ХИМИЯ

УДК 544.032.52

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-3-94-104

С.И. Сулейманов^{1, 2}, А.М. Амиров¹

Структура и электропроводность расплавленных хлоридов щелочных металлов в неравновесном состоянии, по данным метода МД

¹ Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, 367025, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45;

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; s.sagim.i@ya.ru

Настоящая работа посвящена изучению структуры и свойств переноса расплавленных хлоридов щелочных металлов в равновесном и неравновесном состояниях методом классической молекулярной динамики при температурах, близких к температурам плавления, в полях высокого напряжения до 1 МВ/м. Для компьютерного моделирования методом молекулярной динамики составлена программа на языке программирования MATLAB. Время моделирования расплавленных хлоридов щелочных металлов составляет 10000 шагов, усреднение конфигураций микросостояний производится через 8000 шагов. Шаг интегрирования равен 1.34 фс. Сильнонеравновесное состояние расплавленных хлоридов щелочных металлов моделировалось прямоугольными высоковольтными электрическими импульсами с напряженностью электрического поля, равной 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1,0 МВ/м; длительность этих импульсов составляет 2000 шагов. Для моделирования расплавленных солей NaCl, KCl, RbCl и CsCl был использован потенциал парного взаимодействия Борна–Майера–Хиггинса, а для расплавленного LiCl – модифицированный потенциал Борна–Майера–Хиггинса с учетом индукционного взаимодействия. Учет дальнего действия потенциала при молекулярно-динамическом моделировании ионных систем расплавленных солей проведен по методике Эвальда. Получено, что при активации расплавленных хлоридов щелочных металлов первые координационные параметры уменьшаются, вторые максимумы на парциальных функциях радиального распределения практически исчезают. Электропроводности расплавленных хлоридов щелочных металлов возрастают с ростом напряженности электрического поля и достигают предельных значений, превосходящих низковольтные на десятки процентов. Эти закономерности качественно согласуются с экспериментальными данными. Рассчитанные потенциальные энергии автокомплексов расплавленных хлоридов щелочных металлов возрастают с увеличением напряженности электрического поля прямоугольного пикосекундного импульса.

Ключевые слова: хлориды щелочных металлов, структурные параметры, электропроводность, напряженность электрического поля, неравновесные состояния, молекулярная динамика.

Введение

Расплавленные соли, являясь особым классом ионных жидкостей, обладая благоприятным набором присущих только им свойств, будучи свободными от многих ограничений, характерных для водных растворов электролитов, привлекают все растущее внимание и находят применение в различных направлениях фундаментальной науки и современных технологий.

Параметры электролиза и других технологических процессов в среде расплавленных солевых электролитов, как и все их наблюдаемые физико-химические свойства, определяются преобладающими кулоновскими взаимодействиями, их структурой, природой и распределением структурных единиц в равновесном и квазиравновесном состояниях. Известно, что появление относительно долгоживущих (10^{-11} – 10^{-9} с) ионных комплексов, образуемых катионами металлов, приводит к омическим и фарадеевским потерям и снижает энергетическую эффективность высокоэнергоемких электрохимических технологий на основе солевых расплавов [1]. Для разработки и эффективной реализации этих технологий необходимо всестороннее исследование особенностей строения расплавленных солей и путей повышения их электропроводности, снижения вязкости, управления их другими свойствами. Развивается направление исследований, изучающих влияние внешних возмущающих воздействий, способных уменьшать структурированность расплавов, вызвать благоприятное изменение свойств расплавов при неизменных температуре, составе и электролитической природе проводимости.

Среди теоретических методов исследования расплавленных солей наиболее широко применяется и обеспечивает значительные результаты моделирования их структуры и свойств метод молекулярной динамики (МД). Успешно развиваются и применяются методы равновесной и неравновесной молекулярной динамики [2–5].

Настоящая работа посвящена изучению структуры и свойств переноса расплавленных хлоридов щелочных металлов (ХЩМ) в равновесном и неравновесном состояниях методом классической молекулярной динамики.

Цель работы заключается в установлении закономерностей изменения структуры и электропроводности индивидуальных расплавленных хлоридов щелочных металлов в зависимости от напряженности электрического поля, по данным метода молекулярной динамики.

Методика

Фундаментальной проблемой метода МД в применении к системам сильноовзаимодействующих частиц является выбор потенциала парного взаимодействия для адекватного описания структурных и физико-химических свойств. В данной работе для моделирования расплавленных солей NaCl, KCl, RbCl и CsCl – потенциал парного взаимодействия Борна–Майера–Хиггинса (БМХ), а для расплавленного LiCl – модифицированный потенциал БМХ с учетом индукционного взаимодействия

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

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 (1) содержит в себе индукционное взаимодействие (r^{-4}), возникающее вследствие поляризуемости ионов, квадрупольным взаимодействием (r^{-8}) в нем пренебрегают ввиду того, что его вклад в потенциальную энергию взаимодействия незначителен ($< 1\%$).

Значения параметров, используемых в потенциале (1), взяты из работ [6–9]. Ввиду низких значений электронных поляризуемостей катионов по сравнению с поляризуемостью аниона Cl^- [10] в уравнении (1) пренебрегают поляризуемостью катионов и индукционным взаимодействием между одноименными ионами.

Для компьютерного моделирования методом МД составлена программа на языке программирования MATLAB. Вводимые в программу основные параметры моделируемой системы расплавленных солей ХЩМ представлены в табл. 1.

Моделирование расплавленных солей ХЩМ проводили для N ионов, помещенных в расчетный куб с периодическими граничными условиями и длиной ребра L , при температуре T (табл. 1). Длина ребра расчетного куба (L) рассчитана исходя из массовой плотности расплавленных солей [11].

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

Таблица 1. Основные параметры моделируемой системы расплавленных солей ХЩМ

Соль	N	T, K	$L, \text{\AA}$	Параметры процедуры Эвальда				Структурный тип начальной конфигурации
				$r^{кул}, \text{\AA}$	α	h_{max}	ϵ	
LiCl	512	958	23.07	4.39	0.536	4	10^{-3}	NaCl
NaCl	512	1148	25.40	5.26	0.487	4	10^{-3}	NaCl
KCl	512	1073	27.58	6.04	0.448	4	10^{-3}	NaCl
RbCl	512	1023	28.51	6.37	0.434	4	10^{-3}	NaCl
CsCl	512	973	29.70	6.77	0.416	4	10^{-3}	CsCl

Сильнонеравновесное состояние расплавленных солей ХЩМ моделировалось прямоугольными высоковольтными электрическими импульсами с напряженностью электрического поля (НЭП), равной 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; $U_0 = 2.307 \cdot 10^{-18}$ Дж – единица измерения энергии; $t_0 = 2.6828 \cdot 10^{-15}$ с – единица измерения времени; $D_0 = 3.7274 \cdot 10^{-6}$ м²/с – единица измерения коэффициента диффузии; $p_0 = 6.1876 \cdot 10^{-23}$ кг·м/с – единица измерения импульса.

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.

Учет дального действия потенциала при молекулярно-динамическом моделировании

ионных систем расплавленных солей ХЩМ проведен по методике Эвальда [8]. Выбор параметров (α – параметр относительной сходимости и k – максимальный вектор обратной решетки) в процедуре Эвальда является компромиссом между точностью и скоростью вычислений, что, в свою очередь, определяется алгоритмической реализацией. В [12] 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 $r^{кз/2}$ – радиус обрезания, обеспечивающий суммирование по прямому пространству только в сфере с этим радиусом.

Для метода МД определяющей 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.

$$\text{Модуль силы в прямом пространстве при } \alpha > 0 \quad F^{np}(\alpha, r) = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{-\alpha^2 r^2}}{r} + \frac{\text{erfc}(\alpha \cdot r)}{r^2}$$

является монотонно убывающей функцией, поэтому относительный порядок отброшенных членов ε можно определить как

$$\frac{\min(F^{np}(\alpha, r))}{\max(F^{np}(\alpha, r))} = \varepsilon \quad (2)$$

для убывающей с расстоянием функции $\min(F^{np}(\alpha, r)) = F^{np}(\alpha, r^{кз/2})$, $\max(F^{np}(\alpha, r)) = F^{np}(\alpha, r_{\min})$, где $r_{\min}$ – минимальное расстояние между частицами (сумма радиусов жестких сфер).

При заданном ε , численно решая уравнение (2), можно определить параметр α . В

обратном пространстве модуль силы $F^{obr}(\alpha, \vec{k}^2) = \frac{2\pi}{V} \cdot \frac{e^{-\frac{\vec{k}^2}{4\alpha^2}}}{\vec{k}^2}$ также 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 $\vec{h}_{\max}^2$

$$\frac{\min(F^{obr}(\alpha, \vec{h}^2))}{\max(F^{obr}(\alpha, \vec{h}^2))} = \frac{F^{obr}(\alpha, \vec{h}_{\max}^2)}{F^{obr}(\alpha, 1)} = \varepsilon \quad (3)$$

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

Значения параметров процедуры Эвальда (α , $\vec{h}_{\max}$) для систем ХЩМ при фиксированном ε приведены в табл. 1.

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

1. Температура системы рассчитывалась по формуле

$$T = \frac{1}{3Nk_b} \cdot \sum_{v=+, -} \frac{1}{m_v} \left[\sum_{i_v=1}^{N_v} (p_{i_v} - m_v v_v)^2 \right] \quad (4)$$

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

2. Скорость движения частиц вычислялась как

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} [\vec{F}'_i(t) + \vec{F}'_i(t + \Delta t)] \cdot \Delta t, \quad (5)$$

$$\vec{F}'_i(t) = \vec{F}_i(t) + z_i e \vec{E},$$

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

3. Молярная электропроводность (λ) рассчитывалась по формуле

$$\lambda = \frac{N_F}{E_x} \sum_{v=+,-} z_v v_{x,v}, \quad (6)$$

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.

Полученные результаты

Рассчитанные методом МД парциальные функции радиального распределения (ПФРР) $g_{\alpha\beta}(r)$ расплавленных солей ХЩМ в равновесном и неравновесном состояниях представлены на рис. 1–5. Для сравнения на рис. 1А–5А представлены экспериментально полученные методом дифракции нейтронов ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплавленных солей ХЩМ.

Рис. 1. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава LiCl при 958 К.
А – экспериментальные данные [13]; В – EMD; С – NEMD (1,0 МВ/м)

Рис. 2. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава NaCl при 1148 К.
А – экспериментальные данные [14]; В – EMD; С – NEMD (1,0 МВ/м)

Рис. 3. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава KCl при 1073 К.
А – экспериментальные данные [15]; В – EMD; С – NEMD (1.0 МВ/м)

Рис. 4. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава RbCl при 1023 К.
А – экспериментальные данные [16]; В – EMD; С – NEMD (1,0 МВ/м)

Рис. 5. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава CsCl при 973 К.
А – экспериментальные данные [17]; В – EMD; С – NEMD (1,0 МВ/м)

Из рассчитанных ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплавленных солей ХЦМ были оценены структурные параметры; они и соответствующие им экспериментальные значения приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 1–5 (А и В) и табл. 2, ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ и структурные параметры равновесных расплавленных солей ХЦМ хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно для r_{+-} , n_{+-} , r_{++} и r_{--} . Наблюдаются некоторые расхождения в n_{++} и n_{--} , которые значительно завышены по сравнению с экспериментальными величинами.

Рассчитанные ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ для неравновесных расплавленных солей ХЩМ значительно отличаются от равновесных (и экспериментальных): первый пик $g_{+-}(r)$ значительно уменьшается, вторые пики $g_{++}(r)$ и $g_{--}(r)$ практически исчезают ($g_{\alpha\beta}(r) \rightarrow 1$) рис. 1–5 В и С.

Рассчитанные методом МД (NEMD) структурные параметры неравновесных расплавленных солей ХЩМ существенно отличаются от параметров равновесных расплавов: первые координационные радиусы (r_{+-}) уменьшаются до 6,5 %, и первые координационные числа (n_{+-}) уменьшаются до 15 % при переходе в неравновесное состояние (табл. 2).

Таблица 2. Структурные параметры расплавленных солей ХЩМ в равновесном и неравновесном состояниях, по данным методов EMD, NEMD и нейтронографии (N)

Соль	Т, К	$r_{+-}, \text{\AA}$			n_{+-}			$r_{++}, \text{\AA}$			n_{++}		
		N	EMD	NEMD	N	EMD	NEMD	N	EMD	NEMD	N	EMD	NEMD
LiCl	958	2.45	2.47	2.35	3.5	3.7	3.14	3.8	3.8	4.10	8.3	14.0	14.84
NaCl	1148	2.6	2.65	2.55	5.8	5.2	4.64	3.7	4.0	4.50	13.0	14.3	15.89
KCl	1073	3.06	3.10	2.90	6.1	6.3	5.76	4.8	4.76	5.21	15.9	19.0	18.11
RbCl	1023	3.18	3.20	3.06	6.9	6.6	6.16	4.86	4.62	5.35	13.0	18.0	18.29
CsCl	973	3.4	3.42	3.20	5.8	6.7	6.41	4.95	4.81	5.58	15.4	20.0	18.93

Данные по NEMD взяты при НЭП, равной 1,0 МВ/м.

На рис. 6 и 7 представлены рассчитанные методом МД автокорреляционные функции скоростей (АКФС) ионов расплавленных солей ХЩМ в равновесном состоянии при температурах, близких к температурам плавления. Единица измерения времени 2,683 фс.

Рассчитанные методом МД динамические параметры ионной проводимости (время релаксации АКФС, коэффициенты диффузии ионов и электропроводность) расплавленных солей ХЩМ в равновесном состоянии приведены в табл. 3. Для сравнения в этой таблице также приведены экспериментально полученные значения рассчитанных величин.

Электропроводность λ_D была рассчитана с помощью уравнения Нернста–Эйнштейна по коэффициентам диффузии ионов. Коэффициенты диффузии ионов определялись по угловому коэффициенту наклона прямой среднеквадратичного отклонения ионов.

Рис. 6. Рассчитанные автокорреляционные функции скорости катионов в расплавленных солях ХЩМ

Рис. 7. Рассчитанные автокорреляционные функции скорости анионов в расплавленных солях ХЩМ

Таблица 3. Динамические параметры ионной проводимости расплавленных солей ХЦМ в равновесном состоянии, по данным метода МД и экспериментальных методов

Соль	$D_{+}, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$		$D_{-}, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$		$\lambda_D, 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$		$\lambda_0, 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ [19]	$\tau_{+}, \text{ фс}$	$\tau_{-}, \text{ фс}$
	МД	Эксп. [18]	МД	Эксп. [18]	МД	Эксп.			
LiCl	6.83	12.90	4.63	6.68	13.390	22.886	17.634	26.43	53.17
NaCl	8.09	9.18	8.73	7.32	16.403	16.094	14.685	54.46	90.81
KCl	7.30	7.14	7.09	6.35	15.020	14.078	11.045	87.03	74.47
RbCl	3.91	4.89	4.28	4.41	8.959	10.179	8.654	150.96	78.71
CsCl	1.91	4.44	3.92	4.73	6.716	10.553	7.842	208.61	75.76

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

Как видно из табл. 3, рассчитанные методом МД (EMD) коэффициенты самодиффузии ионов и электропроводности расплавленных солей ХЦМ удовлетворительно согласуются с опытными величинами.

В табл. 4 приведены равновесные ($E = 0$ В/м) и неравновесные ($E \gg 0$ В/м) молярные электропроводности расплавленных солей ХЦМ при различных значениях НЭП, по данным метода NEMD. Там же приведены рассчитанные $\Delta\lambda/\lambda_0 = (\lambda_{(1.0\text{МВ/м})} - \lambda_{(0.0\text{В/м})})/\lambda_{(0.0\text{В/м})}$ и экспериментальные $\Delta\lambda/\lambda_0 = (\lambda_{\infty} - \lambda_0)/\lambda_0$ значения относительного возрастания электропроводности расплавленных солей (см. NEMD и EXPT, соответственно). Молярные электропроводности расплавленных солей в неравновесном состоянии ($E \gg 0$ В/м) рассчитывались по уравнению (6).

Таблица 4. Равновесные и неравновесные молярные электропроводности расплавленных солей ХЦМ при различных значениях НЭП, по данным метода NEMD

Расп-лав	$\lambda, 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$						$\Delta\lambda/\lambda_0, \%$ NEMD	$\Delta\lambda/\lambda_0, \%$ EXPT	Лит.
	0,0 В/м	0,2 МВ/м	0,4 МВ/м	0,6 МВ/м	0,8 МВ/м	1,0 МВ/м			
LiCl	13,390	13,833	14,336	15,212	15,514	15,631	16,7	30,8	[20]
NaCl	16,403	17,015	17,436	17,966	18,116	18,177	10,8	20,8	[20]
KCl	15,020	15,418	15,693	16,037	16,134	16,153	7,6	13,3	[20]
RbCl	8,959	9,129	9,246	9,393	9,433	9,442	5,4	15,2	[20]
CsCl	6,716	6,818	6,890	6,979	7,004	7,009	4,4	15,7	[20]

На рис. 8 представлены зависимости молярной электропроводности (λ) расплавленных солей ХЩМ от НЭП (E), по данным метода NEMD.

Рис. 8. Зависимость молярной электропроводности (λ) расплавленных солей ХЩМ от НЭП (E), по данным метода NEMD

Как видно из рис. 8 и табл. 4, электропроводность расплавленных солей ХЩМ, по данным метода NEMD, возрастает с увеличением НЭП и проявляет тенденцию к достижению предельных значений.

Заключение

Методом МД определены структурные параметры и электропроводность неравновесных расплавленных солей ХЩМ, активируемых пикосекундными импульсами различных амплитуд НЭП до 1 МВ/м. Получено, что при активации расплавленных солей первые координационные параметры уменьшаются, вторые максимумы на ПФРП практически исчезают. Электропроводность расплавленных солей ХЩМ возрастает с ростом НЭП и достигает предельных значений, превосходящих низковольтные на десятки процентов; эти закономерности качественно согласуются с экспериментальными данными [20, 21].

Литература

1. Yoon S.Y., Sadoway D.R. Spectroscopic and Electrochemical Studies of Molten Salt Electrolysis of Aluminum and Magnesium // The Electrochemical Society. – 1987. – Vol. 87. – P. 1011–1017.
2. Svishchev I.M., Kusalik P.G. Nonequilibrium Molecular Dynamics of a Dense Ionic Fluid // Physics and Chemistry of Liquids. – 1994. – Vol. 26. – P. 237–246.
3. Petravic J., Delhommelle J. Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Molten Sodium Chloride // International Journal of Thermophysics. – 2004. – Vol. 25. – P. 1375–1393.
4. Galamba N., Nieto de Castro C.A., Ely J.F. Shear viscosity of molten alkali halides from equilibrium and nonequilibrium molecular-dynamics simulations // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 122. – P. 224501.
5. Galamba N., Nieto de Castro C.A., Ely J.F. Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of molten alkali halides // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 126. – P. 204511.

6. Dixon M., Sangster M.J.L. A comparison of the structure and some dynamical properties of molten rubidium halides // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1976. – Vol. 9. – P. 3381–3390.
7. Dixon M., Sangster M.J.L. Computer simulation study of the structural properties of molten caesium halides // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1977. – Vol. 10, No. 16. – P. 3015–3022.
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. Dixon M., Sangster M.J.L. The structure of molten NaCl from a simulation model which allows for the polarization of both ions // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1976. – Vol. 9. – P. 5–9.
10. Соломоник В.Г. Эффективные дипольные поляризуемости ионов в молекулах MX. I. Галогениды щелочных металлов // Журнал структурной химии. – 1979. – Т. 19. – № 6. – С. 1004–1011.
11. Сухотин, А.М. Справочник по электрохимии / под ред. Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1981. – 486 с.
12. Воронова Л.И., Тен Э.А. Учет дальнего действия при распределенном молекулярно-динамическом моделировании систем большой размерности // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2004. – № 1/11. – С. 2199–2209.
13. Howe M.A., McGreevy R.L. A neutron-scattering study of the structure of molten lithium chloride // Philosophical Magazine Part B. – 1988. – Vol. 58. – P. 485–495.
14. Edwards F.G., Enderby J.E., Howe R.A. and Page D.I. The structure of molten sodium chloride // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1975. – Vol. 8, № 21. – P. 3483–3490.
15. Derrien J.Y., Dupuy J. A structural analysis of the ionic liquids KCl and CsCl by neutron diffraction // J. Phys. France. – 1975. – Vol. 36. – P. 191–198.
16. Mitchell E.W.J., Poncet P.F.J. and Stewart R.J. The ion pair distribution functions in molten rubidium chloride // Philosophical Magazine. – 1976. – Vol. 34. – P. 721–732.
17. Locke J., Messoloras S., Stewart R.J., McGreevy R.L., Mitchell E.W.J. The structure of molten CsCl // Journal Philosophical Magazine. Part B. – 1985. – Vol. 51. – P. 301–315.
18. Janz G.J. and Bansal N.P. Molten Salts Data: Diffusion Coefficients in Single and Multi Component Salt Systems // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1982. – Vol. 11, № 3. – P. 505–693.
19. 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.
20. Шабанов О.М., Гаджиев С.М., Магомедова А.О. Высоковольтные явления в расплавленных и твердых электролитах. 1. Эффект Вина в расплавленных солях // Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, вып. 10. – С. 47–51.
21. Шабанов О.М., Магомедова А.О., Исмаилова Ф.О., Качаев Р.Т., Искакова А.А., Казиева Л.А., Сулейманов С.И. Активация расплавленных электролитов и их структурная релаксация в неравновесном состоянии // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. – 2016. Т. 31, вып. 1. – С. 73–86.

Поступила в редакцию 29 июня 2018 г.

UDC 544.032.52

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-3-94-104

Structure and electrical conductivity of molten chlorides of alkali metals in a nonequilibrium state according to the method of MD

S.I. Suleymanov^{1,2}, A.M. Amirov¹

¹ *Analytical center for collective use of the Dagestan scientific center RAS; Russia, 367025, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45;*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; s.sagim.i@ya.ru*

The present work is devoted to the study of the structure and properties of the transport of molten chlorides of alkali metals in the equilibrium and nonequilibrium states by the method of classical molecular dynamics at temperatures close to the melting points in high-voltage fields up to 1 MV/m. For computer modeling by the molecular dynamics method, a program in the programming language MATLAB was compiled. The simulation time of molten alkali chlorides is 10000 steps, averaging of microstate configurations is performed after 8000 steps. The integration step is 1.34 fs. The strong nonequilibrium state of molten alkali metal chlorides was modeled by rectangular high-voltage electric pulses with an electric field strength equal to 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 MV/m, the duration of these pulses is 2000 steps. To modulate the molten NaCl, KCl, RbCl, and CsCl salts, the Born-Mayer-Higgins pair interaction was used, and for the molten LiCl a modified Born-Mayer-Higgins potential was used, taking into account the induction interaction. The long-range potential is taken into account in the molecular dynamics simulation of ionic systems of molten salts by Ewald's method. It is found that when the molten chlorides of alkali metals are activated, the first coordination parameters decrease, the second maxima on the partial functions of the radial distribution practically disappear. The electrical conductivity of molten chlorides of alkali metals increases with increasing electric field strength and reaches the limiting values, which exceed the low-voltage by tens of percent. These laws agree qualitatively with the experimental data. The calculated potential energies of autocomplexes of molten chlorides of alkali metals increase with increasing electric field strength of a rectangular picosecond pulse.

Keywords: chlorides of alkali metals, structural parameters, electrical conductivity, electric field strength, nonequilibrium states, molecular dynamics.

Received 29 June, 2018