавов на ДФС-24 была использована нагревательная ячейка [114], изображенная на рис. 2.5. При измерениях она устанавливается непосредственно в осветителе спектрометра ДФС-24. Это позволяло использовать стандартную 90 градусную методику поляризационных измерений при минимальных затратах исследуемого вещества.



- 1 – кварцевый стакан,
- 2 – нагревательный элемент,
- 3 – термопара,
- 4 – металлический корпус,
- 5 – источник возбуждения,
- 6 – поворотное зеркало,
- 7 – тело осветителя.

Рис. 2.5. Нагревательная ячейка для измерения спектров КРС ионных расплавов

Подготовку к снятию спектров КРС на ДФС-24 производили следующим образом. Внутри высушенного при температуре 120-130°C кварцевого стакана 1 помещали измельченный образец. После этого кварцевый стакан вставляли внутрь металлического корпуса 4. Через специальные отводы кварцевый стакан соединяли с форвакуумным насосом и с заранее приготовленной камерой с просушенным аргоном. Сушка аргона осуществлялась при прохождении газа через специальную печь с титановой стружкой. Сначала пережимали шланг, соединяющий кварцевый стакан с аргоновой камерой, и включали форвакуумный насос, откачивающий воздух из кварцевого стакана. Одновременно начинали нагрев печи. В качестве нагревателя 2 использовали нихромовую спираль. Питание нагревателя осуществляли через высокоточный регулятор температуры ВРТ-2, позволяющий поддерживать температуру с погрешностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Температуру контролировали по хромель-алюмелевой термопаре 3. Ячейку грели до температуры примерно 120-130°C. При этом имеющаяся влага испаряется и водяные пары откачиваются насосом. Затем перекрывали шланг, соединяющий кварцевый стакан с форвакуумным насосом, насос выключали и открывали доступ к аргону. Таким образом, в кварцевом стакане создавалась инертная атмосфера. После юстировки устанавливали

температуру и приступали к регистрации спектра. Луч света от источника возбуждения 5 (аргоновый лазер ЛГН-503, $\lambda=488.0$ нм) направлялся поворотным зеркалом 6 на исследуемый образец. Спектрометром регистрировали излучение, рассеянное в направлении, перпендикулярном к падающему на образец лучу [117].

Высоковольтные разряды проводили с использованием генератора высоковольтных импульсов, схема которого показана на рис. 2.1. Кондуктометрические и автономные разрядные Мо-электроды вводили в нагревательную ячейку через керамические трубки.

Сначала мы снимали спектры КРС равновесных расплавленных $MgCl_2$ и $ZnCl_2$, затем действовали высоковольтными импульсами и в завершении ВИР снова регистрировали рассеянное.

2.3. Методика молекулярно-динамического эксперимента

2.3.1. Выбор оптимального потенциала парного взаимодействия в ионных расплавах

Фундаментальной проблемой метода МД в применении к системам сильновзаимодействующих частиц является выбор потенциала парного взаимодействия для адекватного описания структурных и физико-химических свойств. Для упрощения расчетов ППВ часто представляют в виде суммы 2-3 основных по вкладу видов взаимодействий, в зависимости от принимаемого приближения и характера решаемой задачи.

Как видно из обзора литературы (гл. 1.4.1) в теоретическом исследовании ионных расплавов наибольшее применение находит потенциал Борна-Майера-Хиггинса (1.6), в котором присутствуют слагаемые, учитывающие кулоновское взаимодействие (r^{-1}), дисперсионные (r^{-6}) и квадрупольные (r^{-8}) притяжения, и короткодействующее борновское отталкивание. Широко используемое в научной литературе определение

значений параметров в этом уравнении (БМХ) (параметризация потенциала) для отдельных расплавов приведено в работе Фуми и Тоси [81].

Потенциал БМХ пригоден для кристаллов, где в силу симметрии кристаллической решетки поляризационные эффекты (r^{-4}) отсутствуют. Для расплавов по сравнению с кристаллами следует учитывать индукционное взаимодействие, возникающее вследствие поляризуемости ионов и отсутствия кристаллической симметрии. В расплавах также возрастают по величине энергии кулоновского, борновского и дисперсионного взаимодействий в пределах первой координационной сферы, при резком ослаблении последних двух видов взаимодействия за ее пределами (табл. 2.1).

В данной диссертационной работе для моделирования расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ был использован ППВ, общая формула которого имеет следующий вид:

$$U_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + b_{ij} \left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j}\right) e^{-\frac{1}{\rho_{ij}}(r_{ij} - r_i - r_j)} - \frac{(z_i e)^2 \alpha_j + (z_j e)^2 \alpha_i}{2r_{ij}^4} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.5)$$

где b_{ij} и ρ_{ij} – константы борновского отталкивания ионов; $n_{i,j}$ – числа электронов на внешнем слое ионов; r_{ij} – расстояние между ионами; $z_{i,j}$ – заряды ионов; $\alpha_{i,j}$ – электронная поляризуемость ионов; C_{ij} – константа дисперсионного взаимодействия ионов.

Потенциал (2.5) содержит в себе индукционное взаимодействие (r^{-4}), возникающее вследствие поляризуемости ионов, квадрупольное взаимодействие (r^{-8}) в нем пренебрегается, ввиду того что его вклад в потенциальную энергию взаимодействия незначителен (<1%) (табл. 2.1).

Параметры, используемые в потенциале (2.5), взяты из работ [101, 118, 119]. В виду низких значений электронных поляризуемостей катионов по сравнению с поляризуемостью аниона Cl^- [120], в уравнение (2.5)

поляризуемость катионов пренебрегается, индукционное взаимодействие между одноименными ионами также пренебрегается.

Таблица 2.1. Разложение парной потенциальной энергии взаимодействия катиона с анионом на расстоянии $r_{M^+} + r_{Cl^-}$ (радиусы ионов по Гольдшмидту [39]) для ХЦМ с параметрами Фуми-Тоси на вклады от кулоновского взаимодействия, борновского отталкивания, дисперсионного, квадрупольного и индукционного притяжения

ХЦМ	$\frac{z_+ z_- e^2}{r}$	$b(1 + \frac{z_+}{n_+} + \frac{z_-}{n_-})e^{-\frac{r_+ + r_- - r}{\rho}}$	$\frac{C_{+-}}{r^6}$	$\frac{D_{+-}}{r^8}$	$\frac{(z_+ e)^2 \alpha_- + (z_- e)^2 \alpha_+}{2r^4}$
LiCl	89.19%	4.47%	0.08%	0.02%	6.24%
NaCl	90.82%	3.71%	0.26%	0.04%	5.17%
KCl	90.43%	4.16%	0.62%	0.10%	4.69%
RbCl	89.89%	4.33%	0.80%	0.13%	4.85%
CsCl	88.96%	4.51%	1.00%	0.16%	5.36%

2.3.2. Условия реализации программы моделирования структуры и электропроводности ионных расплавов методом молекулярной динамики

В данной диссертационной работе проведено компьютерное моделирование ионных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ методом МД при температурах, близких к температурам плавления в сильнонеравновесном состоянии в полях высокого напряжения (до 1 МВ/м).

Для компьютерного моделирования методом МД составлена программа на языке программирования MATLAB. Вводимые в программу основные параметры моделируемой системы представлены в табл. 2.2.

Моделирование расплавов проводили для N ионов, помещенных в расчетный куб с периодическими граничными условиями и длиной ребра L , при температуре T (табл. 2.2). Длина ребра расчетного куба (L) рассчитана исходя из массовой плотности ионных расплавов [38].

Время моделирования ионных расплавов составляет 10000 шагов ($0.5t_0$), усреднение конфигураций микросостояний производится через 8000 шагов. Шаг интегрирования равен 1.34 фс.

Сильнонеравновесное состояние ионных расплавов моделировалось прямоугольными высоковольтными электрическими импульсами с НЭП равными 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0 МВ/м, длительность этих импульсов составляет 2000 шагов.

В данной работе были приняты следующие единицы измерения физических величин: $l_0=1 \text{ \AA}$ – расстояние, выбранное за единицу длины; $m_0=1$ а. е. м. – масса, выбранная за единицу массы; $q_0=e$ (заряд электрона) –

единица измерения заряда; $U_0 = \frac{q_0^2}{4\pi\epsilon_0 l_0} = 2.307 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ – единица измерения

энергии; $t_0 = l_0 \sqrt{\frac{m_0}{U_0}} = 2.6828 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ – единица измерения времени;

$v_0 = \frac{l_0}{t_0} = 37274.49 \text{ м/с}$ – единица измерения скорости; $D_0 = v_0 \cdot l_0 = 3.7274 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$

– единица измерения коэффициента диффузии; $p_0 = m_0 \cdot v_0 = 6.1876 \cdot 10^{-23} \text{ кг} \cdot \text{м/с}$

– единица измерения импульса.

Таблица 2.2. Основные параметры моделируемой системы расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3

Расплав	N	T, K	$L, \text{ \AA}$	Параметры процедуры Эвальда				Структурный тип начальной конфигурации
				$r^{cut}, \text{ \AA}$	α	h_{max}	ϵ	
MgCl_2	384	998	22.95	4.86	0.539	4	10^{-3}	CdCl_2
ZnCl_2	384	600	22.59	4.63	0.547	4	10^{-3}	CdCl_2
CeCl_3	512	1108	25.32	10.86	0.260	3	10^{-4}	UCl_3

Для расчета координат движения частиц нами использован алгоритм Верле, являющийся компромиссом между точностью процедуры и скоростью её реализации. Начальные скорости атомов выбирались с помощью генератора случайных чисел в соответствии с распределением Максвелла при заданной температуре. Для поддержания температуры системы вблизи заданного значения использован термостат Берендсена.

В качестве начальных конфигураций для моделирования расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ были взяты соответствующие им кристаллические конфигурации (табл. 2.2).

Учет дальнего действия потенциала при молекулярно-динамическом моделировании ионных систем проведен по методике Эвальда [121]. Выбор параметров (α – параметр относительной сходимости, \vec{k} – максимальный вектор обратной решетки) в процедуре Эвальда является компромиссом между точностью и скоростью вычислений, что в свою очередь определяется алгоритмической реализацией. В [122] реализован подход, основанный на «обрезании» суммирования по прямому пространству, при этом число слагаемых в прямом пространстве уменьшается за счет увеличения их в обратном пространстве. Для уменьшения вычислительной нагрузки вводим параметр $r^{ку}$ – радиус обрезания, обеспечивающий суммирование по прямому пространству только в сфере с этим радиусом.

Для метода МД определяющим является точность вычисления сил. Поэтому для нахождения оптимальных параметров процедуры Эвальда необходимо, чтобы в прямом и обратном пространстве относительный порядок ε отброшенных слагаемых был одинаков.

Модуль силы в прямом пространстве при $\alpha > 0$

$$F^{np}(\alpha, r) = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{-\alpha^2 r^2}}{r} + \frac{erfc(\alpha \cdot r)}{r^2}$$
 является монотонно убывающей функцией, поэтому относительный порядок отброшенных членов ε можно определить, как:

$$\frac{\min(F^{np}(\alpha, r))}{\max(F^{np}(\alpha, r))} = \varepsilon, \quad (2.6)$$

для убывающей с расстоянием функции $\min(F^{np}(\alpha, r)) = F^{np}(\alpha, r^{ку})$, $\max(F^{np}(\alpha, r)) = F^{np}(\alpha, r_{\min})$, где r_{\min} – минимальное расстояние между частицами (сумма радиусов жестких сфер). При заданном ε , численно решая уравнение (2.6), можно определить параметр α . В обратном пространстве

модуль силы $F^{обp}(\alpha, \vec{k}^2) = \frac{2\pi}{V} \cdot \frac{e^{-\frac{\vec{k}^2}{4\alpha^2}}}{\vec{k}^2}$ так же является убывающей функцией с ростом длины вектора $\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{h}$.

Задавая параметры α и ε можно найти максимальный вектор обратной решетки \vec{h}_{\max}^2 :

$$\frac{\min(F^{обp}(\alpha, \vec{h}^2))}{\max(F^{обp}(\alpha, \vec{h}^2))} = \frac{F^{обp}(\alpha, \vec{h}_{\max}^2)}{F^{обp}(\alpha, 1)} = \varepsilon. \quad (2.7)$$

Для вычисления сил с точностью не хуже 1% можно выбрать $\varepsilon = 10^{-3}$.

Значения параметров процедуры Эвальда (α, h_{\max}) для систем $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ при фиксированном ε приведены в табл. 2.2.

Моделирование методом неравновесной МД (NEMD) проводилось в следующих условиях, отличающихся от равновесной МД (EMD):

1. Температура для термостатирования системы рассчитывалась по формуле:

$$T = \frac{1}{3Nk_b} \cdot \sum_{v=+,-} \frac{1}{m_v} \left[\sum_{i_v=1}^{N_v} (p_{i_v} - m_v v_v)^2 \right], \quad (2.8)$$

где v_v – средняя скорость ионов системы, $p_{i_v} = m_v v_{i_v}$ – импульсы частиц.

2. Скорость движения частиц вычислялась как:

$$\begin{aligned} \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} [\vec{F}'_i(t) + \vec{F}'_i(t + \Delta t)] \cdot \Delta t, \\ \vec{F}'_i(t) &= \vec{F}_i(t) + z_i e \vec{E}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

где E – напряженность электрического поля, e – заряд электрона.

3. Молярная электропроводность (λ) рассчитывалась по формуле:

$$\lambda = \frac{N_F}{E_x} \sum_{v=+,-} z_v v_{x,v}, \quad (2.10)$$

где E_x – проекция напряженности электрического поля вдоль оси x , $v_{x,v}$ – проекция средней скорости ионов системы вдоль оси x , z_v –

эффективные заряды ионов в единицах e , $N_F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

2.3.3. Основные макроскопические параметры вычисляемые программой

При изучении структурных свойств системы, состоящей из большого числа взаимодействующих частиц, важную роль играет функция радиального распределения $g(r)$, которая характеризует количество частиц, расположенных от данной частицы на расстоянии r .

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{V}{N} \cdot \frac{dN}{dr}, \quad (2.11)$$

Если расплав содержит два сорта частиц в виде катионов и анионов, то функцию $g(r)$ можно представить в виде трех парциальных функций радиального распределения $g_{++}(r)$, $g_{--}(r)$ и $g_{+-}(r)$, описывающих распределение ионов сортов α и β ($\alpha, \beta = +, -$) в зависимости от расстояния между ними. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ можно определить, исходя из уравнения (2.11) по формуле:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{V}{N_\beta} \frac{\langle dN_{\beta,\alpha} \rangle}{dr}, \quad (2.12)$$

где $\langle dN_{\beta,\alpha} \rangle$ – среднее число частиц сорта β , находящихся внутри сферического слоя на расстоянии r относительно частиц сорта α , N_β – число частиц сорта β , находящихся в системе с объемом V .

Коэффициенты самодиффузии ионов вычисляются по уравнению:

$$D_\nu = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \bar{R}_\nu^2(t) \rangle}{6t}, \quad (2.13)$$

где $\langle \Delta \bar{R}_\nu^2(t) \rangle$ – средний квадрат смещения иона ν за время t .

Молярная электропроводность расплава (λ_D) вычисляется по соотношению Нернста-Эйнштейна:

$$\lambda_D = \frac{F^2}{RT} \sum_i v_i z_i^2 D_i. \quad (2.14)$$

Удобными величинами для теоретического исследования коллективного движения в жидкостях являются автокорреляционные функции скорости (C_v) и силы (C_f):

$$C_v(t) = \frac{\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}_0 \rangle}{\langle \vec{v}_0^2 \rangle}, \quad (2.15)$$

$$C_f(t) = \frac{\langle \vec{F}(t) \cdot \vec{F}_0 \rangle}{\langle \vec{F}_0^2 \rangle}. \quad (2.16)$$

Потенциальная энергия взаимодействия катиона (M^{z+}) с анионами (Cl^-) в автокомплексах $MCl_n^{(n-z)-}$ рассчитывалась по уравнению:

$$E_{MCl_n^{(n-z)-}} = 4\pi \frac{N_{Cl^-}}{V} \int_0^{r_{+-}^{\min}} U_{+-}(r) \cdot g_{+-}(r) \cdot r^2 dr, \quad (2.17)$$

где $U_{+-}(r)$ – ППВ, $g_{+-}(r)$ – ПФРР, N_{Cl^-} – число анионов Cl^- , находящихся в системе с объемом V .

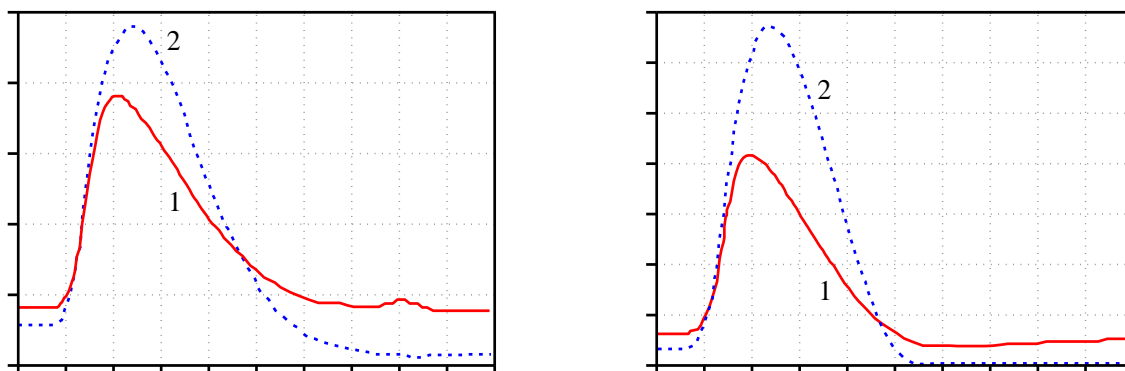
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Эффект Вина в индивидуальных и смешанных ионных расплавах $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$

3.1.1. Зависимость электропроводности расплавов $MgCl_2$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$ и $ZnCl_2$ от напряженности электрического поля

К моменту выполнения данного исследования эта зависимость была установлена для ионных расплавов ХЩМ и ХЩЗМ [48-51], но ее не было для индивидуальных и смешанных ионных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$.

На рис. 3.1 приведены осциллограммы тока и напряжения ВИР в расплаве $MgCl_2$ при температуре 1040 К, аналогичные осциллограммы имеют расплавы $0.2MgCl_2-0.8KCl$ и $ZnCl_2$.



Чувствительность по U – 170 В/дел,
чувствительность по I – 13.5 А/дел.

Чувствительность по U – 340 В/дел,
чувствительность по I – 27 А/дел.

Рис. 3.1. Осциллограммы тока и напряжения ВИР в расплаве $MgCl_2$ при температуре 1040 К. Развертка – 400 нс/дел. 1 – напряжение (U), 2 – ток (I)

Из рис. 3.1 видно, что нет проявлений пробоя в ВИР, поэтому можно оценить электропроводность расплава. По полученным значениям $R=U/I_{\max}$ в момент максимума тока (I_{\max}), который достигается за ~ 800 нс, определялось сопротивление расплава и вычислялась ее молярная электропроводность.

На рис. 3.2 приведены графики зависимости молярной электропроводности расплава MgCl_2 (λ) от НЭП (E) при 1000 и 1040 К.

На рис. 3.3 приведен график зависимости удельной электропроводности расплава $0.2\text{MgCl}_2-0.8\text{KCl}$ (χ) от НЭП (E) при 980 К.

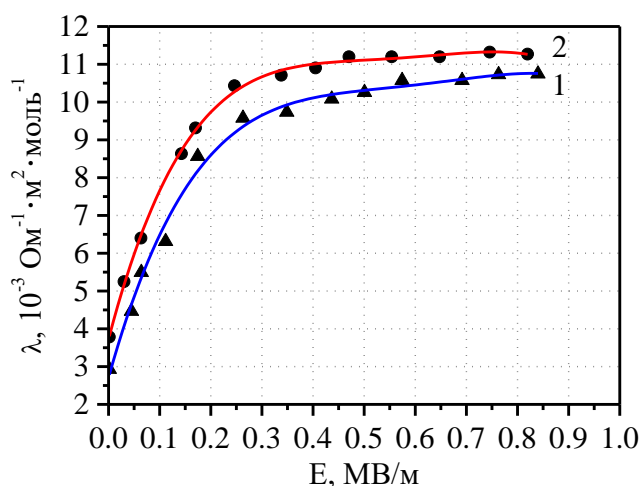


Рис. 3.2. Зависимость молярной электропроводности расплава MgCl_2 (λ) от НЭП (E) при 1000 К (кривая 1) и 1040 К (кривая 2)

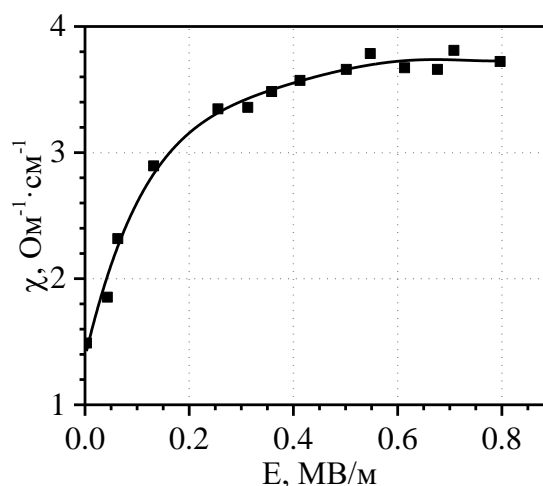


Рис. 3.3. Зависимость удельной электропроводности расплава $0.2\text{MgCl}_2-0.8\text{KCl}$ (χ) от НЭП (E) при 980 К

Как видно из рис. 3.2 и 3.3, электропроводности расплавов MgCl_2 и $0.2\text{MgCl}_2-0.8\text{KCl}$ возрастают с увеличением НЭП и выходят на предельные значения в полях порядка 1 МВ/м. Предельные высоковольтные электропроводности (λ^∞) превосходят обычные (низковольтные) электропроводности (λ_0) на 265% и 253% при 1000 К и 1040 К, соответственно. Значения относительного возрастания электропроводности $\Delta\lambda/\lambda_0$ для расплава MgCl_2 значительно превышают значения этой величины для расплавов ХЩЗМ [123]. Количественное описание наблюдаемых результатов приведено в табл. 4.1.

На рис. 3.4 приведены графики зависимости молярной электропроводности (λ) расплава ZnCl_2 от НЭП (E) при трех температурах 600, 740 и 900 К [124-126].

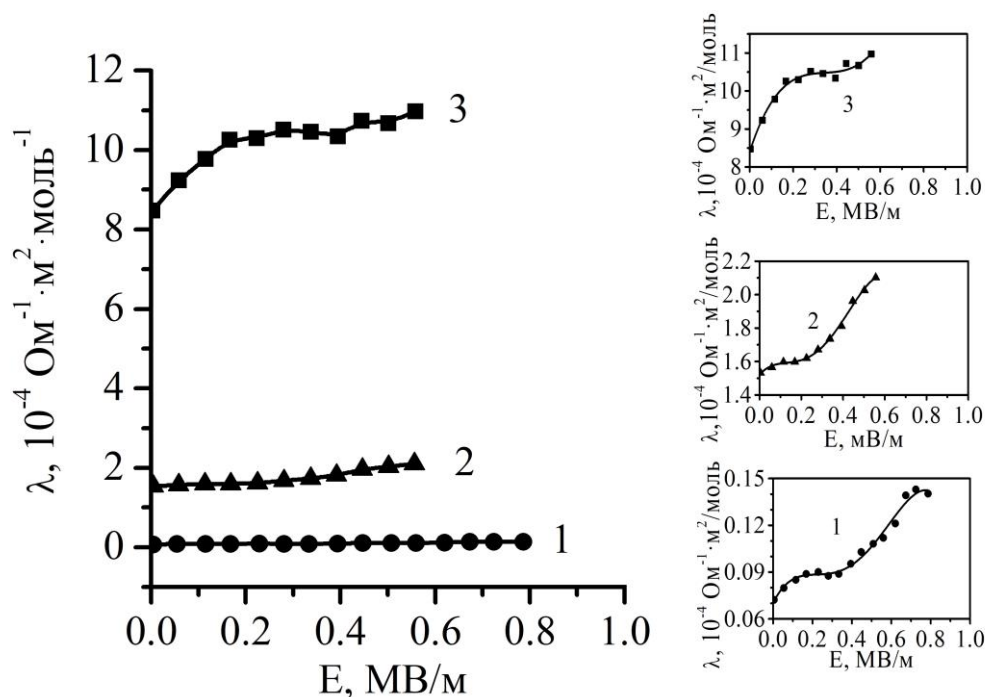


Рис. 3.4. Зависимость молярной электропроводности расплава ZnCl_2 от НЭП: 1 – 600 К, 2 – 740 К, 3 – 900 К

Как видно из рис. 3.4, при всех трех температурах электропроводность расплава ZnCl_2 возрастает с ростом НЭП и проявляет тенденцию к достижению предельных значений. Низковольтные электропроводности (λ_0) ионного расплава ZnCl_2 при температурах 600, 740 и 900 К равны 0.07, 1.51 и 8.50 ($10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^2 / \text{моль}$), а высоковольтные электропроводности (λ^∞) в полях порядка 0.5-0.8 МВ/м достигли значений, большие чем 0.14, 2.14 и 11.00 ($10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^2 / \text{моль}$), соответственно. На внутренних графиках рис. 3.4 эти зависимости приведены отдельно в присущих им масштабах, т.к. в разных интервалах температур электропроводность расплава отличается на порядки величин. Характер относительного возрастания электропроводности ($\Delta\lambda/\lambda_0$) расплава ZnCl_2 с ростом НЭП представлен на рис. 3.5. Кривые 1 и 2 содержат два участка роста: первый участок относительно слабого изменения электропроводности при низких НЭП; второй участок относительно крутого роста электропроводности при высоких НЭП. На 3 кривой наблюдается постепенный рост до достижения предельной электропроводности при 0.4 МВ/м.

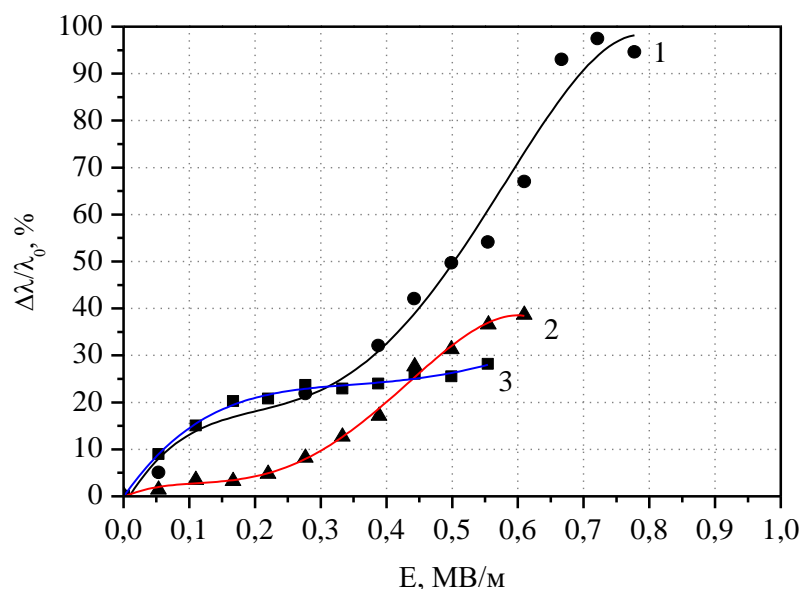


Рис 3.5. Зависимость относительного возрастания электропроводности расплава $ZnCl_2$ от НЭП: 1 – 600 К, 2 – 740 К, 3 – 900 К

3.1.2. Зависимость электропроводности расплавов $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$ от напряженности электрического поля

На рис. 3.6 приведены осциллограммы тока и напряжения ВИР в расплаве $LaCl_3$ при температуре 1273 К, аналогичные осциллограммы имеют расплавы $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$.

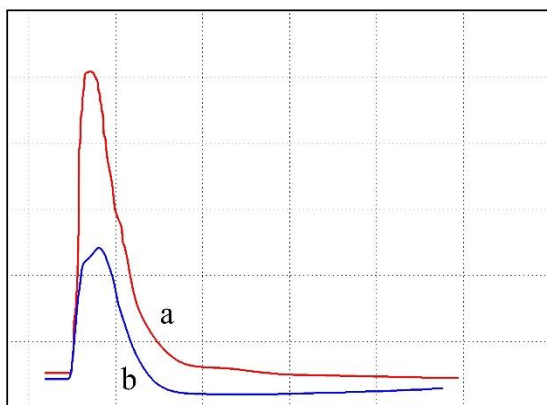


Рис. 3.6. Осциллограммы тока (b) и напряжения (a) ВИР в расплаве $LaCl_3$ при температуре 1273 К. Чувствительность по U – 200 В/дел, по I – 5 А/дел. Развертка – 200 нс/дел.

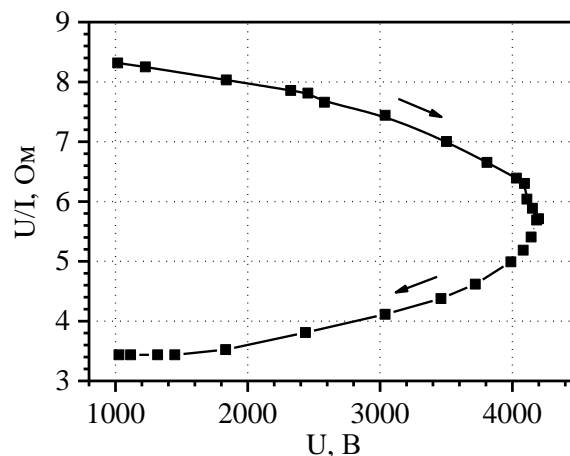


Рис. 3.7. Зависимость U/I от U до достижения максимума тока (кривая \rightarrow) и после достижения максимума тока (кривая \leftarrow)

На осциллограммах ВИР (рис. 3.6) признаки электрического пробоя отсутствуют (срыв напряжения и скачек тока). Рис. 3.7 показывает, что за

полную развертку разряда (~ 4 мкс) при $U \rightarrow 0$ величина U/J на нижней кривой (после достижения максимума тока) оказывается меньше исходной величины (при $\tau \approx 0$), определяемой по верхней кривой. Этот факт является осциллографическим доказательством явления активации расплава [127-129].

На рис. 3.8-3.13 приведены графики зависимости удельной электропроводности (χ) расплавов LaCl_3 (при 1273 К), CeCl_3 (при 1110 К), NdCl_3 (при 1273 К), $0.2\text{LaCl}_3-0.8\text{KCl}$ (при 1273 К), $0.2\text{CeCl}_3-0.8\text{KCl}$ (при 1110 К) и $0.8\text{NdCl}_3-0.2\text{KCl}$ (при 1273 К) от НЭП (E) [127-129].

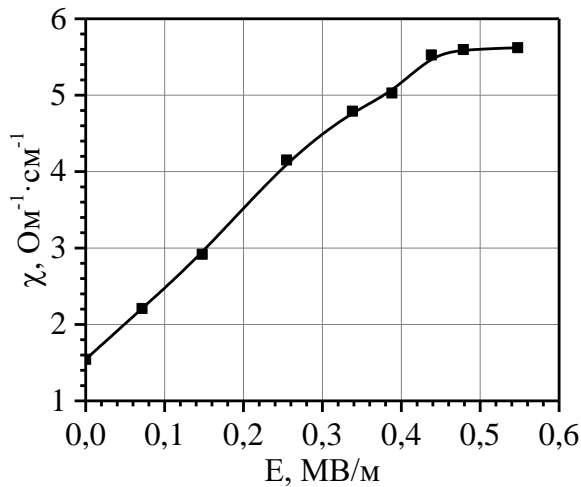


Рис. 3.8. Зависимость удельной электропроводности расплава LaCl_3 (χ) от НЭП (E) при 1273 К

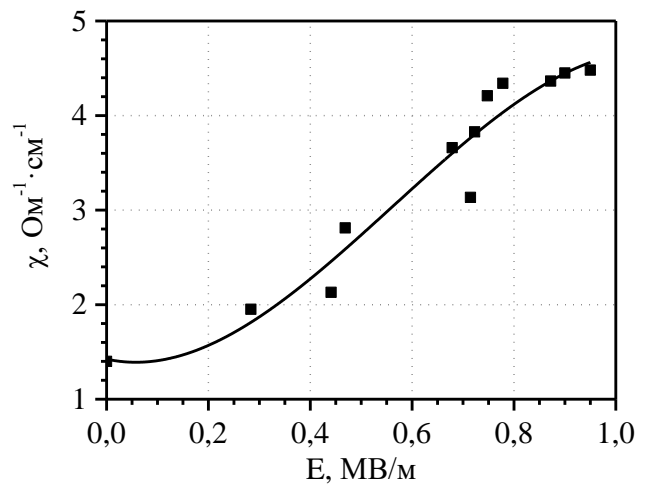


Рис. 3.9. Зависимость удельной электропроводности расплава $0.2\text{LaCl}_3-0.8\text{KCl}$ от НЭП при 1273 К

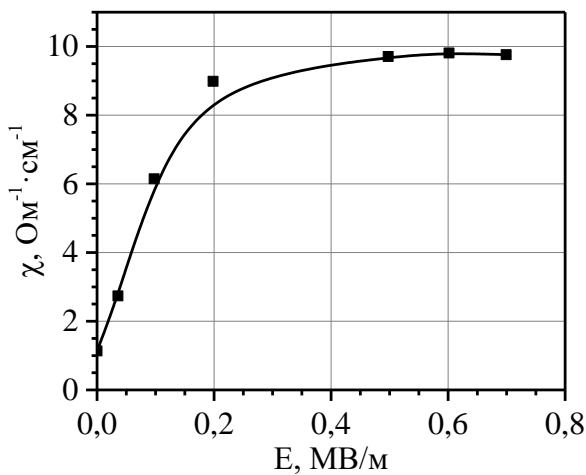


Рис. 3.10. Зависимость удельной электропроводности расплава CeCl_3 (χ) от НЭП (E) при 1110 К

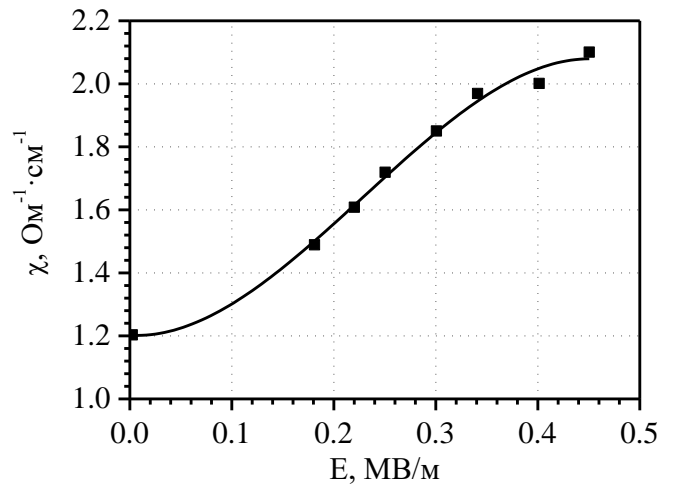


Рис. 3.11. Зависимость удельной электропроводности расплава $0.2\text{CeCl}_3-0.8\text{KCl}$ от НЭП при 1110 К

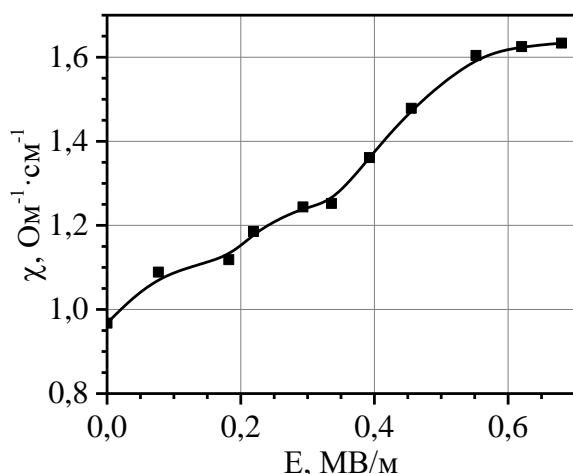


Рис. 3.12. Зависимость удельной электропроводности расплава NdCl_3 (χ) от НЭП (E) при 1273 К

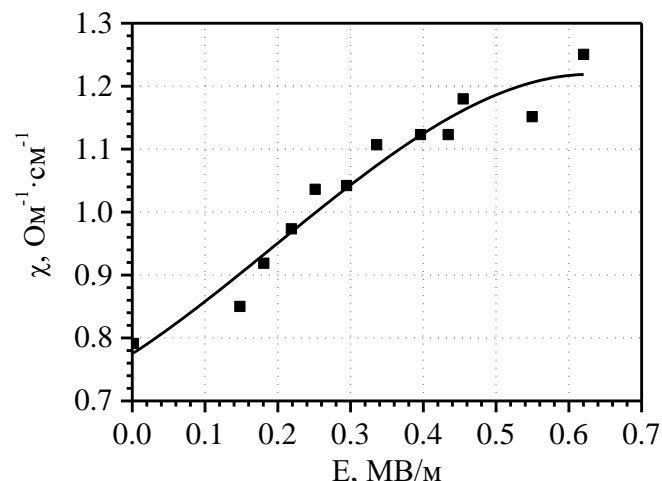


Рис. 3.13. Зависимость удельной электропроводности расплава $0.8\text{NdCl}_3-0.2\text{KCl}$ от НЭП при 1273 К

Как видно из этих рисунков, электропроводности расплавов возрастают с увеличением НЭП и выходят на предельные значения в полях порядка 0.5-1.0 МВ/м. Предельные высоковольтные электропроводности расплавов LaCl_3 , CeCl_3 и NdCl_3 (λ^∞) превосходят обычные (низковольтные) электропроводности (λ_0) на 290%, 600% и 80%, соответственно. Количественное описание наблюдаемых результатов приведено в табл. 4.1, где λ_0 – исходная обычная (низковольтная) молярная электропроводность, λ^∞ – предельная высоковольтная молярная электропроводность, $\Delta\lambda = \lambda^\infty - \lambda_0$.

3.2. Активация индивидуальных и смешанных расплавов ZnCl_2 , MgCl_2 , $0.2\text{MgCl}_2-0.8\text{KCl}$, $0.4\text{LaCl}_3-0.6\text{KCl}$ и $0.8\text{NdCl}_3-0.2\text{KCl}$

Электропроводность ионных расплавов после завершения ВИР оказывается значительно возросшей, наблюдается активированное состояние. Степень активации $\Delta\lambda/\lambda_0 = (\lambda_E - \lambda_0) / \lambda_0$ при заданной температуре зависит от амплитуды напряжения импульса и от количества активирующих импульсов.

На рис. 3.14 представлена зависимость степени активации электропроводности расплава ZnCl_2 (при 624 К) от количества активирующих импульсов.

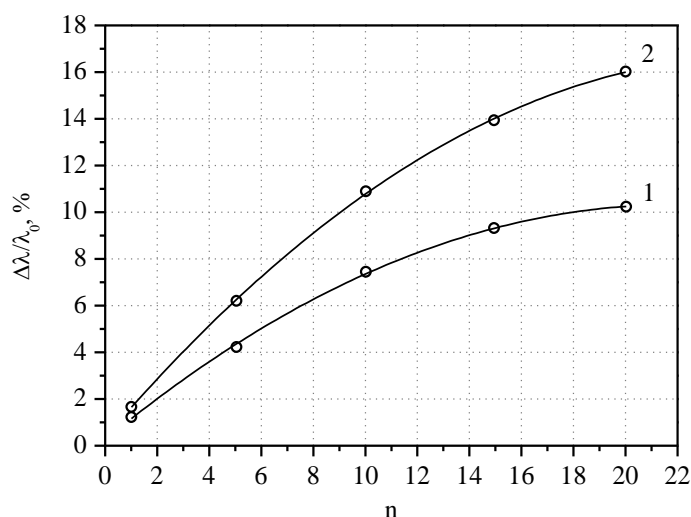


Рис. 3.14. Зависимость степени активации электропроводности ($\Delta\lambda/\lambda_0$) расплава ZnCl_2 при 624 К от количества активирующих импульсов (n):
1 – 5.5 кВ; 2 – 7.5 кВ

Как видно из этого рисунка, степень активации электропроводности расплава ($\Delta\lambda/\lambda_0$) имеет тенденцию к насыщению с увеличением числа импульсов (n) [130, 131]. Постактивационная кривая колебательной релаксации неравновесного расплава ZnCl_2 при 624 К, активированного одним импульсом с амплитудой напряжения 5.5 кВ, продолжается десятки минут [125, 132].

На рис. 3.15 и 3.16 представлены зависимости степени активации электропроводности расплавов MgCl_2 (при 973 К) и $0.2\text{MgCl}_2\text{-}0.8\text{KCl}$ (при 980 К) от амплитуды напряжения одного импульса.

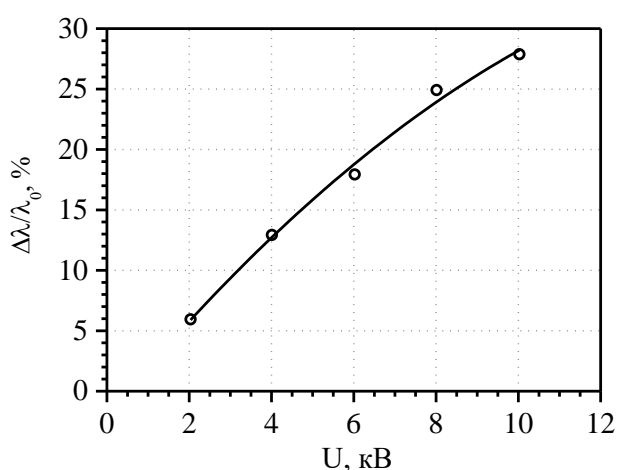


Рис. 3.15. Зависимость степени активации расплава MgCl_2 от амплитуды напряжения одного импульса

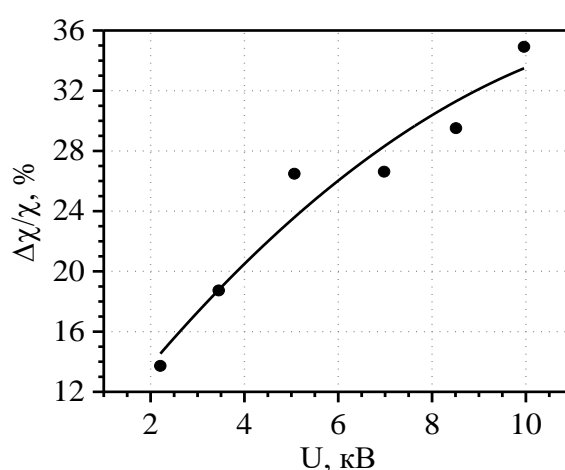


Рис. 3.16. Зависимость степени активации ионного расплава $0.2\text{MgCl}_2\text{-}0.8\text{KCl}$ от амплитуды напряжения одного импульса

Как видно из этих рисунков, степень активации электропроводности расплавов (как и в случае с $ZnCl_2$) имеет тенденцию к насыщению с увеличением напряжения одного импульса [130, 131, 133].

На рис. 3.17 и 3.18 представлены зависимости степени активации расплавов $MgCl_2$ (при 973 К) и $0.2MgCl_2-0.8KCl$ (при 980 К) от числа импульсов с амплитудой напряжения 5.5 кВ и 8.5 кВ, соответственно.

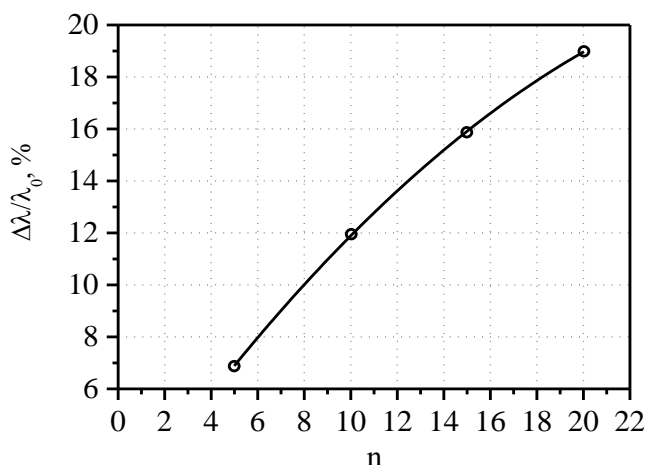


Рис. 3.17. Зависимость степени активации расплава $MgCl_2$ от числа импульсов с амплитудой напряжения 5.5 кВ

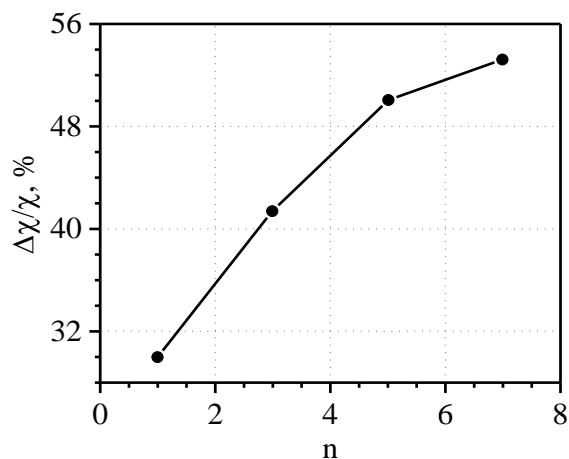


Рис. 3.18. Зависимость степени активации ионного расплава $0.2MgCl_2-0.8KCl$ от числа импульсов с амплитудой напряжения 8.5 кВ

Как видно из этих рисунков, степень активации электропроводности расплавов имеет тенденцию к насыщению с увеличением числа импульсов (как и в случае с $ZnCl_2$) [130, 131, 133].

Степень активации ($\Delta\lambda/\lambda \approx \Delta\chi/\chi$) расплавленных бинарных смесей MCl_n-KCl значительно больше, чем для индивидуальных расплавов MCl_n при заданных параметрах ВИР (n и U).

На рис. 3.19 и 3.20 представлены зависимости степени активации электропроводности расплавов $0.4LaCl_3-0.6KCl$ (при 1083 К) и $0.8NdCl_3-0.2KCl$ (при 1083 К) от амплитуды напряжения одного импульса.

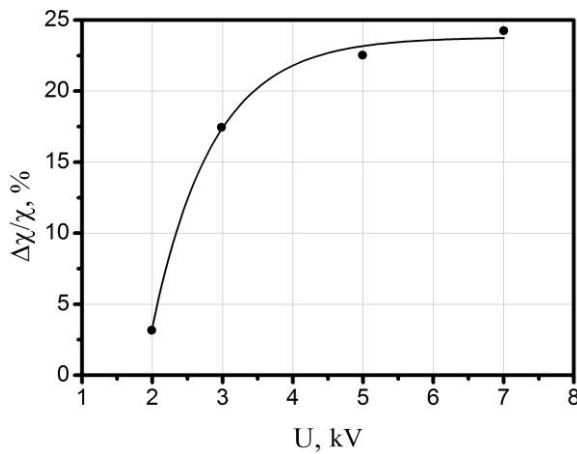


Рис. 3.19. Зависимость степени активации расплава $0.4\text{LaCl}_3\text{-}0.6\text{KCl}$ (при 1083 К) от амплитуды напряжения одного импульса

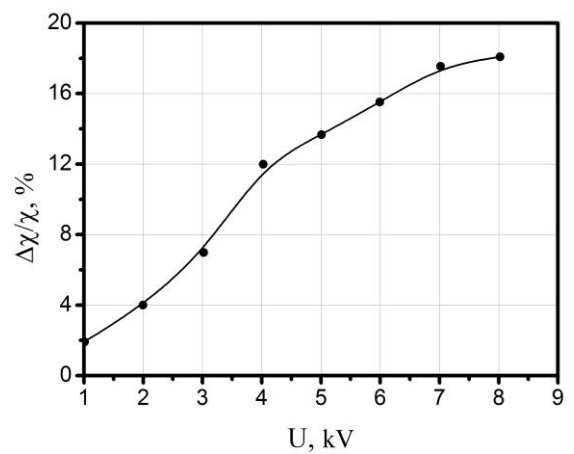


Рис. 3.20. Зависимость степени активации расплава $0.8\text{NdCl}_3\text{-}0.2\text{KCl}$ (при 1083 К) от амплитуды напряжения одного импульса

Как видно из этих рисунков, степень активации электропроводности расплавов $0.4\text{LaCl}_3\text{-}0.6\text{KCl}$ и $0.8\text{NdCl}_3\text{-}0.2\text{KCl}$ имеют тенденцию к насыщению с увеличением напряжения одного импульса [127].

3.3. Электролиз активированных ионных расплавов $\text{CeCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ и $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$

Активированные расплавленные электролиты показывают также интенсификацию процесса электролиза. На рис. 3.21 представлены кривые тока-потенциала электролиза расплавов $\text{CeCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ (А) и $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ (В) до и после активации.

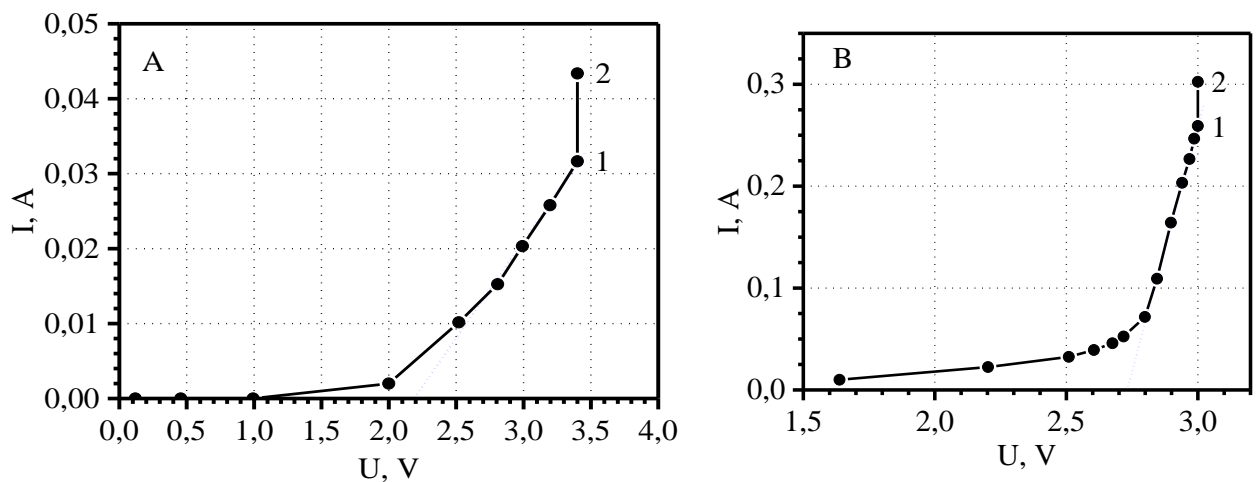


Рис. 3.21. Кривые ток-потенциал расплавов $\text{CeCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ при 660°C (А) и $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ при 790°C (В). 1 – до активации, 2 – после активации

Как видно из рис. 3.21А, при потенциале 3.4 В ток был равен 0.032 А (точка 1), после активации расплава $\text{CeCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ ВИР с амплитудой напряжения 6 кВ ток становится равным 0.044 А при сохранении исходного напряжения 3.4 В (точка 2). Это означает, что в результате перехода расплава в неравновесное состояние процесс электролиза усиливается на $\sim 38\%$ [127].

Из рис. 3.21В видно, что при потенциале 3.0 В ток был равен 0.26 А (точка 1), после активации расплава $\text{MgCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ 10 импульсами с амплитудой напряжения 6 кВ сила тока возросла до 0.3 А при сохранении исходного напряжения (точка 2). Процесс электролиза усиливается на $\sim 15\%$.

3.4. Релаксация неравновесных ионных расплавов $0.2\text{MgCl}_2\text{-}0.8\text{KCl}$, $0.4\text{LaCl}_3\text{-}0.6\text{KCl}$ и $0.8\text{NdCl}_3\text{-}0.2\text{KCl}$

На рис. 3.22 и 3.23 представлены кривые релаксации неравновесного расплава $0.2\text{MgCl}_2\text{-}0.8\text{KCl}$ при 983 К активированного одним и тремя импульсами с амплитудами напряжения 2.2 и 10 кВ, соответственно.

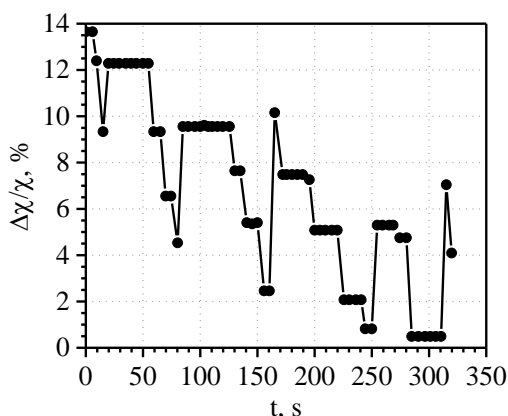


Рис. 3.22. Кривая релаксации неравновесного расплава $0.2\text{MgCl}_2\text{-}0.8\text{KCl}$ при 983 К активированного одним импульсом с амплитудой напряжения 2.2 кВ

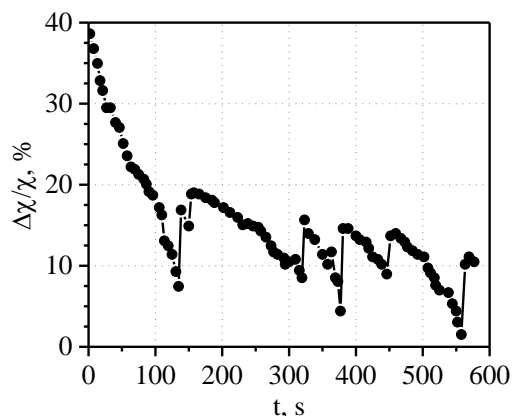


Рис. 3.23. Кривая релаксации неравновесного расплава $0.2\text{MgCl}_2\text{-}0.8\text{KCl}$ при 983 К активированного 3 импульсами с амплитудой напряжения 10 кВ

На рис. 3.24 и 3.25 представлены кривые релаксации неравновесных расплавов $0.4\text{LaCl}_3\text{-}0.6\text{KCl}$ и $0.8\text{NdCl}_3\text{-}0.2\text{KCl}$ при 810 °С, активированных одним импульсом с амплитудой напряжения 6 кВ, аналогичную кривую релаксации имеет расплав $0.2\text{CeCl}_3\text{-}0.8\text{KCl}$.

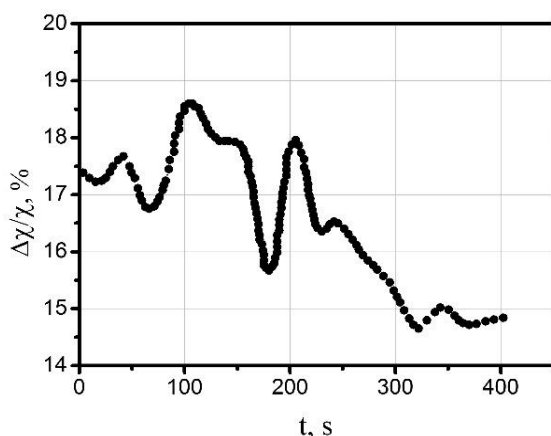


Рис. 3.24. Кривая релаксации неравновесного расплава $0.4\text{LaCl}_3\text{-}0.6\text{KCl}$ при $810\text{ }^\circ\text{C}$

активированного одним импульсом с амплитудой напряжения 6 кВ

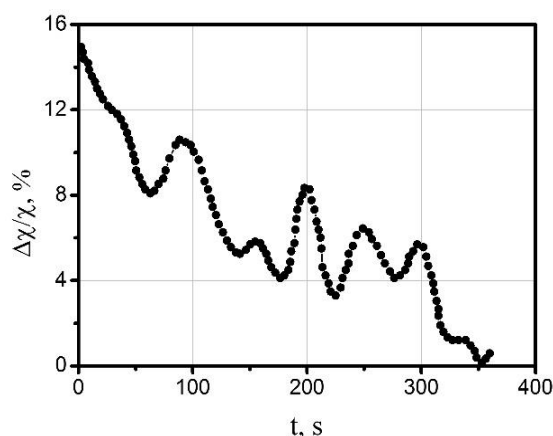


Рис. 3.25. Кривая релаксации неравновесного расплава $0.8\text{NdCl}_3\text{-}0.2\text{KCl}$ при $810\text{ }^\circ\text{C}$

активированного одним импульсом с амплитудой напряжения 6 кВ

Как видно из этих рисунков, постактивационная релаксация продолжается до ~ 14 минут. Повышенная электропроводность активированных расплавов уменьшается со временем и стремится к начальной (равновесной) величине. Каждый максимум на кривых релаксации можно отнести к диссоциации структурных единиц с последующей их рекомбинацией (минимумы).

3.5. Спектры комбинационного рассеяния света расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 при их активации и релаксации

На рис. 3.26 приведены спектры КРС расплавленного MgCl_2 (при $T=973\text{ K}$) в равновесном и неравновесном состоянии. Как видно из этого рисунка, в полном соответствии с литературными данными (рис. 1.4) [69] спектр равновесного расплава MgCl_2 (кривая 1) содержит четкий пик при 205 см^{-1} . После воздействия на расплав 3 импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ характерный пик при 205 см^{-1} исчезает (кривая 2). В процессе релаксации пик, характерный для равновесного расплава восстанавливается (кривая 3) [130-134].

На рис. 3.27 приведены спектры КРС расплавленного ZnCl_2 (при $T=623\text{ K}$) в равновесном и неравновесном состоянии. Как видно из этого

рисунка, в полном соответствии с литературными данными (рис. 1.5) [75] спектр равновесного расплава $ZnCl_2$ (кривая 1) содержит пик при 230 см^{-1} . После воздействия на расплав 5 импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ характерный пик при 230 см^{-1} практически полностью исчезает, расплав переходит в сильнонеравновесное состояние (кривая 2). В процессе релаксации неравновесного расплава восстанавливается пик характерный для равновесного расплава (кривая 3) [130-133].

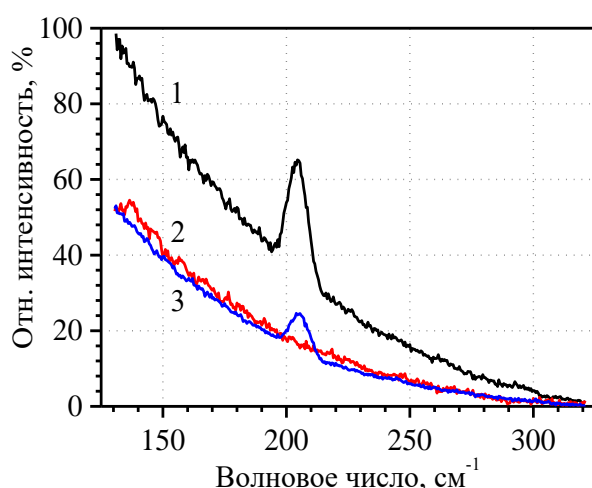


Рис. 3.26. Спектр КРС расплавленного $MgCl_2$ (при $T=973\text{ К}$) в равновесном состоянии (кривая 1) и в неравновесном состоянии после воздействия 3 импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ (кривая 2). Кривая 3 – спектр КРС неравновесного расплава через 10 минут после активации ВИР

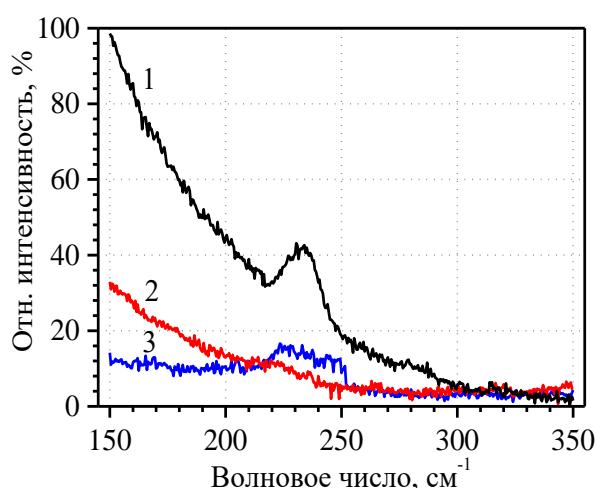


Рис. 3.27. Спектр КРС равновесного расплава $ZnCl_2$ ($T=623\text{ К}$) (кривая 1), расплава после воздействия 5 импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ (кривая 2). Кривая 3 – спектр неравновесного расплава в процессе релаксации через 10 минут после активации ВИР

3.6. Результаты моделирования методом МД структуры и электропроводности расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии

3.6.1. Структурные параметры расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии по данным метода МД

Рассчитанные методом МД ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ ионных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в равновесном и неравновесном состояниях представлены на

рис. 3.28-3.30. Для сравнения на рис. 3.28А и 3.29А представлены экспериментально полученные методом дифракции нейтронов ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплавов $MgCl_2$ и $ZnCl_2$.

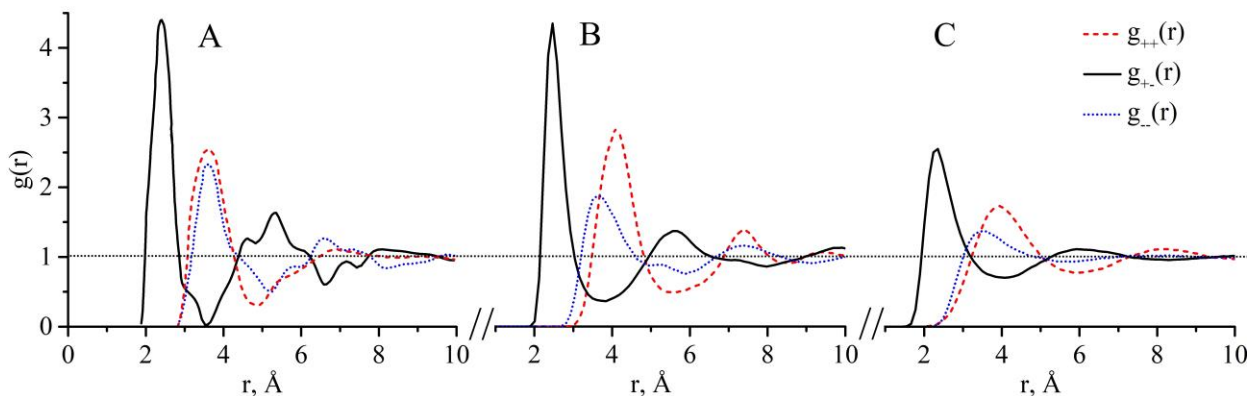


Рис. 3.28. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава $MgCl_2$ при 998 К. А – экспериментальные данные [31]; В – EMD; С – NEMD (1.0 МВ/м)

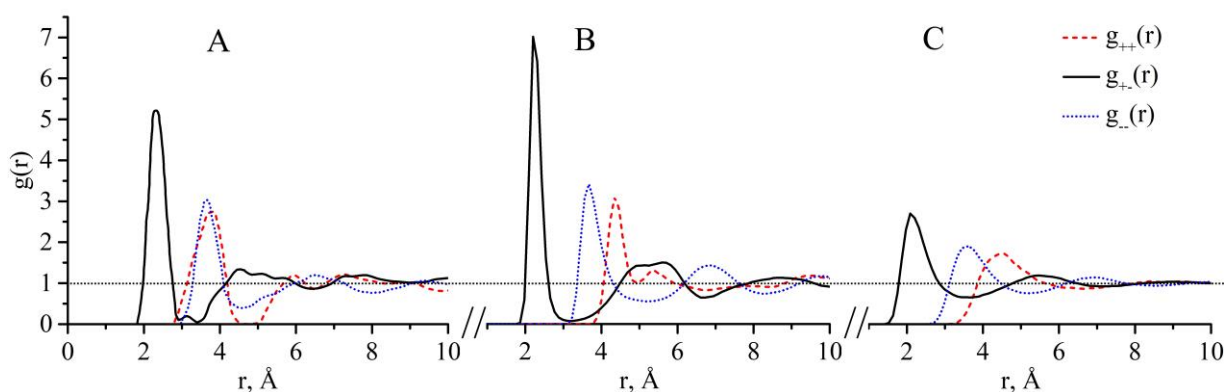


Рис. 3.29. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава $ZnCl_2$ при 600 К. А – экспериментальные данные [33]; В – EMD; С – NEMD (1.0 МВ/м)

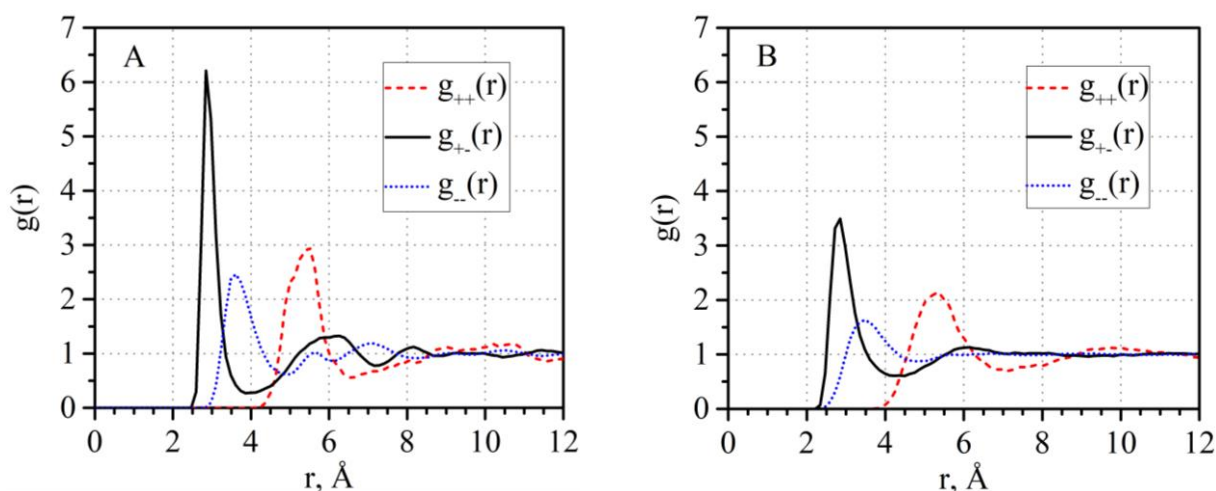


Рис. 3.30. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава $SeCl_3$ при 1108 К.
А – EMD; В – NEMD (1.0 МВ/м)

Как видно из рис. 3.28-3.30, рассчитанные ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ неравновесных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ значительно отличаются от равновесных (и экспериментальных): первый пик $g_{+-}(r)$ значительно уменьшается, вторые пики $g_{++}(r)$ и $g_{--}(r)$ элиминируются ($g_{\alpha\beta}(r) \rightarrow 1$).

Из рассчитанных ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ ионных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ были оценены структурные параметры, они и соответствующие им экспериментальные значения приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Структурные параметры ионных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в равновесном и неравновесном состояниях по данным методов EMD, NEMD и нейтронографии (N)

	$MgCl_2$			$ZnCl_2$			$CeCl_3$		
	N	EMD	NEMD	N	EMD	NEMD	N	EMD	NEMD
$r_{+-}, \text{Å}$	2.42	2.45	2.33	2.29	2.22	2.10	2.93	2.86	2.86
n_{+-}	4.3	4.82	3.93	4.3	4.00	2.93	6.7	6.83	5.13
$r_{++}, \text{Å}$	3.81	4.08	3.95	3.8	4.34	4.45	5.22	5.50	5.29
n_{++}	5	10	10.17	4.7	4.80	4.58	9.1	9.35	9.42
$r_{--}, \text{Å}$	3.56	3.61	3.50	3.71	3.68	3.57	3.58	3.60	3.47
n_{--}	12	13	13.17	8.6	10.7	10.49	10.3	10.8	8.87

Данные по NEMD взяты при НЭП равном 1.0 МВ/м. r_{+-} – первый координационный радиус; n_{+-} – первое координационное число; r_{++} и r_{--} – вторые координационные радиусы; n_{++} и n_{--} – вторые координационные числа.

Как видно из табл. 3.1, структурные параметры равновесных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, особенно для r_{+-} , r_{--} и n_{+-} . Наблюдаются некоторые расхождения в r_{++} , n_{++} и n_{--} .

Рассчитанные методом МД (NEMD) структурные параметры неравновесных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ существенно отличаются от параметров равновесных расплавов: первые координационные радиусы (r_{+-}) уменьшаются до 5.5% и первые координационные числа (n_{+-}) уменьшаются до 27% при переходе в неравновесное состояние (табл. 3.1).

Рассчитанные методом МД ПФРР (и ФРР) ионных расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3 в неравновесном состоянии при различных значениях НЭП представлены на рис. 3.31-3.43. В табл. 3.2-3.4 приведены структурные параметры, которые были оценены из рассчитанных ПФРР (и ФРР) расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3 в неравновесном состоянии при различных значениях НЭП.

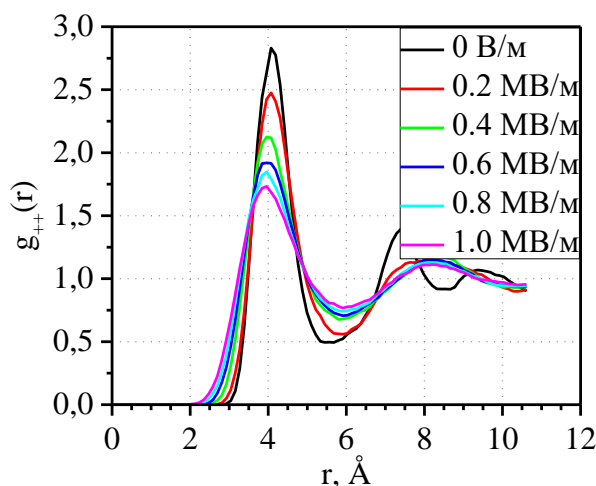


Рис. 3.31. Рассчитанные ПФРР $g_{++}(r)$ расплава MgCl_2 при различных значениях НЭП (998 К)

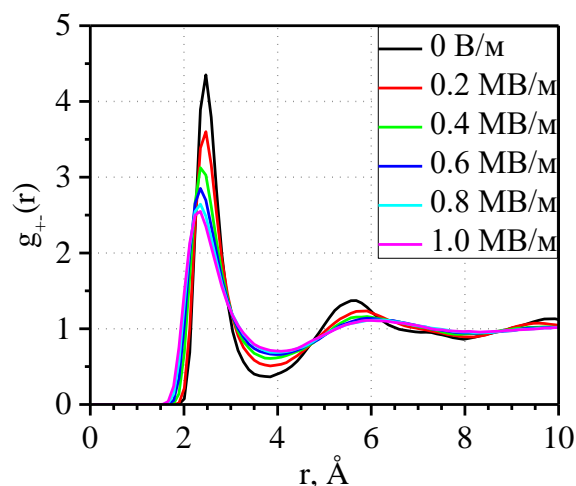


Рис. 3.32. Рассчитанные ПФРР $g_{+-}(r)$ расплава MgCl_2 при различных значениях НЭП (998 К)

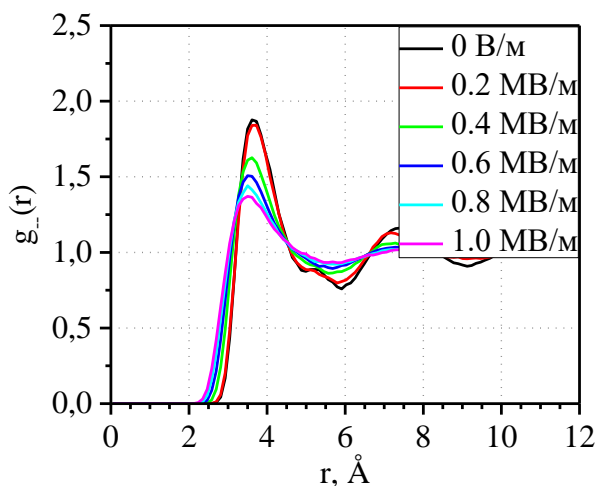


Рис. 3.33. Рассчитанные ПФРР $g_{--}(r)$ расплава MgCl_2 при различных значениях НЭП (998 К)

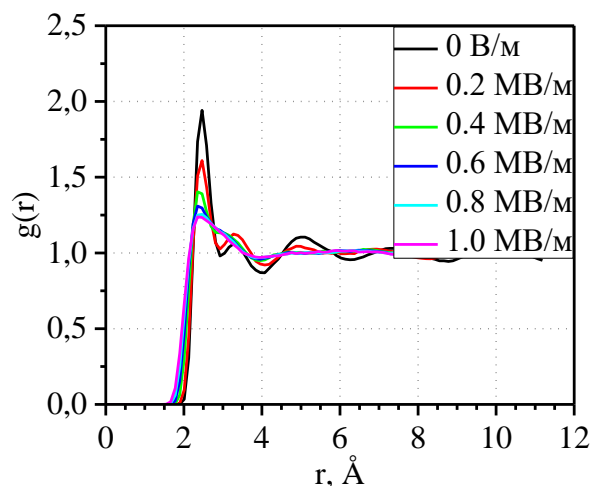


Рис. 3.34. Рассчитанные ФРР $g(r)$ расплава MgCl_2 при различных значениях НЭП (998 К)

Таблица 3.2. Структурные параметры расплава $MgCl_2$ при различных значениях НЭП по данным метода МД

НЭП, МВ/м	r_{+-} , Å	n_{+-}	r_{++} , Å	n_{++}	r_{--} , Å	n_{--}	r_1 , Å	n_1
0.0	2.45	4.82	4.08	10.05	3.61	13.04	2.46	3.87
0.2	2.45	4.71	4.07	9.75	3.61	13.02	2.46	3.62
0.4	2.33	4.60	3.97	8.36	3.61	12.58	2.40	3.54
0.6	2.33	4.38	3.97	9.15	3.51	12.64	2.34	3.52
0.8	2.33	4.05	3.97	9.73	3.50	12.73	2.36	3.46
1.0	2.33	3.93	3.95	10.17	3.50	13.17	2.34	3.45

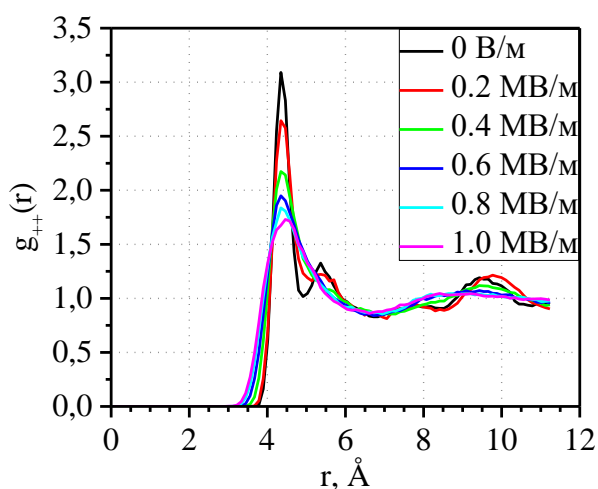


Рис. 3.35. Рассчитанные ПФРР $g_{++}(r)$ расплава $ZnCl_2$ при различных значениях НЭП (600 К)

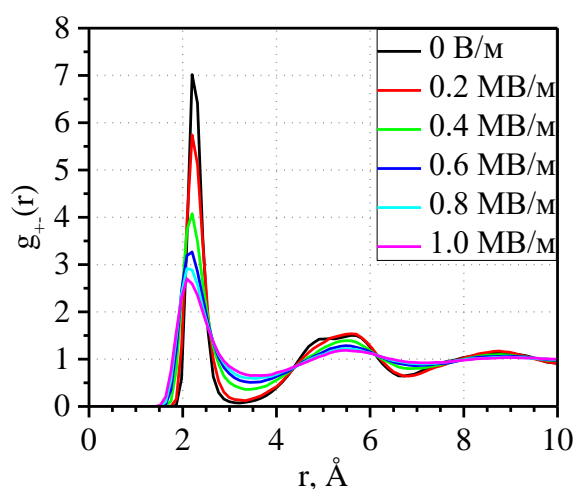


Рис. 3.36. Рассчитанные ПФРР $g_{+-}(r)$ расплава $ZnCl_2$ при различных значениях НЭП (600 К)

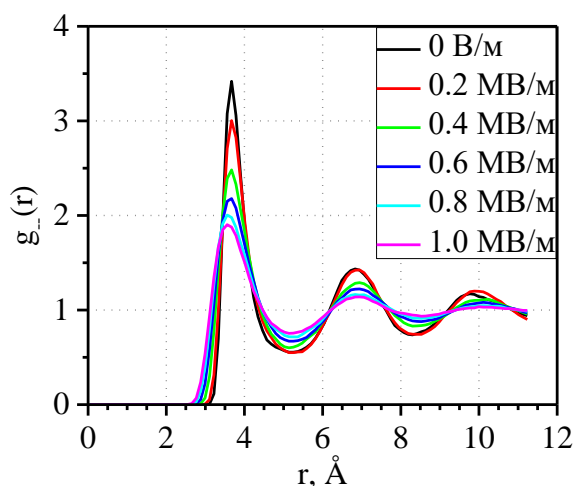


Рис. 3.37. Рассчитанные ПФРР $g_{--}(r)$ расплава $ZnCl_2$ при различных значениях НЭП (600 К)

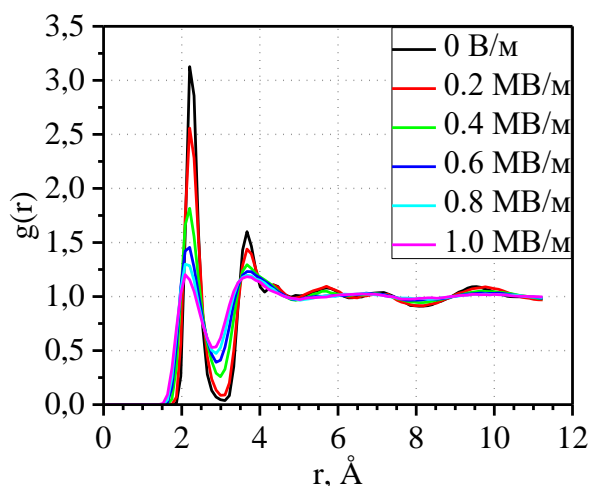


Рис. 3.38. Рассчитанные ФРР $g(r)$ расплава $ZnCl_2$ при различных значениях НЭП (600 К)

Таблица 3.3. Структурные параметры расплава $ZnCl_2$ при различных значениях НЭП по данным метода МД

НЭП, МВ/м	r_{+-} , Å	n_{+-}	r_{++} , Å	n_{++}	r_{--} , Å	n_{--}	r_1 , Å	n_1
0.0	2.22	4.00	4.34	4.80	3.68	10.70	2.22	3.63
0.2	2.22	3.82	4.34	4.16	3.68	10.27	2.22	3.61
0.4	2.22	3.63	4.34	4.11	3.68	10.04	2.22	3.43
0.6	2.22	3.33	4.34	4.68	3.68	10.24	2.22	3.29
0.8	2.16	3.25	4.34	4.61	3.57	10.35	2.16	3.16
1.0	2.10	2.93	4.45	4.58	3.57	10.49	2.10	3.02

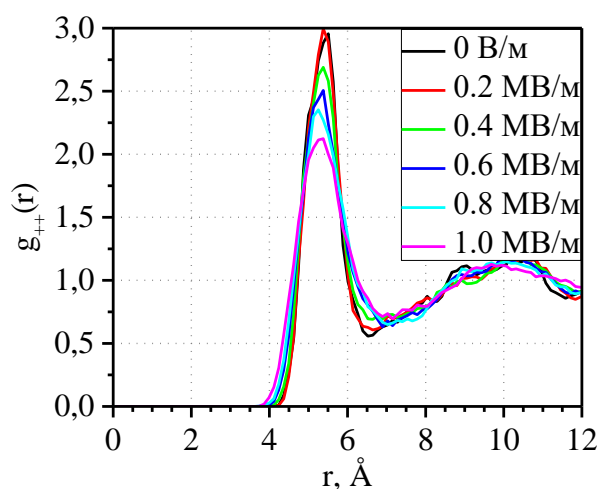


Рис. 3.39. Рассчитанные ПФФР $g_{++}(r)$ расплава $SeCl_3$ при различных значениях НЭП (1108 К)

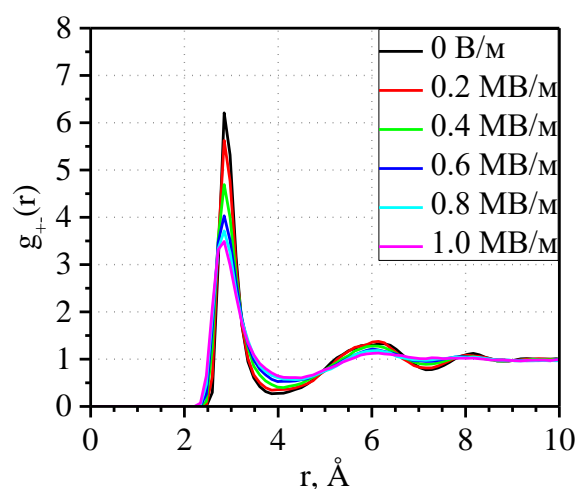


Рис. 3.40. Рассчитанные ПФФР $g_{+-}(r)$ расплава $SeCl_3$ при различных значениях НЭП (1108 К)

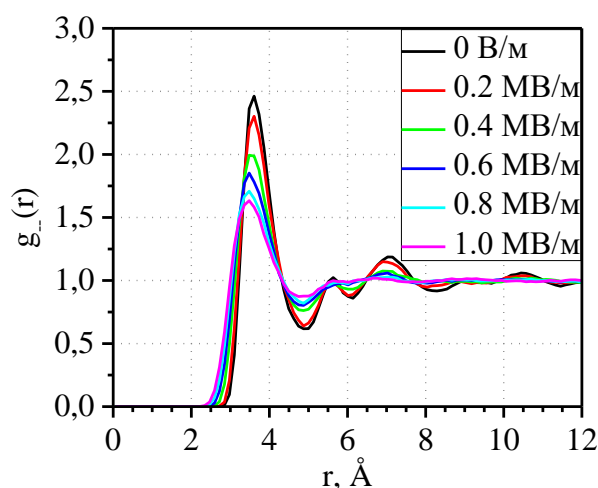


Рис. 3.41. Рассчитанные ПФФР $g_{--}(r)$ расплава $SeCl_3$ при различных значениях НЭП (1108 К)

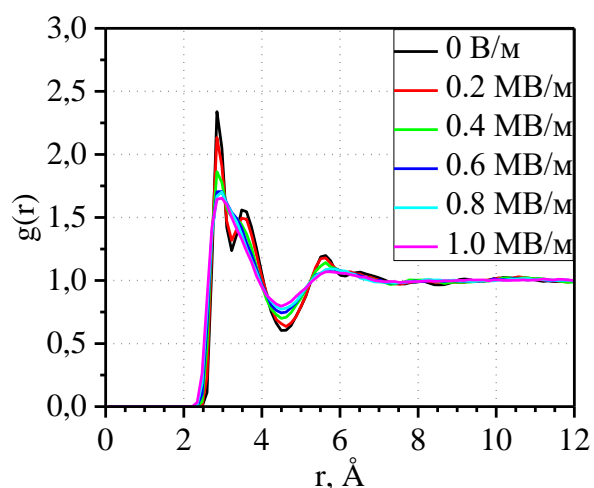


Рис. 3.42. Рассчитанные ФФР $g(r)$ расплава $SeCl_3$ при различных значениях НЭП (1108 К)

Таблица 3.4. Структурные параметры расплава CeCl_3 при различных значениях НЭП по данным метода МД

НЭП, МВ/м	r_{+-} , Å	n_{+-}	r_{++} , Å	n_{++}	r_{--} , Å	n_{--}	r_1 , Å	n_1
0.0	2.86	6.83	5.50	9.35	3.60	10.80	2.85	6.41
0.2	2.86	6.62	5.37	9.41	3.59	10.51	2.85	6.34
0.4	2.86	6.39	5.37	9.25	3.53	9.86	2.85	6.23
0.6	2.86	6.03	5.37	9.34	3.47	9.61	2.91	9.45
0.8	2.86	5.92	5.24	9.36	3.47	9.23	2.97	9.41
1.0	2.86	5.13	5.29	9.42	3.47	8.87	2.97	9.22

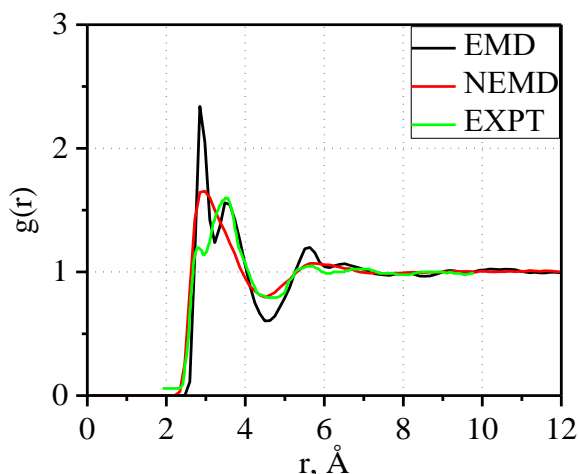


Рис. 3.43. ФРП $g(r)$ расплава CeCl_3 при 1108 К.

EXPT – экспериментальные данные [34, 35]; EMD – по данным равновесной МД; NEMD – по данным неравновесной МД при НЭП 1.0 МВ/м

Полученные нами результаты моделирования методом МД структуры и электропроводности ионных расплавов в равновесном и неравновесном состояниях приведены в работах: LiCl [135-137]; NaCl [138, 139]; MgCl_2 [132, 136, 137, 140-143]; ZnCl_2 [124-126, 132, 136, 137, 139].

3.6.2. Электропроводность расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3 в неравновесном состоянии по данным метода МД

На рис. 3.44 и 3.45 представлены рассчитанные методом МД автокорреляционные функции скоростей (АКФС) ионов расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3 в равновесном состоянии при температурах, близких к температурам плавления. Единица измерения времени 2.683 фс.

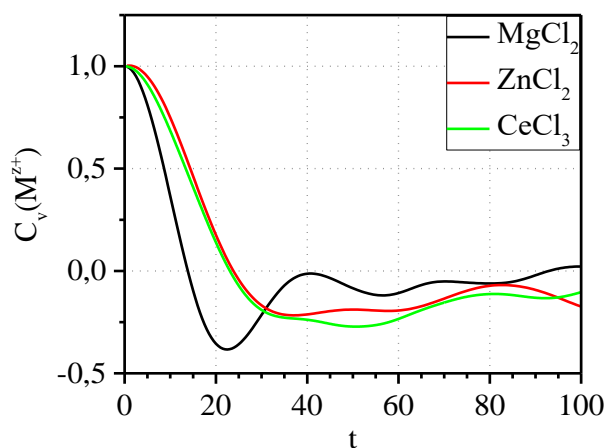


Рис. 3.44. Рассчитанные автокорреляционные функции скорости катионов в расплавах MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3

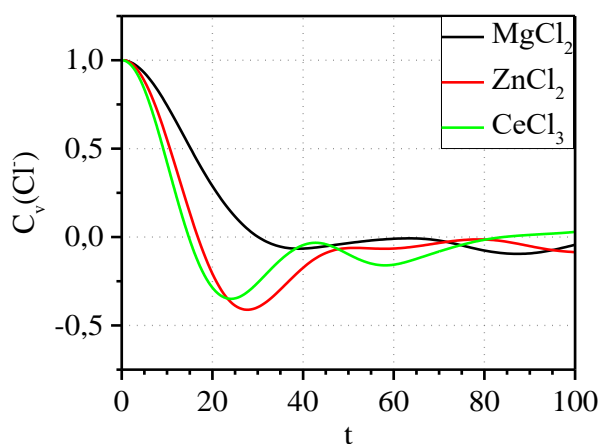


Рис. 3.45. Рассчитанные автокорреляционные функции скорости анионов в расплавах MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3

Рассчитанные методом МД динамические параметры ионной проводимости (время релаксации АКФС, коэффициенты диффузии ионов и электропроводность) расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3 в равновесном состоянии приведены в табл. 3.5. Для сравнения в этой таблице также приведены экспериментально полученные значения рассчитанных величин [144].

Электропроводность λ_D была рассчитана с помощью уравнения Нернста-Эйнштейна по коэффициентам диффузии ионов (2.14). Коэффициенты диффузии ионов определялись по угловому коэффициенту наклона прямой среднеквадратичного отклонения ионов (2.13).

Таблица 3.5. Динамические параметры ионной проводимости расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в равновесном состоянии по данным метода МД и экспериментальных методов

Параметры	$MgCl_2$	$ZnCl_2$		$CeCl_3$
	МД	МД	Эксп.	МД
$D_+, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	1.62	0.097	0.0144	1.815
$D_-, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$	2.69	0.049	0.0158	3.202
$\lambda_{D+}, 10^{-3}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$	0.726	0.0723	0.1075	1.6520
$\lambda_{D-}, 10^{-3}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$	0.604	0.0184	0.0295	0.9712
$\lambda_D, 10^{-3}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$	1.331	0.091	0.137	2.623
$\lambda_0, 10^{-3}$ $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$	2.922	0.00727		2.902
$\tau_+, \text{ фс}$	36.89	64.07		61.92
$\tau_-, \text{ фс}$	81.58	45.23		39.41

$D_{+/-}$ – коэффициенты диффузии ионов; $\lambda_{D+/-}$ – Молярная электропроводность, рассчитанная по уравнению Нернста-Эйнштейна; λ_0 – экспериментально определенная низковольтная молярная электропроводность; $\tau_{+/-}$ – время релаксации АКФС.

Как видно из табл. 3.5, рассчитанные методом МД (EMD) коэффициенты самодиффузии ионов и электропроводности расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ удовлетворительно согласуются с опытными величинами.

В табл. 3.6 приведены равновесные ($E = 0$) и неравновесные ($E \gg 0$) молярные электропроводности расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ при различных значениях НЭП по данным метода NEMD. Там же приведены рассчитанные $\Delta\lambda/\lambda_0 = (\lambda_{(1.0\text{В/м})} - \lambda_{(0.0\text{В/м})}) / \lambda_{(0.0\text{В/м})}$ и экспериментальные $\Delta\lambda/\lambda_0 = (\lambda^\infty - \lambda_0) / \lambda_0$ значения относительного возрастания электропроводности расплавов (см. NEMD и EXPT, соответственно). Молярные электропроводности ионных расплавов в неравновесном состоянии ($E \gg 0 \text{ В/м}$) рассчитывались по уравнению (2.10).

Таблица 3.6. Равновесные и неравновесные молярные электропроводности расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ при различных значениях НЭП по данным метода NEMD

Расплав	$\lambda, 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$						$\Delta\lambda/\lambda_0,$	$\Delta\lambda/\lambda_0,$	Лит.
	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	%	%	
	В/м	МВ/м	МВ/м	МВ/м	МВ/м	МВ/м	NEMD	EXPT	
$MgCl_2$	1.331	1.382	1.436	1.552	1.748	1.835	37.8	265	[123, 144]
$ZnCl_2$	0.091	0.107	0.133	0.179	0.200	0.210	131	100	[124, 144]
$CeCl_3$	2.623	3.099	3.684	4.186	4.509	4.682	82.3	600	[127, 144]

На рис. 3.46 и 3.47 представлены зависимости молярной электропроводности (λ) расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ от НЭП (E) по данным метода NEMD.

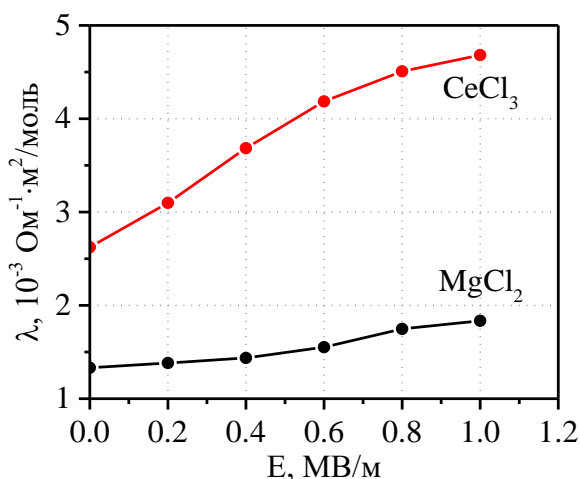


Рис. 3.46. Зависимость молярной электропроводности (λ) расплавов $MgCl_2$ и $CeCl_3$ от НЭП (E) по данным метода NEMD

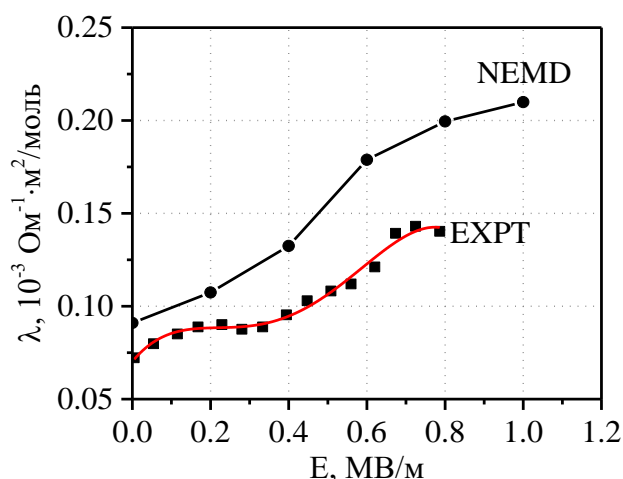


Рис. 3.47. Зависимость молярной электропроводности (λ) расплава $ZnCl_2$ от НЭП (E) по данным метода NEMD и эксперимента (EXPT) [124]

Как видно из этих рисунков и табл. 3.6, электропроводность ионных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$, по данным метода NEMD, возрастает с увеличением НЭП и проявляет тенденцию к достижению предельных значений.

3.6.3. Потенциальные энергии автокомплексов $MCl_n^{(n-z)-}$ расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии по данным метода МД

В табл. 3.7 приведены рассчитанные по уравнению (2.17) потенциальные энергии автокомплексов $MCl_n^{(n-z)-}$ ионных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в равновесном ($E = 0$ В/м) и неравновесном ($E \gg 0$ В/м) состояниях при различных значениях НЭП. В этой таблице: n равно первому координационному числу n_{+-} ; E' – средняя потенциальная энергия автокомплексов.

Таблица 3.7. Потенциальные энергии автокомплексов $MCl_n^{(n-z)-}$ расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в равновесном и неравновесном состояниях при различных значениях НЭП по данным метода МД

Расплав	НЭП, МВ/м →	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$MgCl_2$	$n=n_{+-}$	4.82	4.71	4.60	4.38	4.05	3.93
	$-E'$, эВ	12.961	11.969	11.386	10.650	9.599	9.244
$ZnCl_2$	$n=n_{+-}$	4.00	3.82	3.63	3.33	3.25	2.93
	$-E'$, эВ	14.044	13.084	12.070	10.543	9.500	8.356
$CeCl_3$	$n=n_{+-}$	6.83	6.62	6.39	6.03	5.92	5.13
	$-E'$, эВ	23.475	22.700	20.902	18.898	18.340	15.441

Как видно из этой таблицы, средняя потенциальная энергия автокомплексов $MCl_n^{(n-z)-}$ ионных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ возрастает с увеличением НЭП прямоугольного пикосекундного импульса.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Экспериментальное определение зависимости электропроводности ионных расплавов от напряженности электрического поля и динамики их релаксации в неравновесном состоянии

На рис. 3.2-3.4 и 3.8-3.13 приведены графики зависимости электропроводности (λ и χ) расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$ и их бинарных смесей с хлоридом калия от НЭП (E). Как видно из этих рисунков, электропроводность индивидуальных и смешанных электролитов возрастает с ростом НЭП и стремится к предельным высоковольтным значениям в полях порядка 1 МВ/м.

При анализе явления активации ВИР расплавленных электролитов следует рассматривать следующие возможные пути увеличения проводимости:

- 1) пробой электролита;
- 2) разложение электролита;
- 3) появление электронной составляющей проводимости;
- 4) тепловые эффекты, связанные с высоковольтным импульсом;
- 5) стимулированная диссоциация комплексных ионов и рост числа и подвижности носителей заряда.

Пробой электролита. Отсутствие на осциллограммах ВИР исследованных расплавленных электролитов (рис. 3.1 и 3.6) резкого возрастания тока и срыва напряжения и отсутствие признаков появления электронной составляющей проводимости свидетельствуют о том, что разряд проходил без пробойных явлений. Большие времена релаксации неравновесных носителей тока также свидетельствуют об отсутствии пробойных явлений.

Разложение электролита. Если допустить разложение электролита и появление проводящей фазы, то с увеличением амплитуды напряжения ВИР

следует ожидать непрерывное увеличение электропроводности расплава. Результаты экспериментов показывают, что с ростом напряжения ВИР электропроводность достигает предельного значения (рис. 3.2-3.4).

Появление электронной составляющей проводимости. Вклад электронной составляющей в увеличение проводимости расплавов возможен по следующим причинам:

1. холодная эмиссия электронов из электрода;
2. термоэлектронная эмиссия;
3. восстановление на катоде металла с последующим его растворением в электролите.

Так как максимальные НЭП ($\sim 1.0 \cdot 10^6$ В/м), применяемые в наших экспериментах, почти на четыре порядка меньше минимальной НЭП при эмиссии ($\sim 5 \cdot 10^{10}$ В/м), то холодной эмиссией из молибденового катода можно пренебречь.

Расчеты по соотношению Ричардсона-Дёшмена $j = B \cdot T^2 e^{-\frac{W}{kT}}$ (где B – эмиссионная постоянная, равная $11.5 \cdot 10^5$ А/м²·К², W – работа выхода электрона, которая для молибдена равна 4.37 эВ) [145], приводят к заключению, что в условиях нашего эксперимента величина тока термоэлектронной эмиссии также близка к нулю.

Так как время ВИР составляет ~ 1 мкс, то за 1 импульс через электролит проходит заряд порядка 10^{-3} Кл, при электрохимическом эквиваленте металлов порядка 10^{-6} кг/Кл на катоде или в объеме выделится ее масса меньше 10^{-6} г. Очевидно, что при производстве даже десятка импульсов в межэлектродном электролите концентрация металла много меньше тех концентраций, при которых вклад электронной проводимости может быть вообще обнаружен обычными методами.

Тепловые эффекты, связанные с высоковольтными импульсами. Если считать, что вся энергия электрического разряда переходит в теплоту, выделяемую в разрядном промежутке, то увеличение температуры можно

оценить по параметрам разряда и свойствам электролита по формуле (2.2). Учитывая, что среднее значение силы тока за время полного разряда значительно меньше максимального и энергия разряда не может локализоваться в расплаве только в объеме между электродами, то становится очевидным, что сколько-нибудь заметного повышения температуры расплава не происходит. Например, продолжительность импульса $\tau \sim 2 \cdot 10^{-6}$ с; максимальный ток имеет величину порядка 10^3 А; теплоемкость расплавов – около $10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$. При межэлектродном расстоянии ~ 1 см, сопротивлении ~ 1 Ом и массе $m \sim 0.01$ кг повышение температуры составит ~ 2 К, что может привести к росту проводимости на ~ 0.5 %.

Стимулированная диссоциация комплексных ионов и рост числа и подвижности носителей заряда. Наблюдаемое возрастание электропроводности исследованных расплавленных электролитов с ростом напряженности электрического поля свидетельствуют о том, что при приложении микросекундных высоковольтных импульсов происходит снятие релаксационного торможения, вследствие чего увеличивается подвижность носителей тока (1-й эффект Вина). Подвижность ионов может возрасти и за счет упрощения структурных образований (2-й эффект Вина – эффект диссоциации). В исследованных расплавах MgCl_2 , ZnCl_2 , LaCl_3 , CeCl_3 , NdCl_3 и их бинарных смесей с хлоридом калия существуют различные структурные образования полимерного или сеточного строения и долгоживущие комплексные ионы с различной степенью сложности. Как известно, для расплавленных галогенидов щелочных металлов была предложена автокомплексная модель строения [52], в которой структуру ионных расплавов можно представить, как некоторую смесь комплексных ионов, свободных ионов и пустот. В нашем случае, как известно по общепринятым представлениям [5, 60, 61, 69-75], расплав MgCl_2 содержит автокомплексные анионы MgCl_4^{2-} , расплавленные хлориды LaCl_3 , CeCl_3 и

NdCl_3 имеют сеточную структуру, состоящую из искаженных октаэдров LnCl_6^{3-} , расплав ZnCl_2 вблизи температуры плавления имеет полимерное строение $(\text{ZnCl}_2)_n$ и при повышении температуры переходит в ионный расплав с автокомплексами ZnCl_4^{2-} .

Распад различных структурных образований и автокомплексов под действием ВИР можно объяснить ударным механизмом. В сильных электрических полях относительно свободные ионы на пути свободного пробега, который может быть на два-три порядка больше, чем радиусы первой и второй координационных сфер, приобретают энергию равную или большую энергии связи $\text{M}-\text{Cl}$ в комплексах $\text{MCl}_n^{(n-z)-}$ и при соударении с ними приводят к их распаду. А последнее обстоятельство в свою очередь приводит к увеличению концентрации носителей заряда. Эти процессы происходят до НЭП, при которой достигается предельная электропроводность. При дальнейшем увеличении НЭП подвижность и концентрация носителей перестает зависеть от нее (выполняется закон Ома). Предельная высоковольтная электропроводность, очевидно, соответствует состоянию полной диссоциации расплавленного электролита и полному снятию релаксационного торможения. Поэтому электропроводность исследуемых расплавов с ростом НЭП увеличивается и стремится к предельному значению, зависящему от природы расплавленного электролита и температуры (рис. 3.2-3.4 и 3.8-3.13). Эти закономерности качественно подтверждаются нашими данными по компьютерному моделированию ионопроводящих свойств исследуемых ионных расплавов в неравновесном состоянии (см. табл. 3.6 и рис. 3.46 и 3.47).

Характер зависимости эффектов Вина ионных расплавов от температуры хорошо отражается на примере исследованной зависимости электропроводности расплавленного ZnCl_2 от НЭП при трех температурах 600, 740 и 900 К (рис. 3.4 и 3.5) [124-126]. Низковольтные электропроводности расплава при температурах 600, 740 и 900 К равны 0.07,

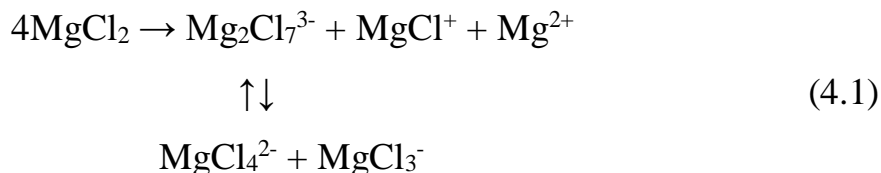
1.51 и 8.50 (10^{-4} Ом $^{-1}$ м 2 /моль), а высоковольтные электропроводности (λ^∞) в полях порядка 0.5-0.8 МВ/м достигли значений, большие чем 0.14, 2.14 и 11.00 (10^{-4} Ом $^{-1}$ м 2 /моль), соответственно.

Из рис. 3.4 и 3.5 видно, что с ростом температуры предельная электропроводность (λ^∞) возрастает, а ее относительное изменение ($\Delta\lambda/\lambda_0$) и напряженность электрического поля, при которой достигается предельная электропроводность, уменьшаются. Эти закономерности можно объяснить тем, что расплав ZnCl_2 при низких температурах является сильно ассоциированной жидкостью, в котором тетраэдрические комплексы ZnCl_4^{2-} полимеризуются через мостики анионов Cl^- [32, 33]. В таком состоянии расплав обладает высокой вязкостью и низкой электропроводностью. Под действием ВИР вначале разрушается полимерная решетка $[\text{ZnCl}_2]_n$ с освобождением отдельных структурных единиц – тетраэдрических комплексов ZnCl_4^{2-} , что приводит к умеренному росту электропроводности при низких температурах (начальный участок кривых 1 и 2 рис. 3.4). При дальнейшем повышении НЭП начинают распадаться комплексы с освобождением элементарных ионов и с резким возрастанием электропроводности (средние участки кривых 1 и 2 на рис. 3.4). При 900 К (кривая 3 на рис. 3.4) электропроводность расплава ZnCl_2 увеличивается с ростом НЭП ВИР относительно быстро и достигает предельного значения с наименьшим относительным возрастанием электропроводности (~30%).

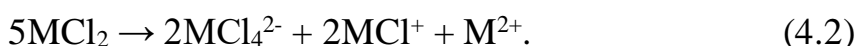
Проанализируем полученные результаты по зависимости электропроводности (λ) от НЭП (Е) (эффект Вина) для индивидуальных расплавов MgCl_2 , LaCl_3 , CeCl_3 , NdCl_3 и их смесей с KCl . Количественная оценка наблюдаемых результатов приведена в табл. 4.1.

Расплав MgCl_2 является наиболее структурированным среди расплавов ХЩМ и ХЩЗМ. В расплавленном MgCl_2 в качестве структурных единиц содержатся, главным образом, комплексные ионы типа MgCl_4^{2-} , в меньшей степени и в равновесии с ними – дудерные комплексы $\text{Mg}_2\text{Cl}_7^{3-}$,

содержание которых составляет 30 %, допускается существование ионов MgCl_3^- , MgCl^+ (до 5%) и даже элементарных ионов [68, 70, 146, 147]. На основе этих данных расплавленному хлориду магния можно сопоставить структурную формулу:



По этой формуле все ионы Cl^- стянуты в комплексные ионы и в качестве катионов могут присутствовать структурные единицы MgCl^+ и Mg^{2+} . Поэтому низковольтная электропроводность этого хлорида наименьшая среди расплавов ХЩМ и ХЩЗМ. Для других расплавленных ХЩЗМ, в которых не наблюдается такое разнообразие структурных единиц, структуру можно представить, например, структурной формулой:



На рис. 4.1 для сравнения приведены литературные низковольтные и высоковольтные предельные электропроводности расплавленных хлоридов щелочных [45, 48, 49] и щелочноземельных металлов [50, 51] в зависимости от обратного радиуса катиона. Получаются четкие закономерности, причем наибольшие возрастания электропроводности при достижении предельных значений наблюдаются в расплавах хлоридов магния и лития, которые в этих рядах наиболее структурированы. Экстраполяция зависимости $\Delta\lambda/\lambda(0) - r_{\text{M}^{z+}}^{-1}$ к $r_{\text{M}^{z+}}^{-1} \rightarrow 0$ (когда катион не образует комплексные ионы) дает величину около 20 % (рис. 4.2). Это означает, что в величинах наблюдаемых высоковольтных эффектов Вина на снятие релаксационного торможения приходится до 20 %, но основной вклад в эффекты в ионных расплавах вносит их диссоциация, распад комплексных образований на более простые ионы (2-й эффект Вина).

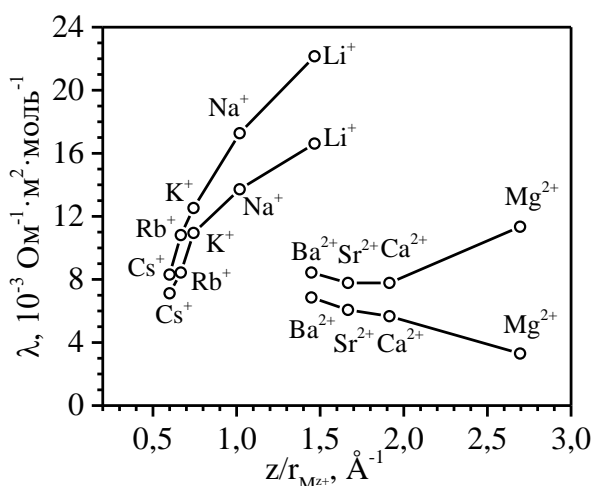


Рис. 4.1. Низковольтные и высоковольтные предельные электропроводности в расплавленных хлоридах щелочных (1 и 1') и щелочноземельных металлов (2 и 2') в зависимости от обратного радиуса катиона

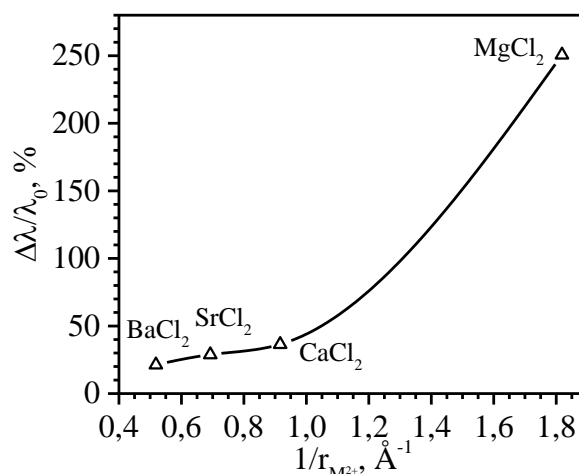


Рис. 4.2. Зависимость относительного возрастания электропроводности расплавов $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ от обратного радиуса катиона при достижении предельных высоковольтных значений

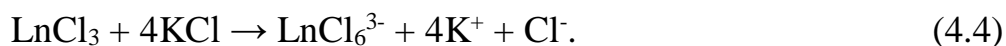
Смесь $0.2MgCl_2-0.8KCl$ проявляет низкий эффект поля (166%) по сравнению с индивидуальным расплавом $MgCl_2$ (табл. 4.1), а напряженность электрического поля, при которой достигается предельная электропроводность, увеличивается от 0.4 до 0.6 МВ/м (рис. 3.2 и 3.3). Такое изменение можно объяснить тем, что расплавленная смесь $0.2MgCl_2-0.8KCl$ является более структурированной, содержание комплексных ионов в ней возрастает до 85 % [146]. Поляризованный пик КРС в индивидуальном расплаве $MgCl_2$ наблюдается при 205 см^{-1} , при добавлении к нему KCl пик сдвигается к большей частоте 249 см^{-1} , комплексы становятся более стабильными и долгоживущими, чем в чистом $MgCl_2$ [146, 148-151]. Расплавленной смеси $0.2MgCl_2-0.8KCl$ можно сопоставить структурную формулу:



Согласно этой формуле в смеси не представлены элементарные ионы Mg^{2+} и ток переносится, в основном, ионами K^+ и Cl^- .

Как видно из рис. 3.8, 3.10 и 3.12 электропроводности расплавов LaCl_3 , CeCl_3 и NdCl_3 возрастают с увеличением НЭП и выходят на предельные значения в полях порядка 0.5-1.0 МВ/м. Предельные высоковольтные электропроводности расплавов (λ^∞) превосходят обычные (низковольтные) электропроводности (λ_0) на 290%, 600% и 80%, соответственно.

Смеси $0.2\text{LaCl}_3\text{-}0.8\text{KCl}$, $0.2\text{CeCl}_3\text{-}0.8\text{KCl}$ и $0.8\text{NdCl}_3\text{-}0.2\text{KCl}$ проявляют низкие эффекты поля ($\Delta\lambda/\lambda_0$ в эффекте Вина) по сравнению с соответствующими индивидуальными расплавами LaCl_3 , CeCl_3 и NdCl_3 (табл. 4.1), а НЭП, при которых достигаются предельные электропроводности, увеличиваются от $\sim 0.5\text{-}0.6$ до ~ 1.0 МВ/м (рис. 3.8-3.13). Такие изменения также объясняются тем, что расплавленные смеси более структурированы. По общепринятым представлениям и данным Папатеодору и других авторов, индивидуальные расплавленные хлориды РЗМ имеют сеточную структуру, состоящую из искаженных октаэдров LnCl_6^{3-} [36, 152-155]. Для смесей $0.2\text{LnCl}_3\text{-}0.8\text{KCl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) структурную модель можно представить в виде:



Поэтому более стабильные и долгоживущие комплексы LnCl_6^{3-} в расплавленных смесях $0.2\text{LnCl}_3\text{-}0.8\text{KCl}$ распадаются при больших НЭП, чем искаженные рыхлые октаэдры $(\text{LnCl}_6^{3-})_n$ в индивидуальных расплавах LnCl_3 .

После завершения микросекундных высоковольтных импульсных разрядов обычная (низковольтная) электропроводность исследуемых расплавов оказывается возросшей (эффект «памяти»), т.е. наблюдается явление их активации. Степень активации ($\Delta\lambda/\lambda_0$) зависит от природы расплава, температуры и параметров ВИР и достигает несколько десятков процентов. На рис. 3.14-3.20 представлены зависимости степени активации индивидуальных расплавов и их бинарных смесей с KCl от параметров ВИР. Полученные результаты по степени активации приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Низковольтные и предельные высоковольтные электропроводности* хлоридных расплавов

Расплав	T, К	χ_0 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	χ^∞ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$\lambda_0, 10^{-3}$ Ом ⁻¹ ·м ² /моль	$\lambda^\infty, 10^{-3}$ Ом ⁻¹ ·м ² /моль	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}, \%$ Эф. Вина	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}, \%$ Активация (Параметры ВИР)
ZnCl ₂	600	0.00258	0.00516	0.007	0.014	100	10 (1, 5кВ)
MgCl ₂	1000	1.05	3.48	2.95	10.78	265	13 (1, 4кВ)
0.2MgCl ₂ -0.8KCl	980	1.40	3.72	3.52	9.35	166	35 (1, 10кВ)
LaCl ₃	1273	1.55	5.60	12.3	44.6	261	14 (1, 5кВ)
0.2LaCl ₃ -0.8KCl	1273	1.36	4.47	5.5	18.1	229	25 (1, 5кВ)
CeCl ₃	1113	1.10	9.70	8.7	76.9	782	17 (1, 5кВ)
0.2CeCl ₃ -0.8KCl	1113	1.20	2.12	6.6	11.7	77	32 (1, 5кВ)
NdCl ₃	1273	0.95	1.65	7.7	13.8	80	15 (1, 5кВ)
0.8NdCl ₃ -0.2KCl	1273	0.79	1.25	5.9	9.3	58	18 (1, 8 кВ)

χ_0, λ_0 – низковольтные электропроводности; $\chi^\infty, \lambda^\infty$ – предельные высоковольтные электропроводности, $\Delta\lambda = \lambda^\infty - \lambda_0$

Низковольтные электропроводности расплавов (χ_0, λ_0), приведенные в данной таблице, согласуются с литературными экспериментальными данными (рис. 1.1, 1.2 и 4.1) [38, 40, 42 и 144].

Как видно из табл. 4.1, степень активации исследуемых расплавленных электролитов значительно ниже, чем эффект поля (степень возрастания электропроводности) в эффекте Вина. Например, для сравнения на рис. 4.3 представлены кривые зависимости относительного изменения электропроводности от напряженности одиночного электрического импульса в эффекте Вина (во время разряда) и после воздействия ВИР (активация).

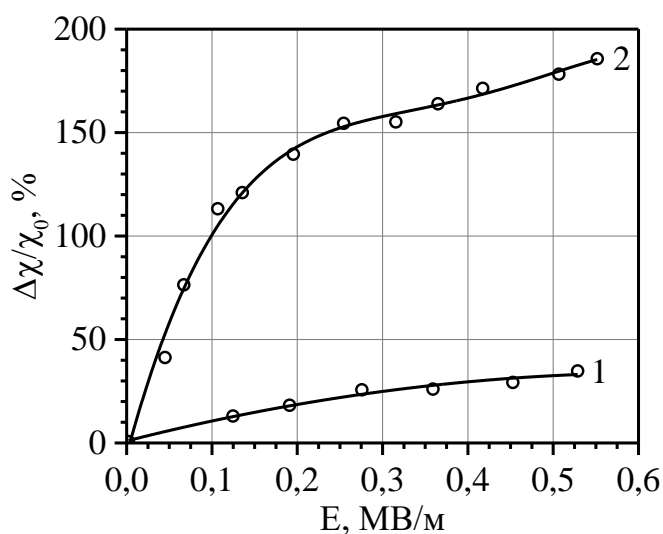


Рис. 4.3. Зависимость $\Delta\chi/\chi(0)$ расплавленной смеси $0.2\text{MgCl}_2-0.8\text{KCl}$ от НЭП после ВИР (кривая 1) и в эффекте Вина (кривая 2) при 1037 К

Как видно из рис. 4.3, эффект поля в эффекте Вина выражен значительно сильнее, чем в эффекте активации электролита. Это можно объяснить тем, что после завершения ВИР в межэлектродном пространстве повышенная электропроводность резко падает из-за быстрой рекомбинации комплексных ионов и восстановления релаксационного торможения.

Как видно из рис. 3.14-3.20 степень активации исследуемых расплавленных электролитов возрастает с увеличением количества высоковольтных импульсов (рис. 3.14, 3.17 и 3.18) и амплитуды напряжения активирующих высоковольтных импульсов (рис. 3.15, 3.16, 3.19 и 3.20), проявляя в обоих случаях тенденцию к насыщению. Такие закономерности можно объяснить тем, что с увеличением количества импульсов и амплитуды

напряжения высоковольтных импульсов усиливается распад автокомплексов $MCl_n^{(n-z)-}$ в расплавленных электролитах. Аналогичные закономерности для индивидуальных расплавов ХЦЗМ ранее были получены школой Шабанова О.М. в работах [50, 51].

Стоит отметить, что в своем пределе степень активации расплавленных электролитов никогда не достигнет степени возрастания электропроводности в эффекте Вина, т.к. в последнем случае мы имеем дело с предельной электропроводностью (λ^∞) при заданной температуре и природе электролита.

Из анализа количественных данных, приведенных в табл. 4.1, прослеживается еще одна закономерность: степень активации расплавленных бинарных смесей значительно превышает эту величину для индивидуальных расплавов при заданных параметрах ВИР (n и U). Такое отличие, как отмечалось выше, можно объяснить тем, что содержание комплексных ионов $MCl_n^{(n-z)-}$ в расплавленных смесях с KCl значительно выше и стабильнее, чем в индивидуальных расплавах $MgCl_2$, $CeCl_3$, $NdCl_3$ и $LaCl_3$, поэтому при их активации образуется больше носителей тока – простых комплексных и элементарных ионов.

Активированные расплавленные электролиты показывают также интенсификацию процесса электролиза. Например, при активации расплавленного электролита $CeCl_3-KCl-NaCl$ высоковольтным импульсом с амплитудой напряжения 6 кВ при 660°C сила тока возрастает на 38 % при сохранении исходного напряжения на ячейке (рис. 3.21А) [127].

Возросшая в результате активации электропроводность расплавов со временем уменьшается, стремится к исходной равновесной величине – наблюдается релаксация активированных неравновесных расплавов. На рис. 3.22-3.25 представлены кривые релаксации в активированных расплавах $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.4LaCl_3-0.6KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$.

В случае активации $0.2MgCl_2-0.8KCl$ импульсами невысокой амплитуды релаксация проявляет ступенчато-колебательный характер. При увеличении

амплитуды напряжения ВИР релаксация переходит из ступенчатого в колебательный вид (рис. 3.22 и 3.23). Как видно из рис. 3.24 и 3.25, релаксация электропроводности расплавов $0.4\text{LaCl}_3\text{-}0.6\text{KCl}$ и $0.8\text{NdCl}_3\text{-}0.2\text{KCl}$ проходит также в колебательном режиме. Постактивационная релаксация продолжается до $\sim 15 - 20$ минут.

Колебательная релаксация электропроводности является очевидным проявлением процессов самоорганизации в неравновесной системе, в которых могут происходить многостадийные и параллельные обратимые релаксационные процессы [156, 157]. Каждый максимум на кривых релаксации можно отнести к диссоциации структурных единиц с последующей их рекомбинацией (минимумы). Эффект «памяти» после завершения ВИР указывает на то, что равновесное состояние расплавов не восстанавливается мгновенно. Активированное состояние ионных расплавов сохраняется продолжительное время, достигающее десятки минут. Неравновесная система при неизменных исходных параметрах нестабильна, стремится к равновесному состоянию с восстановлением многообразия структурных единиц и их характерного относительного распределения. В литературе известны случаи продолжительной ступенчатой релаксации. Они наблюдаются в переохлажденных жидкостях, стеклообразующих системах и полимерных растворах [158-161].

Кратковременная, почти экспоненциальная релаксация доминирует в системах, состоящих из одномерных видов структурных единиц в виде элементарных ионов, которые можно принимать за заряженные материальные точки. Долговременная монотонная релаксация систем со сложными структурными единицами растягивается по времени экспоненциально $\exp(-\frac{t}{\tau^\beta})$. Эффективный показатель β , описывающий длительный процесс релаксации, может монотонно изменяться от величины,

близкой к единице для сильнонеравновесной системы, до нескольких единиц вблизи достижения равновесия.

4.2. Спектроскопическое исследование стимулированной диссоциации комплексных ионов в расплавах $MgCl_2$ и $ZnCl_2$

Папатеодору и сотрудники [62, 63] были первыми авторами, кто предложил, что при определенных условиях удовлетворительная трактовка спектров КРС ионных расплавов может быть произведена в терминах конфигураций состава $MCl_n^{(n-z)-}$. Ими были получены характерные низкочастотные спектры КРС расплавленных ХЦМ. В последующих исследованиях, разными авторами в работах [66, 68, 69, 73, 75, 157], были получены спектры КРС расплавленных ХЦЗМ, $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ в равновесном состоянии. Развитие спектроскопии КРС позволило подтвердить интуитивно предложенную автокомплексную модель строения ионных расплавов [52]. Так в своих работах С.А. Кириллов отмечал, что имеющиеся данные убедительно свидетельствуют о том, что автокомплексы в расплавах не являются априорной абстракцией, но вполне надежно фиксируются в спектрах КРС [68].

В расплавленных солях существуют коротко- или долгоживущие автокомплексы $MCl_n^{(n-z)-}$, которые связывают отдельные ионы и менее подвижны, чем более простые комплексы с меньшим числом стянутых анионов. Спектр КРС расплава $MgCl_2$ показывает поляризованный пик при 205 см^{-1} (рис. 1.4), который соответствует оптическим модам, происхождение которых связано с частичной упорядоченностью расплава и образованием тетраэдрических комплексных ионов $MgCl_4^{2-}$, доля которых среди возможных структурных единиц составляет 30% [69, 73, 162]. Спектр КРС расплавленного $ZnCl_2$, по данным [74, 75], указывает на преимущественное существование в расплаве полимерных ассоциатов $(ZnCl_2)_n$, построенных тетраэдрами $[ZnCl_4]^{2-}$ и связанными мостиковыми связями $Zn^{2+}-Cl^-$. Линия спектра КРС около 230 см^{-1} отнесена к полимеру $(ZnCl_2)_n$ (рис. 1.5).

Эффект Вина наблюдается не только снятием релаксационного торможения мигрирующего иона, но и стимулированием диссоциации комплексных ионов. Сохранение в определенной степени упрощенности структуры обуславливает наблюдаемое явление активации в расплавах. Это логически обоснованное объяснение наблюдаемых высоковольтных явлений качественно подтверждается результатами молекулярной динамики (NEMD) неравновесных расплавов (табл. 3.6), но не было прямых экспериментальных подтверждений стимулированной диссоциации комплексных ионов. Это объяснение нами подтверждено экспериментально – методом спектроскопии КРС. Сначала были воспроизведены литературные спектры КРС равновесных расплавов $MgCl_2$ (205 см^{-1}) и $ZnCl_2$ (230 см^{-1}). Затем на эти расплавы воздействовали сериями высоковольтных импульсов с амплитудой напряжения 8 кВ и сразу записывали сигналы КРС: характерные пики КРС равновесных расплавов $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ практически исчезли. С течением времени, в процессах релаксации, их характерные пики восстанавливаются с теми же характерными частотами в течение 15 – 20 минут (рис. 3.26 и 3.27). Таким образом, можно считать, что Эффект Вина в расплавленных электролитах и явление их активации обуславливаются стимулированной диссоциацией комплексных ионов, модификацией их структуры.

4.3. Структура и электропроводность расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии по результатам метода МД

Рассчитанные нами методом МД структурные параметры (r_{ij} , n_{ij}) исследуемых равновесных расплавленных солей, приведенные в табл. 3.1, удовлетворительно согласуются с литературными данными, полученными компьютерным моделированием [98, 99]. Так, например, авторами этих работ получены следующие координационные радиусы для Zn-Cl, Cl-Cl и Zn-Zn: 2.26 Å, 3.63 Å и 3.77 Å, эти расстояния с точностью до сотых величин совпадают с данными, приведенными в табл. 3.1. Соответствующие значения

для хлорида магния, 2.43 Å, 3.56 Å и 3.86 Å, также хорошо совпадают с полученными нами результатами.

Структурные параметры равновесных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ (табл. 3.1) удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями [31-34], в особенности это проявляется для r_{+-} , n_{+-} , r_{++} и r_{--} . Наблюдаются значительные расхождения в n_{++} и n_{--} , которые можно объяснить тем, что определение второго координационного числа (n_{++} и n_{--}), пропорционального площади под первым пиком ПФРР $g_{++}(r)$ и $g_{--}(r)$, сопряжено с определенными трудностями и большими погрешностями, чем определение первого координационного числа (n_{+-}), так как этот пик обычно сильно размыт.

ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ рассчитанные для неравновесных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ значительно отличаются от равновесных (и экспериментальных): первый пик $g_{+-}(r)$ значительно уменьшается, вторые пики $g_{++}(r)$ и $g_{--}(r)$ практически исчезают (рис. 3.28-3.30). Похожие результаты были получены авторами работы [106] для неравновесных плотных ионных жидкостей, как и в полученных нами результатах для исследуемых неравновесных ионных расплавов, структура неравновесной плотной ионной жидкости упрощается, первый пик $g_{+-}(r)$ уменьшается и становится шире (рис. 1.7).

Согласно автокомплексной модели ионные расплавы можно рассматривать как смеси комплексных ионов, «свободных» ионов и вакансий, взаимное расположение которых в пространстве подчиняется лишь соблюдению ближнего порядка: вокруг каждого иона одного знака на ближнем расстоянии расположены ионы противоположного знака [51]. С этой точки зрения структурно определяющей является первая координационная сфера с параметрами r_{+-} и n_{+-} . Рассмотрим изменение структурных параметров r_{+-} и n_{+-} расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии при различных значениях НЭП. На рис. 4.4 и 4.5 представлены графики зависимости первого координационного числа (n_{+-}) и

радиуса (r_{+-}) исследуемых ионных расплавов в неравновесном состоянии от НЭП (E) по результатам моделирования методом МД.

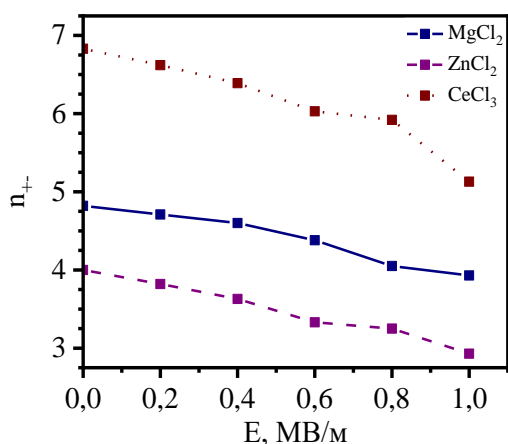


Рис. 4.4. Зависимость первого координационного числа (n_{+-}) исследуемых расплавов в неравновесном состоянии от НЭП (E)

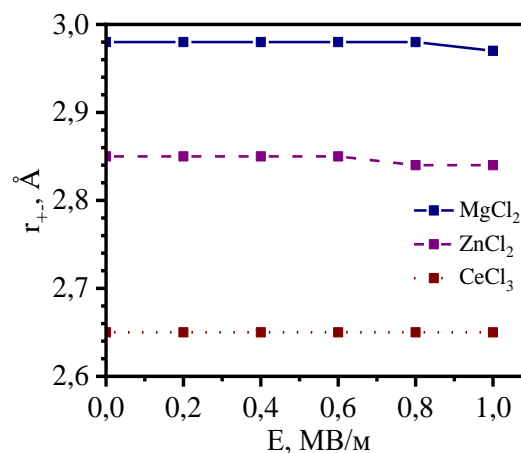


Рис. 4.5. Зависимость первого координационного радиуса (r_{+-}) исследуемых расплавов в неравновесном состоянии от НЭП (E)

Как видно из этих рисунков и табл. 3.1, рассчитанные методом МД структурные параметры неравновесных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ существенно отличаются от параметров равновесных расплавов. При переходе в неравновесное состояние первые координационные радиусы практически не изменяются, а первые координационные числа существенно уменьшаются на 19%, 27% и 25%, соответственно. Вторые координационные радиусы (r_{aa}) в целом уменьшаются, а вторые координационные числа (n_{aa}) увеличиваются.

Теперь непосредственно рассмотрим изменение структуры (первой координационной сферы) расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ при переходе в неравновесное состояние, для этого рассчитаем структурно-топологический параметр R , равный $\frac{r_{--}}{r_{+-}}$, используя данные из табл. 3.1. Для сравнения на

рис. 4.6 показаны значения топологического параметра R идеальных пространственных форм (структур) комплексов $MCl_n^{(n-z)-}$. Например, если ближайшие соседи n_{+-} вокруг центрального иона (M^{z+}) упакованы с

октаэдрической симметрией, то в значения r_{-} вносят вклад 3 пары на расстоянии $2 \cdot r_{+-}$ и 12 пар на расстоянии $\sqrt{2} \cdot r_{+-}$, что приводит к среднему значению $1.53 \cdot r_{+-}$. Для тетраэдрической координации ионов все r_{-} равны $1.63 \cdot r_{+-}$, а для треугольной координации – $1.73 \cdot r_{+-}$.

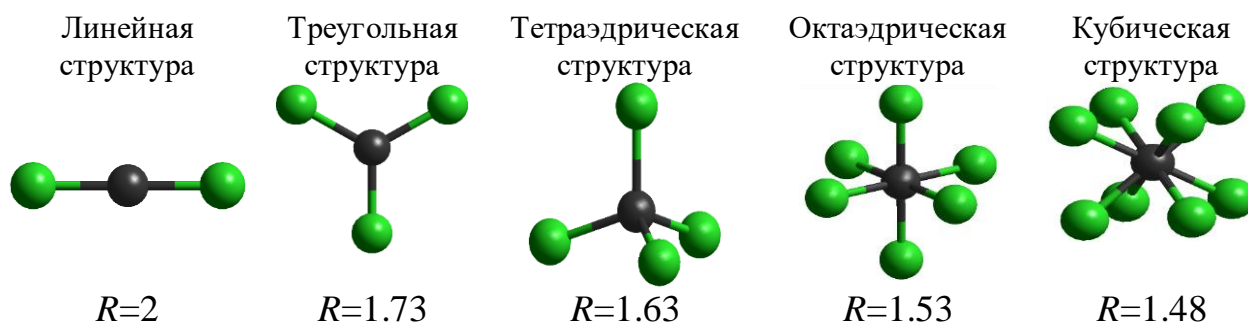


Рис. 4.6. Топологический параметр R идеальных пространственных форм

Рассчитанные топологические параметры R и первые координационные числа n_{+-} исследуемых расплавов в равновесном и неравновесном состоянии приведены в табл. 4.2. На рис. 4.7 показаны изменения модельной структуры расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ при переходе в неравновесное состояние под действием прямоугольно ВИР с НЭП равной 1 МВ/м. На этом рисунке рядом со схемами модельной структуры комплексов $MCl_n^{(n-z)-}$ показаны соответствующие им среднестатистические углы связи $Cl-M-Cl$, вычисленные по формуле $\varphi^\circ = \arccos(1 - \frac{1}{2}R^2)$. Число анионов Cl^- в комплексах (n) получено округлением до целого первого координационного числа (n_{+-}).

Таблица 4.2. Рассчитанные структурно-топологические параметры и первые координационные числа исследуемых расплавов в равновесном и неравновесном состоянии

Расплав	Равновесное состояние		Неравновесное состояние	
	R	n_{+-}	R	n_{+-}
$MgCl_2$	1.47	4.8	1.50	3.9
$ZnCl_2$	1.66	4.0	1.70	2.9
$CeCl_3$	1.23	6.8	1.21	5.1

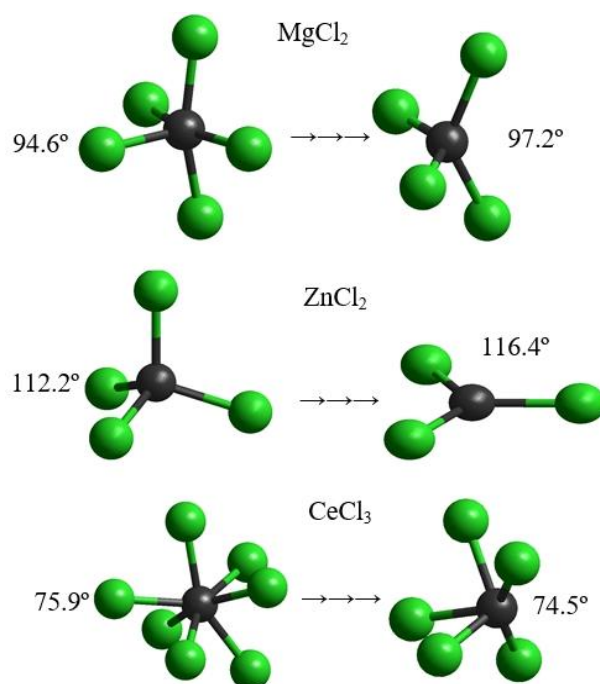


Рис. 4.7. Изменение модельной структуры расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3 при переходе в неравновесное состояние

Как видно из табл. 4.2 и рис. 4.7, при переходе в неравновесное состояние топологический параметр R увеличивается (исключение CeCl_3), а первое координационное число (n_+) уменьшается, что свидетельствует об упрощении структуры и снижении симметрии первой координационной сферы. Интересно отметить, что даже в случаях, когда $n_+ \sim 4$, топологический параметр R не равен 1.63, а ближе к 1.53 (например, неравновесный расплав MgCl_2), это объясняется тем, что ближайшие соседи иона Mg^{2+} могут занимать 4 вершины искаженного октаэдра. В неравновесном расплаве ZnCl_2 , ближайшие соседи иона Zn^{2+} занимают 3 вершины искаженного треугольника, а в неравновесном расплаве CeCl_3 – 5 вершин искаженного икосаэдра. Эти данные качественно указывают на диссоциацию ионных ассоциатов под действием сильных импульсных полей. К сожалению, в научной литературе отсутствуют ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ (данные по структурной нейтронографии и рентгенографии) ионных расплавов в неравновесных состояниях.

Методом неравновесной молекулярной динамики NEMD установлена зависимость электропроводности расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3 от НЭП,

кривые этой зависимости представлены на рис. 3.46 и 3.47. Как видно из этих рисунков, электропроводности расплавов возрастают с ростом НЭП и достигают предельных значений, превосходящих низковольтные на десятки и сотни процентов (табл. 3.6). Похожие результаты были получены авторами работ [107-109], которыми проведено МД моделирование равновесных и неравновесных расплавов NaCl и KCl во внешнем электрическом поле, в полученных ими результатах с увеличением силы внешнего электрического поля удельная электропроводность почти линейно возрастает (рис. 1.8 и 1.9).

Рассчитанные, по уравнению (2.17), средние потенциальные энергии автокомплексов $MCl_n^{(n-z)-}$ расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ возрастают с увеличением НЭП (табл. 3.7), что в основном связано с уменьшением первого координационного числа (n_+). Степень относительного возрастания энергии автокомплексов исследуемых расплавов коррелирует со степенью относительного понижения первого координационного числа (n_+). Изменение энергии автокомплексов за счет уменьшения первого координационного радиуса (r_+) очень незначительно, т.к. при переходе в неравновесное состояние координационный радиус r_+ меняется незначительно или вовсе не меняется (например, расплав $CeCl_3$), а также происходит сильное искажение симметрии автокомплексов, это приводит к тому, что первый координационный радиус как максимум пика на кривой ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ может не совпадать со среднестатистическим радиусом расположения анионов Cl^- вокруг центрального катиона металла ($r_{+-}^{max} \leq \langle r_{+-} \rangle$).

Стоит отметить, что абсолютные значения энергии автокомплексов, полученные методом МД, не имеют практического смысла. Анализировать можно лишь разницу в энергиях автокомплексов при переходе в неравновесное состояние.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлены закономерности зависимости электропроводности индивидуальных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$ и их бинарных смесей с хлоридом калия от напряженности электрического поля (эффект Вина). Установлено, что электропроводность расплавов возрастает с увеличением напряженности электрического поля и стремится к предельным значениям в полях порядка 1 МВ/м. Возрастание электропроводности при достижении предельных высоковольтных значений в индивидуальных расплавах достигает сотни процентов и выше на десятки процентов, чем в их смесях. После завершения воздействия высоковольтных микросекундных импульсов расплавы оказываются в активированном неравновесном состоянии с возросшей на десятки процентов электропроводностью, модифицированной структурой и интенсификацией процесса электролиза. Релаксация неравновесных расплавов продолжается десятки минут.

2. Показано, что после воздействия на расплавы $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ серии высоковольтных микросекундных импульсов характерные пики спектров КРС практически полностью исчезают, что свидетельствует о диссоциации структурных образований в этих ионных расплавах. В процессе релаксации расплавов характерные пики восстанавливаются.

3. Методом молекулярной динамики определены структурные параметры и электропроводности неравновесных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$. При переходе в неравновесное состояние, первые координационные числа и координационные радиусы уменьшаются, вторые максимумы на парциальных функциях радиального распределения практически исчезают. По результатам молекулярной динамики электропроводность расплавов возрастает с ростом напряженности электрического поля и достигает предельных значений, превосходящих значения низковольтной электропроводности на десятки и сотни процентов; эти закономерности качественно согласуются с экспериментальными данными.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев, А. И. Физическая химия расплавленных солей / А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. – Москва: Металлургиздат, 1957. – 359 с.
2. Блум, Г. Электрохимия: Прошедшие 30 и будущие 30 лет / под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана: Пер. с англ. – Москва: Химия, 1982. – 368 с.
3. Делимарский, Ю. К. Электрохимия ионных расплавов / Ю. К. Делимарский. – Москва: Металлургия, 1978. – 248 с.
4. Смирнов, М. В. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей / М. В. Смирнов, В. А. Хохлов, А. А. Антонов. – Москва: Наука, 1979. – 102 с.
5. Укше, Е. А. Структура расплавленных солей / под ред. Е. А. Укше. – Москва: Мир, 1966. – 431 с.
6. Антипин, Л. Н. Электрохимия расплавленных солей / Л. Н. Антипин, С. Ф. Важенин. – Москва: Металлургиздат, 1964. – 356 с.
7. Blander, M. Molten Salt Chemistry / Edited by M. Blander. – New York: Interscience, 1964. – 775 p.
8. Смирнов, М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М. В. Смирнов. – Москва: Наука, 1973. – 247 с.
9. Волков, С. В. Спектроскопия расплавленных солей / С. В. Волков, К. Б. Яцимирский. – Киев: Наукова Думка, 1977. – 224 с.
10. Делимарский, Ю. К. Термодинамические и электрохимические свойства ионных расплавов [Текст]: сборник научных трудов / Академия наук Украинской ССР. Институт общей и неорганической химии, Академия наук СССР. Научный совет по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов; отв. ред. Ю. К. Делимарский. – Киев: Наукова думка, 1984. – 168 с.
11. Татарина, Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ / Л. И. Татарина. – Москва: Наука, 1983. – 151 с.

12. Enderby, J. E. Structural investigations of molten salts by diffraction methods / J. E. Enderby, S. Biggin // *Advances in Molten Salt Chemistry*. – 1983. – Vol. 5. – P. 1-25.
13. Biggin, S. Comments on the structure of molten salts / S. Biggin, J. E. Enderby // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1982. – Vol. 15. – P. L305-L309.
14. Enderby, J. E. The structure of ionic melts / J. E. Enderby, H. H. Wills // *Ionic Liquids, Molten Salts and Polyelectrolytes*. – 1982. – Vol. 172. – P. 65-68.
15. Howe, M. A. A neutron-scattering study of the structure of molten lithium chloride / M. A. Howe, R. L. McGreevy // *Philosophical Magazine Part B*. – 1988. – Vol. 58. – P. 485-495.
16. Антонов, Б. Д. Рентгеноструктурные исследования в расплавленных бромидах и иодидах щелочных металлов / Б. Д. Антонов // *Журнал структурной химии*. – 1975. – Т. 16, № 3. – С. 501-503.
17. McGreevy, R. L. The structure of molten LiCl / R. L. McGreevy, M. A. Howe // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1989. – Vol. 1. – P. 9957-9962.
18. Levy, H. A. X-Ray and Neutron Diffraction Studies of Molten Alkali Halides / H. A. Levy, P. A. Agron, M. A. Bredig, M. D. Danford // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1960. Vol. 79. – P. 762-780.
19. Levy, H. A. Diffraction studies of the structure of molten salts / H. A. Levy, M. D. Danford // *Molten salt chemistry*. Interscience / ed. by M. Blander. – New York, 1964. – P. 109-125.
20. Edwards, F. G. The structure of molten sodium chloride / F. G. Edwards, J. E. Enderby, R. A. Howe, D. I. Page // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1975. – Vol. 8, No. 21. – P. 3483-3490.
21. Zarzycki, J. High-temperature X-ray diffraction study of molten salts. II. The liquid state structure of the chlorides LiCl, NaCl, KCl, BaCl₂ and of the

fluoride CaF_2 . General considerations of the structure of molten halides / J. Zarzycki // *J. Phys. Phys. Appl.* – 1958. – Vol. 19. – P. 13-19.

22. Ohno, H. X-ray diffraction analysis of molten NaCl near its melting point / H. Ohno, K. Furukawa // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1981. – Vol. 77. – P. 1981-1985.

23. Enderby, J. E. The Structure of Molten Salts / J. E. Enderby // *Molten Salt Chemistry*: ed. by G. Mamantov and R. Marassi. – 1987. – P. 1-15.

24. Derrien, J. Y. A structural analysis of the ionic liquids KCl and CsCl by neutron diffraction / J. Y. Derrien, J. Dupuy // *J. Phys. France.* – 1975. – Vol. 36. – P. 191-198.

25. Mitchell, E. W. J. The ion pair distribution functions in molten rubidium chloride / E. W. J. Mitchell, P. F. J. Poncet, R. J. Stewart // *Philosophical Magazine.* – 1976. – Vol. 34. – P. 721-732.

26. Антонов, Б. Д. Рентгенографическое исследование структуры расплавленных галогенидов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Б. Д. Антонов; Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР. – Свердловск, 1978. – 95 л.

27. Locke, J. The structure of molten CsCl / J. Locke, S. Messoloras, R. J. Stewart, R. L. McGreevy, E. W. J. Mitchell // *Journal Philosophical Magazine Part B.* – 1985. – Vol. 51. – P. 301-315.

28. Biggin, S. The structure of molten calcium chloride / S. Biggin, J. E. Enderby // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1981. – Vol. 14, No. 25. – P. 3577-3583.

29. McGreevy, R. L. The determination of the partial pair distribution functions for molten strontium chloride / R. L. McGreevy, E. W. J. Mitchell // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1982. – Vol. 15, No. 27. – P. 5537-5550.

30. Edwards, F. G. The structure of molten barium chloride / F. G. Edwards, R. A. Howe, J. E. Enderby and D. I. Page // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1978. – Vol. 11, No. 6. – P. 1053-1057.
31. Biggin, S. The structures of molten magnesium and manganese (II) chlorides / S. Biggin, M. Gay, J.E. Enderby // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1984. – Vol. 17, No. 6. – P. 977-985.
32. Soltwisch, M. Brillouin scattering on noncrystalline $ZnCl_2$ / M. Soltwisch, J. Sukmanowski, D. Quitmann // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Vol. 86. – P. 3207-3215.
33. Biggin, S. The structure of molten zinc chloride / S. Biggin, J. E. Enderby // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1981. – Vol. 14, No. 22. – P. 3129-3136.
34. Mochinaga, J. X-ray diffraction and Raman spectroscopic study on the short-range structure of molten $CeCl_3$ / J. Mochinaga, M. Ikeda, K. Igarashi, K. Fukushima, Y. Iwadata // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1993. – Vol. 193. – P. 36-37.
35. Wasse, J. C. Structure of molten lanthanum and cerium tri-halides by the method of isomorphic substitution in neutron diffraction / J. C. Wasse, P. S. Salmon // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – Vol. 11, No. 6. – P. 1381-1396.
36. Matsuura, H. Short-range structure of molten $CeCl_3$ and $NdCl_3$ determined by XAFS / H. Matsuura, S. Watanabe, T. Sakamoto, T. Kanuma [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 408-412. – P. 80-83.
37. Cleaver, B. Effect of pressure on the electrical conductivity of the molten dichlorides, bromides and iodides of cadmium, tin and lead / B. Cleaver, S. P. Kumar // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1990. – Vol. 86. – P. 123-128.
38. Сухотин, А. М. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина – Ленинград: Химия, 1981. – 486 с.
39. Никольский, Б. П. Справочник химика Том 1 / Б. П. Никольский. – Ленинград: Химия, 1966. – 1072 с.

40. Потапов, А. М. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов [Текст]: дис. док. техн. наук: 02.00.04. / А. М. Потапов; Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. – Екатеринбург, 2009. – 467с.
41. Кулагин, Н. М. Тетрадный эффект в электропроводности трихлоридов РЗЭ / Н. М. Кулагин [и др.] // IX Всес. конф. по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Тез. докл. Свердловск, 20-22 октября 1987. – Т. 1. – С. 79-80.
42. Ковалевский, А. В. Электропроводность расплавленных хлоридов иттрия и редкоземельных элементов / А. В. Ковалевский // Расплавы. – 1988. – Т. 2, № 4. – С. 120-123.
43. Von Förthmann, R. Chemie der Seltenen Erden in geschmolzenen Alkalichloriden. II. Schmelzen von Alkalichloriden mit den Lanthaniden Chloriden PrCl_3 bis YbCl_3 / R. Von Förthmann, A. Schneider // Z.anorg.allg.Chem. – 1969 – В. 367. – Н. 1–2. – S. 27-33.
44. Ионова, Г. В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г. В. Ионова, В. Г. Вохмин, В. И. Спицын. – Москва: Наука, 1990. – 240 с.
45. Шабанов, О. М. Предельные электропроводности ионов в расплавленных солях / О. М. Шабанов // Расплавы. – 1987. – Т. 1. – С. 66-75.
46. Шабанов, О. М. Поведение расплавленных солей в сильных электрических полях / О. М. Шабанов [и др.] // ЖТФ. – 1974. – Т. 44, № 6. – С. 1306-1311.
47. Шабанов, О. М. Поведение расплавленного ZnCl_2 в импульсных электрических полях высокой напряженности / О. М. Шабанов [и др.] // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 245-249.
48. Шабанов, О. М. Зависимость электропроводности расплавленных хлоридов лития, натрия и калия от напряженности электрического поля / О.

М. Шабанов, С. М. Гаджиев, С.М. Тагиров // Электрохимия. – 1973. – Т. 9, № 12. – С. 1828-1832.

49. Гаджиев, С. М. Предельная электропроводность расплавленных галогенидов рубидия / С. М. Гаджиев, О. М. Шабанов, А. С. Гаджиев // Расплавы. – 2003. – № 5. – С. 22-28.

50. Гаджиев, С. М. Предельные электропроводности расплавленных CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 / С. М. Гаджиев, О. М. Шабанов, А. О. Магомедова // Расплавы. – 2003. – № 5. – С. 42-48.

51. Гаджиев, С. М. Предельная электропроводность и структура расплавленных хлоридов щелочноземельных металлов / С. М. Гаджиев [и др.] // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 10. – С. 1212-1217.

52. Смирнов, М. В. Структура расплавленных солей / М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов // Электрохимия. – 1966. – Т. 2, № 11. – С. 1240-1248.

53. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – Москва: Высшая школа, 1984. – 519 с.

54. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – Москва: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.

55. Venkateswaran, C.S. The Raman spectra of some metallic halides / C.S. Venkateswaran // Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A. – 1935. – Vol. 1. – P. 850-858.

56. Sundara Rama Rao, B. Raman effect in relation to crystal structure – I Calcite and sodium nitrate / B. Sundara Rama Rao // Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A. – 1939. – Vol. 10. – P. 167-175.

57. Wilmshurst, J. K. Infrared Spectra of Highly Associated Liquids and the Question of Complex Ions in Fused Salts / J. K. Wilmshurst // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 39. – P. 1779-1788.

58. Bloom, H. Structural models for molten salts and their mixtures / H. Bloom // Discuss. Faraday Soc. – 1961. – Vol. 32. – P. 7-13.

59. Furukawa, K. Structure of molten salts near the melting point / K. Furukawa // *Discuss. Faraday Soc.* – 1961. – Vol. 32. – P. 53-62.
60. Raptis, C. Raman scattering from molten Li and Rb halides / C. Raptis, E. W. J. Mitchell // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1987. – Vol. 20. – P. 4513-4528.
61. Mitchell, E. W. J. Raman scattering from molten alkali halides / E. W. J. Mitchell, C. Raptis // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1983. – Vol. 16. – P. 2973-2985.
62. Papatheodorou, G.N. Isotropic and anisotropic Raman scattering from molten LiCl-CsCl mixtures: Composition and temperature effects / G. N. Papatheodorou, S. G. Kalogrianitis, T. G. Mihopoulos, E. A. Pavlatou // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 105. – P. 2660-2667.
63. Kirillov, S.A. Instantaneous collision complexes in molten alkali halides: Picosecond dynamics from low-frequency Raman data / S. A. Kirillov, E. A. Pavlatou, G. N. Papatheodorou // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116. – P. 9341-9351.
64. Raptis, C. Temperature dependence of the Raman scattering spectrum of molten CsCl / C. Raptis, R. L. McGreevy // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 1992. – Vol. 4. – P. 5471-5478.
65. Корнякова, И. Д. Спектры комбинационного рассеяния хлорида кальция в твердом и расплавленном состояниях / И. Д. Корнякова [и др.] // *Расплавы.* – 1991. – № 4. – С. 36-40.
66. Balasubrahmanyam, K. Raman Spectra of Liquid $MgCl_2$ and Liquid $MgCl_2$ -KCl System / K. Balasubrahmanyam // *J. Chem. Phys.* – 1966. – Vol. 44. – P. 3270-3273.
67. Maroni, V. A. A Review of Raman Spectroscopy of Fused Salts and Studies of Some Halide-Containing Systems / V. A. Maroni, E. J. Cairns // *Molten Salts: Characterization and Analysis* / ed. by G. Mamantov, Marcel Dekker. – New York, 1969. – P. 231-285.

68. Capwell, R. J. Raman spectra of crystalline and molten MgCl_2 / R. J. Capwell // *Chemical Physics Letters*. – 1972. – Vol. 12. – P. 443-446.
69. Yoon, S. Y. Raman Scattering Studies of Magnesium Electrolysis / S. Y. Yoon, J. H. Flint, G. J. Kipouros, D. R. Sadoway // *Light Metals 1986* / ed. by R.E. Miller.; TMS/AIME, Warrendale PA, 1986. – P. 1009-1012.
70. Bunten, R. A. J. Collective modes in molten alkaline–earth chlorides. I. Light scattering / R. A. J. Bunten, R. L. McGreevy, E. W. J. Mitchell, C. Raptis, P. J. Walker // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1984. – Vol. 17. – P. 4705-4724.
71. Raptis, C. Determination of absolute light-scattering cross sections of molten salts / C. Raptis // *J. Appl. Phys.* – 1986. – Vol. 59. – P. 1644-1652.
72. McGreevy, R. L. Interaction–induced spectra of molten alkali–metal and alkaline-earth halides / R. L. McGreevy // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1987. – Vol. 83. – P. 1875-1889.
73. Windisch Jr., C. F. Raman Spectroscopic Studies of Chemical Speciation in Calcium Chloride Melts / C. F. Windisch Jr., C. A. Lavender. – Richland: PNNL–15061, 2005. – 25 p.
74. Moyer, J. R. A Raman Spectroscopic Study of the Molten Salt System $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ / J. R. Moyer, J. C. Evans, G. Y-S. Lo // *J. Electrochem. Soc.* – 1966. – Vol. 113. – P. 158-161.
75. Irish, D. E. Raman Spectrum of Molten Zinc Chloride / D. E. Irish, T. F. Young // *J. Chem. Phys.* – 1965. – Vol. 43. – P. 1765-1768.
76. Alder, B. J. Phase Transition for a hard sphere system / B. J. Alder, T. E. Wainwright // *J. Chem. Phys.* – 1957. – Vol. 27, No. 5. – P. 1208-1209.
77. Alder, B. J. Studies in molecular dynamics I. General Method / B. J. Alder, T. E. Wainwright // *J. Chem. Phys.* – 1959. – Vol. 31, No. 2. – P. 459-466.
78. Белащенко, Д. К. Компьютерное моделирование некристаллических веществ методом молекулярной динамики / Д. К. Белащенко // *Соросовский образовательный журнал*. – 2001. – Т. 7, № 8. – С. 44-50.

79. 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. – Vol. 25. – P. 31-43.
80. Tosi, M. P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides–II: The generalized Huggins–Mayer form / M. P. Tosi, F. G. Fumi // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1964. – Vol. 25. – P. 45-52.
81. Adams, D. J. Rigid-ion models of the interionic potential in the alkali halides / D. J. Adams, I. R. McDonald // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1974. – Vol. 7. – P. 2761-2775.
82. Dixon, M. Structure of molten alkali chlorides I. A molecular dynamics study / M. Dixon, M. J. Gillan // *Philosophical Magazine Part B*. – 1981. – Vol. 43. – P. 1099-1112.
83. Woodcock, L. V. Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts / L. V. Woodcock // *Chemical Physics Letters*. – 1971. – Vol. 10. – P. 257-261.
84. Ohtori, N. Calculations of the thermal conductivities of ionic materials by simulation with polarizable interaction potentials / N. Ohtori, M. Salanne, P. A. Madden // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 130. – P. 104-507.
85. Nevins, D. Accurate computation of shear viscosity from equilibrium molecular dynamics simulations / D. Nevins, F. J. Spera // *Journal Molecular Simulation*. – 2007. – Vol. 33. – P. 1261-1266.
86. Trullas, J. Diffusive transport properties in monovalent and divalent metal-ion halide melts: A computer simulation study / J. Trullas, J. A. Padro // *J. Phys. Rev. B*. – 1997. – Vol. 55, No. 18. – P. 12 210-12 217.
87. Lantelme, F. Application of the molecular dynamics method to a liquid system with long range forces (Molten NaCl) / F. Lantelme, P. Turq, B. Quentrec, J. Lewis // *Journal Molecular Physics*. – 1974. – Vol. 28, No. 6. – P. 1537-1549.

88. Woodcock, L. V. Thermodynamic and structural properties of liquid ionic salts obtained by Monte Carlo computation. Part 1. – Potassium chloride / L. V. Woodcock, K. Singer // *Trans. Faraday Soc.* – 1971. – Vol. 67. – P. 12-30.
89. Dixon, M. A comparison of the structure and some dynamical properties of molten rubidium halides / M. Dixon, M. J. L. Sangster // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1976. – Vol. 9. – P. 3381-3390.
90. Dixon, M. Molten rubidium chloride a molecular dynamics study / M. Dixon, M. J. L. Sangster // *Philosophical Magazine.* – 1977. – Vol. 35. – P. 1049-1061.
91. Dixon, M. Computer simulation study of the structural properties of molten caesium halides / M. Dixon, M. J. L. Sangster // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1977. – Vol. 10, No. 16. – P. 3015-3022.
92. Wang, J. Molecular Dynamics Simulations of the Local Structures and Transport Coefficients of Molten Alkali Chlorides / J. Wang, Z. Sun, G. Lu, J. Yu // *J. Phys. Chem. B.* – 2014. – Vol. 118. – P. 10196-10206.
93. Белашченко, Д. К. Компьютерное моделирование структуры жидких хлоридов щелочноземельных металлов по дифракционным данным / Д. К. Белашченко, О. И. Островский // *Журнал физической химии.* – 2003. – Т. 77, № 12. – С. 2188-2199.
94. Belashchenko, D. K. Liquid Halides: Structure, Pair Potentials, Energy and Ion Charges / D. K. Belashchenko, O. I. Ostrovski // *High Temperature Materials and Processes.* – 2004. – Vol. 23. – P. 313-328.
95. Белашченко, Д. К. Компьютерное моделирование структуры расплава $ZnCl_2$ по дифракционным данным / Д. К. Белашченко, О. И. Островский // *Журнал физической химии.* – 2003. – Т. 77, № 7. – С. 1240-1246.
96. Raghurama, G. A semi-empirical theory of molten salts / G. Raghurama, R. Narayan, S. Ramaseshan // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1985. – Vol. 18, No. 12. – P. 2401-2409.

97. Gillan, M. J. Molecular dynamics simulation of fast-ion conduction in SrCl₂. I. Self-diffusion / M. J. Gillan, M. Dixon // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1980. – Vol. 13, No. 10. – P. 1901-1917.
98. Sharma, B. K. Intermediate-range order in molten network-forming systems / B. K. Sharma, M. Wilson // *Phys. Rev. B*. – 2006. – Vol. 73. – P. 060-201.
99. Woodcock, L. V. Molecular dynamics studies of the vitreous state: Simple ionic systems and silica / L. V. Woodcock, C. A. Angell, P. Cheeseman // *J. Chem. Phys.* – 1976. – Vol. 65. – P. 1565-1577.
100. Alsayoud, A. Q. Structure of ZnCl₂ Melt. Part I: Raman Spectroscopy Analysis Driven by Ab Initio Methods / A. Q. Alsayoud, M. V. Rao, A. N. Edwards, P. A. Deymier, K. Muralidharan, B. G. Jr. Potter, K. Runge, P. Lucas // *J. Phys. Chem. B*. – 2016. – Vol. 120. – P. 4174-4181.
101. Tatlipinar, H. Atomic size effects on local coordination and medium-range order in molten trivalent metal chlorides / H. Tatlipinar, Z. Akdeniz, G. Pastore, M. P. Tosi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1992. – Vol. 4, No. 46. – P. 8933-8944.
102. Adya, A. K. Unravelling the Internal Complexities of Molten Salts / A. K. Adya, R. Takagi, M. Gaune-Escard // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 1998. – Vol. 53. – P. 1037-1048.
103. Okamoto, Y. Structure and Thermodynamic Properties of Molten Rare Earth-Alkali Chloride Mixtures / Y. Okamoto, T. Ogawa // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 1999. – Vol. 54. – P. 599-604.
104. Dalgic, S. Molecular structure calculations of monomeric and dimeric of rare earth chlorides / S. Dalgic, M. Caliskan // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 11, No. 5. – P. 618-624.
105. Okamoto, Y. Local Coordination about La³⁺ in Molten LaCl₃ and Its Mixtures with Alkali Chlorides / Y. Okamoto, S. Suzuki // *J. Phys. Chem. A*. – 2010. – Vol. 114. – P. 4664-4671.

106. Svishchev, I. M. Nonequilibrium Molecular Dynamics of a Dense Ionic Fluid / I. M. Svishchev, P. G. Kusalik // *Physics and Chemistry of Liquids*. – 1994. – Vol. 26. – P. 237-246.
107. Petravic, J. Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Molten Sodium Chloride / J. Petravic, J. Delhommelle // *International Journal of Thermophysics*. – 2004. – Vol. 25. – P. 1375-1393.
108. Galamba, N. Shear viscosity of molten alkali halides from equilibrium and nonequilibrium molecular-dynamics simulations / N. Galamba, C. A. Nieto de Castro, J. F. Ely // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122. – P. 224-501.
109. Galamba, N. Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of molten alkali halides / N. Galamba, C. A. Nieto de Castro, J. F. Ely // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 126. – P. 204-511.
110. Shabanov, O. M. Intensification of the Ion Transport in an Aluminum Chloride Electrolyte / O. M. Shabanov, L. A. Kazieva, R. T. Kachaev, A. O. Magomedova, S. I. Suleimanov // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2015. – Vol. 2015, No. 8. – P. 654-659.
111. Таушова, А. А. Высоковольтные эффекты в расплавах системы $MgCl_2-KCl$ [Текст]: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / А. А. Таушова; Дагестан. гос. ун-т. – Махачкала, 2011. – 99 с.
112. Гаджиев, С. М. Динамика структуры и кинетические свойства солевых расплавов и твердых электролитов, активированных высоковольтными импульсными разрядами [Текст]: дис. док. хим. наук: 02.00.04 / С. М. Гаджиев; Дагестан. гос. ун-т. – Махачкала, 2004. – 326 с.
113. Шабанов, О. М. Эмиссионные спектры и высоковольтная электропроводность расплавленных солей / О. М. Шабанов, С. М. Гаджиев // *Расплавы*. – 1990. – Т. 2. – С. 49-56.
114. Гафуров, М. М. Оптические спектры и структурно-динамические свойства расплавленных нитратов / М. М. Гафуров // *Оптические и*

фотоэлектрические свойства полупроводников. – Махачкала, 1987. – С. 70-79.

115. Валиев, К. А. К теории процессов диссипации энергии молекулярных колебаний в жидкостях / К. А. Валиев // ЖЭТФ. – 1961. – Т. 40. – С. 1832-1837.

116. Иванов, Е. Н. Теория формы и ширины деполяризованных линий в спектрах комбинационного рассеяния света молекулярных кристаллов / Е. Н. Иванов, К. А. Валиев // Оптика и спектроскопия. – 1965. – Т. 19, № 6. – С. 897-903.

117. Алиев, А. Р. Колебательная и ориентационная релаксация в конденсированных ионных системах [Текст]: дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А.Р. Алиев; Ин-т физики ДНЦ РАН. – Махачкала, 2006. – 252 с.

118. Busing William, R. Interpretation of the structures of alkaline earth chlorides in terms of interionic forces / R. Busing William // Transactions of the American Crystallographic Association. – 1970. – Vol. 6. – P. 57-72.

119. Sharma, B. K. Polyamorphism and the evolution of intermediate-range order in molten $ZnCl_2$ / B. K. Sharma, M. Wilson // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20 – P. 1-9.

120. Соломоник, В. Г. Эффективные дипольные поляризуемости ионов в молекулах МХ. I. Галогениды щелочных металлов / В. Г. Соломоник // Журнал структурной химии. – 1979. – Т. 19, № 6. – С. 1004-1011.

121. Sangster, M. J. L. Interionic potentials in alkali halides and their use in simulations of the molten salts / M. J. L. Sangster, M. Dixon // Advances in Physics. – 1976. – Vol. 25, No. 3. – P. 247-342.

122. Воронова, Л. И. Учет дальнего действия при распределенном молекулярно-динамическом моделировании систем большой размерности / Л. И. Воронова, Э. А. Тен // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – 2004. – С. 2199–2209.

123. Шабанов, О. М. Высоковольтные явления в расплавленных и твердых электролитах. 1. Эффект Вина в расплавленных солях / О. М. Шабанов, С. М. Гаджиев, А. О. Магомедова // Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, Вып. 10. – С. 47-51.

124. Шабанов, О. М. Структура и электропроводность расплавленного хлорида цинка в равновесном и сильно неравновесном состояниях / О. М. Шабанов, С. И. Сулейманов, Р. Т. Качаев // Расплавы. – 2011. – № 6. – С. 40-47.

125. Шабанов, О. М. Строение и электропроводность расплавленного хлорида цинка в равновесном и сильно неравновесном состоянии / О. М. Шабанов [и др.] // Вестник ДГУ. – 2010. – № 1. – С. 108-118.

126. Сулейманов, С. И. Экспериментальное и теоретическое исследование проводимости и структуры расплавленного хлорида цинка в возмущенном и сильно неравновесном состоянии / С. И. Сулейманов, О. М. Шабанов, Р. Т. Качаев // XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). 1 секция. – Нальчик, 13-19 сентября 2010. – С. 45-48.

127. Shabanov, O.M. Intensification of electrochemical properties of the molten chloride electrolytes of the cerium subgroup lanthanides / O. M. Shabanov, S. I. Suleymanov, A. O. Magomedova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 168, No. 012006. – P. 1-6.

128. Shabanov, O. M. Intensification of Electrical Conductivity of Molten Chloride Electrolytes of Lanthanum and Neodymium / O. M. Shabanov, S. I. Suleimanov, A. O. Magomedova // Advances in Environmental Science and Energy Planning. – 2015. – P. 190-194.

129. Shabanov, O. M. Wien Effect in Molten LaCl_3 , CeCl_3 and NdCl_3 / O. M. Shabanov, S. I. Suleymanov, A. O. Magomedova, Ka. N. Ashurbekova // Journal of Chemistry and Materials Research. – 2016. – Vol. 5. – P. 115-118.

130. Гюлов, Б. Ю. Экспериментальные доказательства вынужденной диссоциации комплексных ионов в расплаве $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ и их перевод в неравновесное состояние / Б. Ю. Гюлов, О. М. Шабанов, С. И. Сулейманов // XVI Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Материалы докладов. – Екатеринбург, 16-20 сентября 2013. – С. 59-60.

131. Shabanov, O.M. Stimulated Dissociation of Complex Ions and Structural Relaxation in Molten Non-equilibrium $MgCl_2$ and $ZnCl_2$ / O. M. Shabanov, S. I. Suleimanov, B. Y. Gyulov, A. O. Magomedova // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 595. – P. 51-55.

132. Шабанов, О. М. Электропроводность, Раман-спектры и моделирование структуры расплавленных неравновесных солей $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ / О. М. Шабанов [и др.] // Современный научный вестник. Серия: Химия и химические технологии. Современные информационные технологии. Технические науки. – 2014. – № 8 (204). – С. 85-93.

133. Шабанов, О. М. Высоковольтные явления в расплавленных и твердых электролитах. 2. Активация хлоридных расплавов / О. М. Шабанов [и др.] // Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, Вып. 10. – С. 52-56.

134. Shabanov, O. M. Activation of Solid and Molten Electrolytes and Their Relaxation / O. M. Shabanov, P. T. Kachaev, S. I. Suleymanov // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 718-720. – P. 146-150.

135. Сулейманов, С. И. Моделирование структуры и ионного переноса в твердом и расплавленном $LiCl$. / С. И. Сулейманов, О. М. Шабанов // 11 Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела». Труды совещания. – Черноголовка, 5–8 июля 2012. – С. 226-227.

136. Качаев, Р. Т. Моделирование структуры расплавов $LiCl$, $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ в равновесном и неравновесном состоянии методом молекулярной динамики / Р. Т. Качаев, С. И. Сулейманов // Вестник ДГУ. – 2012. Вып. 6. – С. 239-245.

137. Сулейманов, С. И. Моделирование структуры расплавов LiCl , MgCl_2 и ZnCl_2 в равновесном и неравновесном состоянии методом молекулярной динамики / С. И. Сулейманов, О. М. Шабанов, Б. Ю. Гюлов // XVI Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Материалы докладов. – Екатеринбург, 16-20 сентября 2013. – С. 327-329.

138. Сулейманов, С. И. Моделирование структуры и свойств переноса расплава NaCl методом молекулярной динамики / С. И. Сулейманов, О. М. Шабанов, Р. Т. Качаев // Вестник ДГУ. – 2008. – Вып. 6. – С. 111-116.

139. Сулейманов, С. И. Моделирование структуры и свойств переноса расплавленных NaCl и ZnCl_2 методом молекулярной динамики / С. И. Сулейманов, О. М. Шабанов, Р. Т. Качаев // Известия ВУЗов. Северо-кавказский регион. Естественные науки. – 2009. – № 4. – С. 55-59.

140. Сулейманов, С.И. Структура и электропроводность расплава хлорида магния в равновесном и сильнонеравновесном состоянии / С. И. Сулейманов [и др.] // Вестник ДГУ. – 2011. – Вып. 6. – С. 202-205.

141. Сулейманов, С. И. Моделирование структуры и электропроводности расплава хлорида магния в равновесном и неравновесном состояниях / С. И. Сулейманов, О. М. Шабанов // VI Международная научная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследование, инновации и технологии». – Астрахань, 24-26 апреля 2012. – С. 56-59.

142. Сулейманов, С. И. Структура и электропроводность расплава MgCl_2 в равновесном и сильнонеравновесном состояниях. / С. И. Сулейманов [и др.] // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 25-30 сентября 2011. – Т. 1. – С. 594.

143. Сулейманов, С. И. Проявление равновесного комплексообразования в неравновесном расплаве MgCl_2 / С. И. Сулейманов, О. М. Шабанов, Р. Т. Качаев // XXV Международная Чугаевская

конференция по координационной химии. Секция 2. – Суздаль, 6-11 июня 2011. – С. 314-315.

144. Janz, G. J., Dampier, F. W., Lakshminarayanan, G. R., Lorenz, P. K., Tomkins, R. P. T. Molten salts: Vol. 1, Electrical conductance, Density, and Viscosity Data. National Bureau Standards: NSRDS-NBS 15. – 1968. – 142 p.

145. Калашников, С.Г. Электричество / С.Г. Калашников. – Москва: Наука, 1977. – 344 с.

146. Brooker, M. H. Raman spectroscopic studies of structural properties of solid and molten states of the magnesium chloride – alkali metal chloride system / M. H. Brooker, C.-H. Huang // Canadian Journal of Chemistry. – 1980. – Vol. 58, No. 2. – P. 168-179.

147. McGreevy, R. L. Collective modes in molten alkaline earth chlorides: III. Inelastic neutron scattering from molten $MgCl_2$ and $CaCl_2$ / R. L. McGreevy, E. W. J. Mitchell // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1985. – Vol. 18. – P. 1163-1178.

148. Dai, S. Application of chemometric methods in Raman spectroscopic studies of molten salt system containing $MgCl_2$ -KCl: Experimental evidence for existence of $Mg_2Cl_7^{3-}$ dimer and its Raman spectrum / S. Dai, G. M. Begun, J. P. Young, G. Mamantov // J. Raman Spectroscopy. – 1995. – Vol. 26, No. 10. – P. 929-932.

149. Sakai, K. Bounds of Complex Formation for Alkali-Earth Cation in Molten Alkali Chlorides / K. Sakai, T. Nakamura, N. Umesaki, N. Iwamoto // J. Physics and Chemistry of Liquids. – 1984. – Vol. 14, No. 1. – P. 67-78.

150. Brooker, M. H. A Raman spectroscopic study of the structural aspects of K_2MgCl_4 and Cs_2MgCl_4 as solid single crystals and molten salts / M. H. Brooker // The Journal of Chemical Physics. – 1975. – Vol. 63. – P. 3054-3060.

151. Balasubrahmanyam, K. Raman Spectra of Liquid $MgCl_2$ and Liquid $MgCl_2$ -KCl System / K. Balasubrahmanyam // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – Vol. 44. – P. 3270-3273.

152. Zissi, G. D. Vibrational modes and structure of the $\text{LaCl}_3\text{-CsCl}$ melts / G. D. Zissi, A. Chrissanthopoulos, G. N. Papatheodorou // *Vibrational Spectroscopy*. – 2006. – Vol. 40, No. 1. – P. 110-117.
153. Papatheodorou, G. N. Raman spectrum of the LaCl_6^{3-} octahedron in molten and solid $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$, Cs_3LaCl_6 and K_3LaCl_6 / G. N. Papatheodorou // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. – 1975. – Vol. 11, No. 7-8. – P. 483-490.
154. Iwadate, Y. Local structure of molten LaCl_3 analyzed by X-ray diffraction and La-L_{III} absorption-edge XAFS technique / Y. Iwadate, K. Suzuki, N. Onda [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 408-412. – P. 248-252.
155. Yoshihiro, O. Local structure of molten LaCl_3 by K-absorption edge XAFS / O. Yoshihiro, S. Hideaki, Y. Tsuyoshi [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2002. – Vol. 641, No. 1. – P. 71-76.
156. Кириллов С. А. Динамические критерии комплексообразования в расплавленных солях. К сорокалетию автокомплексной модели строения расплавов / С. А. Кириллов // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43, № 8. – С. 949-956.
157. Huang, C.-H. Raman spectrum of molten MgCl_2 / C.-H. Huang, M. H. Brooker // *Chemical Physics Letters*. – 1976. – Vol. 43, No. 1. – P. 180-182.
158. Phillips, M. C. Relaxation in liquids: a defect-diffusion model of viscoelasticity / M. C. Phillips, A. J. Barlow, J. Lamb // *Proc. R. Soc. Lond. A*. – 1972. – Vol. 329. – P. 193-218.
159. Rajagopal, A. K. Low-frequency relaxation in condensed matter and the evolution of entropy / A. K. Rajagopal, A. S. Teitler, K. L. Ngai // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1984. – Vol. 17, No. 36. – P. 6611-6622.
160. Stukalin, E. B. Multistep relaxation in equilibrium polymer solutions: a minimal model of relaxation in "complex" fluids / E. B. Stukalin, J. F. Douglas, K. F. Freed // *J. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 129, No. 9. – P. 094901-094918.

161. Бахир, В. М. О природе электрохимической активации сред / В. М. Бахир [и др.] // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 286, № 3. – С. 663-666.

162. Шабанов, О. М. Эффект Вина в расплавленном хлориде магния / О. М. Шабанов, С. М. Гаджиев, А. А. Исакова, Р. Т. Качаев, А. О. Магомедова, С. И. Сулейманов // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 235-239.