ХИМИЯ

УДК 544.032.52

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-2-64-69

С.И. Сулейманов

Моделирование методом молекулярной динамики влияния однородной среды на структуру и динамические свойства LiCl

*Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; s.sagim.i@ya.ru;
Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН; 367025, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45.*

Методом молекулярно-динамического моделирования изучено влияние диэлектрической проницаемости однородной среды связующего вещества на структуру и транспортные свойства ионов хлорида лития. Выбор хлорида лития не случаен, и это связано с тем, что его ионные ассоциаты более структурированы по сравнению с ионными ассоциатами других хлоридов щелочных металлов. На экспериментальных функциях радиального распределения расплава хлорида лития наблюдаются острые и высокие первые пики и размытые вторые пики, которые свидетельствуют о наличии промежуточного порядка в структуре расплава. Для проведения расчетов мы придерживались модельной системы, состоящей из однородной среды с диэлектрической проницаемостью ϵ и ионов хлорида лития. По своей сути поставленная в данной работе задача сводится к моделированию расплава хлорида лития при различных значениях величин диэлектрической проницаемости однородной среды. Ранее эта задача решалась для расплава хлорида лития без учета влияния среды. Приведены структурные параметры, автокорреляционные функции скоростей и электропроводность ионов при различных значениях величин диэлектрической проницаемости. Установлено, что при увеличении диэлектрической проницаемости однородной среды связующего вещества структурные параметры первой координационной сферы скачкообразно возрастают, что свидетельствует об упрощении структуры хлорида лития. Автокорреляционные функции скоростей ионов переходят в область отрицательных значений, это имеет место при наличии так называемого эффекта клетки, когда окружение иона становится достаточно плотным и ион запирается в некоторой области пространства.

Ключевые слова: *диэлектрическая проницаемость, однородная среда, структурные параметры, ионная проводимость, хлорид лития.*

Введение

В настоящее время высокотемпературные ионопроводящие твердые композиты являются перспективными материалами и состоят из полимерной или керамической основы и неорганических солей. Влияние среды связующего вещества на природу и подвижность ионных ассоциатов играет немаловажную роль в ионной проводимости этих материалов.

Для интерпретации физико-химических свойств и оптимизации технологии получения композитных материалов необходимо установить возможные изменения характера ионной динамики при варьировании диэлектрической проницаемости среды свя-

зующего вещества. Одним из способов решения данной задачи является компьютерное моделирование методом молекулярной динамики (МД).

Существует много литературы, посвященной компьютерному моделированию структуры и механизмов переноса ионов неорганических солей в различных средах. В частности, в работах [1–3] методом МД проведено исследование влияния жидкой и кристаллической воды на структуру и ионную динамику солей хлоридов щелочных металлов (ХЩМ).

Настоящее сообщение посвящено исследованию влияния диэлектрической проницаемости однородной среды определенного связующего вещества на структуру и динамические свойства ионов хлорида лития при 1000 К методом МД.

Выбор хлорида лития не случаен. Это связано с тем, что его ионные ассоциаты более структурированы по сравнению с ионными ассоциатами других ХЩМ [4]. Известно, что расплав LiCl имеет минимальную степень диссоциации автокомплексов среди расплавленных солей ХЩМ. При этом на экспериментальных функциях радиального распределения (ФРП) расплавленного LiCl наблюдаются острые и высокие первые пики и размытые вторые пики, которые свидетельствуют о наличии промежуточного порядка в структуре расплава [5].

Для проведения расчетов мы придерживались модельной системы, состоящей из однородной среды с диэлектрической проницаемостью ϵ и ионов LiCl. По своей сути поставленная в данной работе задача сводится к моделированию расплава LiCl при различных значениях величин диэлектрической проницаемости однородной среды. Ранее эта задача решалась для расплава LiCl без учета влияния среды, т. е. при $\epsilon = 1$ [6, 7].

Методика расчета

Основным вопросом при моделировании методом МД является подбор потенциала парного взаимодействия (ППВ). В нашей работе для моделирования был использован потенциал Борна–Майера–Хиггинса (БМХ), выражение для которого представляется в следующем виде:

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

где b и ρ – константы борновского отталкивания, n_i – числа электронов на внешнем слое ионов, r – расстояние между ионами, C_{ij} – константа дисперсионного взаимодействия, D_{ij} – константа квадрупольного взаимодействия, σ_i – радиусы ионов, z_i – эффективные заряды ионов, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Значения параметров потенциала (1) приведены в табл. 1. Эффективные заряды ионов приняты равными ± 1 , $n_+ = 2$, $n_- = 8$, $\epsilon = 1.0; 2.5; 5.0; 7.5; 10; 20$.

Таблица 1. Значения параметров ППВ БМХ для моделирования LiCl

Параметры	U_{++}	U_{+-}	U_{--}	Литература
$b, 10^{-19}$ Дж	0.210	0.210	0.210	[8]
$\rho, \text{\AA}$	0.202	0.202	0.202	[8]
$\sigma_i + \sigma_j, \text{\AA}$	2·0.68	0.68 + 1.81	2·1.81	[9]
$C_{ij}, 10^{-60}$ эрг·см ⁶	0.073	2.0	111.0	[8]
$D_{ij}, 10^{-76}$ эрг·см ⁸	0.030	2.4	223.0	[8]

Расчеты проводились при помощи программы, составленной нами на языке программирования MATLAB. Моделирование системы ионов проводили для 512 частиц LiCl, помещенных в расчетный куб с периодическими граничными условиями и длиной ребра 23.17 Å, при температуре 1000 К. Для расчета координат движения частиц использован известный алгоритм Верле [10] с шагом по времени 0.268 фс. Учет дальнего действия потенциала проведен суммированием по Эвальду с радиусом обрезания 9.34 Å, максимальным вектором обратной решетки $k_{max} = (0.542, 0.542, 0.542)$ и параметром относительной сходимости $\sigma = 0.2139$. В качестве начальной конфигурации была использована кубическая решетка типа NaCl.

Результаты и их обсуждение

ФРР, рассчитанные методом МД, для системы ионов LiCl при различных значениях ϵ , представлены на рис. 1–4.

Рис. 1. ФРР $g_{+-}(r)$ системы ионов LiCl при различных значениях ϵ

Рис. 2. ФРР $g_{++}(r)$ системы ионов LiCl при различных значениях ϵ

Рис. 3. ФРР $g_{--}(r)$ системы ионов LiCl при различных значениях ϵ

Рис. 4. ФРР $g(r)$ системы ионов LiCl при различных значениях ϵ

Из рассчитанных ФРР были оценены структурные параметры системы ионов соли LiCl, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2. Структурные параметры системы ионов соли LiCl при различных значениях ϵ

ϵ	$r_{+-}, \text{\AA}$	n_{+-}	$r_{++}, \text{\AA}$	n_{++}	$r_{--}, \text{\AA}$	n_{--}	$r_l, \text{\AA}$	n_l
1.0	2.38	5.01	3.66	13.80	3.66	11.03	2.38	4.45
2.5	2.72	6.01	4.00	13.35	4.00	13.03	2.72	5.08
5.0	2.72	5.96	4.00	12.71	4.00	13.01	2.72	5.23
7.5	2.72	5.97	4.00	13.15	4.00	12.98	2.72	5.77
10.0	2.72	5.96	4.00	12.93	4.00	12.95	2.70	5.79
20.0	2.72	5.85	4.10	12.80	3.88	12.68	2.74	5.80

На рис. 5 и 6 представлены рассчитанные методом МД автокорреляционные функции скоростей (АКФС) ионов соли LiCl при варьировании диэлектрической проницаемости однородной среды.

Рис. 5. Автокорреляционные функции скорости катионов при различных значениях ϵ (ед. изм. времени 2.683 фс)

Рис. 6. Автокорреляционные функции скорости анионов при различных значениях ϵ (ед. изм. времени 2.683 фс)

Рассчитанные параметры, характеризующие динамические свойства (время релаксации АКФС, коэффициенты диффузии ионов и электропроводность), приведены в табл. 3. Электропроводность была рассчитана с помощью уравнения Нернста–Эйнштейна по коэффициентам диффузии ионов.

Таблица 3. Динамические параметры системы ионов LiCl при варьировании диэлектрической проницаемости однородной среды

ϵ	$\tau_+, \text{фс}$	$\tau_-, \text{фс}$	$D_+, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_-, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^2/\text{моль}$
1.0	20.74	42.39	9.360	2.610	0.1340
2.5	34.07	62.76	1.120	0.174	0.0146
5.0	34.61	64.37	0.323	0.995	0.0147
7.5	34.42	63.91	3.550	0.199	0.0420
10.0	33.54	64.20	2.040	0.249	0.0256
20.0	38.23	62.89	13.87	2.710	0.1850

Заключение

Как видно из таблицы 2, первый координационный радиус r_{+-} увеличивается скачкообразно при увеличении диэлектрической проницаемости среды ε . Вторые координационные радиусы r_{++} и r_{--} также увеличиваются скачкообразно. Величина r_{--}/r_{+-} меняется скачкообразно от 1.54 до ~1.47, что говорит об искаженной октаэдрической координации ионов в автокомплексах LiCl_6^{5-} (для правильного октаэдра $r_{--}/r_{+-} = 1.414$), об этом также свидетельствует возрастание первых координационных чисел до ~ 6. Вторые координационные числа также скачкообразно возрастают до ~ 13.

Коэффициенты диффузии ионов и электропроводность не имеют строгих закономерностей, сначала происходит резкий спад этих величин, а затем возрастание, причем при $\varepsilon = 20$ электропроводность становится больше, чем при $\varepsilon = 1$.

Из табл. 3 видно, что время релаксации АКФС анионов больше, чем у катионов, обе эти величины возрастают скачкообразно при наличии влияния среды ($\varepsilon > 1$) и проявляют тенденцию к возрастанию.

Из рис. 5 и 6 видно, что АКФС ионов переходят в область отрицательных значений, это имеет место при наличии так называемого эффекта клетки, когда окружение иона становится достаточно плотным и ион запирается в некоторой области пространства.

Таким образом, установлено, что при увеличении диэлектрической проницаемости однородной среды связывающего вещества структурные параметры первой координационной сферы скачкообразно возрастают, что свидетельствует об упрощении структуры хлорида лития.

Литература

1. Chowdhuri S. and Chandra A. Hydration structure and diffusion of ions in super cooled water: Ion size effects // J. Phys. Chem. – 2003. – Vol. 118, № 21. – P. 9719–9725.
2. Lee S.H. and Rasaiah J.C. Molecular Dynamics Simulation of Ion Mobility. 2. Alkali Metal and Halide Ions Using the SPC/E Model for Water at 25 °C // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, № 4. – P. 1420–1425.
3. Sarkar A., Tembe B.L. Molecular dynamics simulations of alkali metal halides in supercritical water // Chemical Physics Letters. – 2015. – Vol. 639. – P. 71–77.
4. Шабанов О.М., Гаджиев С.М., Тагиров С.М. Зависимость электропроводности расплавленных хлоридов лития, натрия и калия от напряженности электрического поля // Электрохимия. – 1973. – Т. 9, № 12. – С. 1028–1032.
5. McGreevy R.L. and Howe M.A. The structure of molten LiCl // J. Phys.: Condens. Matter. – 1989. – Vol. 1, № 49. – P. 9957–9962.
6. Качаев Р.Т., Сулейманов С.И. Моделирование структуры расплавов LiCl, MgCl₂ и ZnCl₂ в равновесном и неравновесном состоянии методом молекулярной динамики // Вестник ДГУ. – 2012. – Вып. 6. – С. 239–245.
7. Jia Wang, Ze Sun, Guimin Lu, and Jianguo Yu. Molecular Dynamics Simulations of the Local Structures and Transport Coefficients of Molten Alkali Chlorides // J. Phys. Chem. B. – 2014. – Vol. 118. – P. 10196–10206.
8. Sangster M.J.L., Dixon M. Interionic potentials in alkali halides and their use in simulations of the molten salts // Advances in Physics. – 1976. – Vol. 25, № 3. – P. 247–342.
9. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия. – 1983. – 392 с.

10. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // Phys. Rev. – 1967. – V. 159. – P. 98–103.

Поступила в редакцию 15 февраля 2018 г.

UDC 544.032.52

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-2-64-69

Modeling the influence of a homogeneous medium on the structure and dynamic properties of LiCl using the method of molecular dynamics

S.I. Suleymanov

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; s.sagim.i@ya.ru;

Dagestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Analytical Center of Collective Use; Russia, 367025, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45.

The influence of the dielectric permittivity of a homogeneous medium of a binder on the structure and transport properties of lithium chloride ions was studied by molecular dynamics simulation. The choice of lithium chloride is not accidental, and this is due to the fact that its ionic associates are more structured than the ionic associates of other alkali metal chlorides. The experimental functions of the radial distribution of the lithium chloride melt exhibit sharp and high first peaks and diffuse second peaks, which indicate the presence of an intermediate order in the structure of the melt. To carry out the calculations, we adhered to a model system consisting of a homogeneous medium with a permittivity ϵ and ions of lithium chloride. The problem posed in the article is the modeling of the lithium chloride melt at different values of the permittivity of a homogeneous medium. Previously, this problem was solved for the melt of lithium chloride without taking into account the influence of the medium. Structural parameters, autocorrelation functions of velocities, and electrical conductivity of ions are given for different values of the permittivity values. It is established that as the dielectric constant of the homogeneous medium of the binder increases, the structural parameters of the first coordination sphere increase abruptly, indicating a simplification of the structure of lithium chloride. The autocorrelation functions of ion velocities pass to the region of negative values, this occurs in the presence of the so-called cell effect, when the ion environment becomes sufficiently dense and the ion is locked in a certain region of space.

Keywords: *dielectric permeability, homogeneous medium, structural parameters, ionic conductivity, lithium chloride.*

Received 15 February, 2018