

**Закирьянов Дмитрий Олегович**

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

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена в лаборатории расплавленных солей им. М.В. Смирнова Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Ткачев Николай Константинович**  
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Марков Вячеслав Филиппович**  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

**Рыльцев Роман Евгеньевич**  
доктор физико-математических наук,  
доцент, старший научный сотрудник  
лаборатории аналитической химии  
Института металлургии УрО РАН

Ведущая организация: **ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН**

Защита состоится «24» февраля 2021 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим выслать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: [N.P.Kulik@ihte.uran.ru](mailto:N.P.Kulik@ihte.uran.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН: [http://www.ihte.uran.ru/?page\\_id=15421](http://www.ihte.uran.ru/?page_id=15421)

Автореферат диссертации разослан

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

Расплавленные соли имеют большое значение, и в контексте технологических приложений, и как уникальные научные объекты - ионные системы с рекордной плотностью заряда, достижимой в лабораторных условиях. Исследователям интересны закономерности физико-химических свойств, связь микроскопической организации расплавов с их макроскопическими характеристиками. Локальная структура, термодинамика и другие свойства неплохо изучены для галогенидов щелочных металлов [1]. Однако, для большого класса солевых расплавов, содержащих многозарядные ионы, принципиальная задача об описании локальной структуры этих сред остается недостаточно разработанной. Многими авторами [2-4] ставятся вопросы о возможных комплексных ионных группировках, их энергетических и колебательных характеристиках, концентрации, времени жизни и т.д. Исследования, направленные на прояснение этих вопросов, являются актуальными, во-первых, для физической химии солевых систем. Во-вторых, для многих технологических приложений, прогнозирования и проектирования максимальной эффективности при применении расплавленных солей, также важно уметь рассчитывать физико-химические свойства расплавов. Так, интерес представляют плотность, вязкость, теплопроводность, теплоемкость и их температурные зависимости. Данные такого рода необходимы для многих приложений в атомной промышленности, например при переработке отработавшего ядерного топлива, а также разработке жидкосолевых реакторов нового поколения [5]. Кроме того, при реализации новых возможностей электрометаллургии для получения редких и высокочистых металлов [6] также полезно знать строение участвующих в технологии расплавов. С бурным развитием компьютерной техники полноправным инструментом научного исследования стали методы моделирования «из первых принципов», где свойства молекул и их ансамблей, в том числе в конденсированном состоянии, рассчитываются непосредственно через решение уравнения Шредингера. В отличие от экспериментальных методов, при компьютерном моделировании можно, например, существенно расширить рамки температурного диапазона

исследования, что безусловно полезно для последующего планирования эксперимента.

Хотя модельные расчеты позволяют теоретически исследовать многие свойства расплавленных солей, они зачастую – особенно в случае описания простых солей, таких как галогениды щелочных металлов (ГЩМ) – опираются на экспериментальные данные. Наглядным примером может служить параметры для описания парных взаимодействий в ГЩМ, полученные Фуми и Тоси на основании экспериментальной информации о сжимаемости соответствующих кристаллов. Однако, параметры модельных потенциалов Борн-Майеровского типа, которые использованные Фуми и Тоси, могут быть рассчитаны *ab initio*, например, в рамках теории возмущений Меллера-Плессе.

В этом контексте, широкое проникновение квантовых расчетов в самые разнообразные задачи физической химии служит, во-первых, объяснению наблюдаемых закономерностей в свойствах различных веществ, а во-вторых, дает возможность рассчитать эти свойства без использования экспериментальных данных.

**Целью настоящей работы** является теоретическая интерпретация изменений температур плавления и коэффициентов теплопроводности галогенидов щелочных металлов, а также изучение локальной структуры галогенидных и оксигалогенидных расплавленных систем с двух- и трехвалентными катионами кальция, свинца и гадолиния.

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

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

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

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

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

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

Таким образом, **объектами** исследования являются расплавленные галогениды щелочных металлов, а также расплавленные галогениды и оксигалогениды свинца и гадолиния. При этом **предметами** исследования являются следующие физико-химические свойства: температуры плавления, теплопроводность, а также особенности организации локальной структуры, такие как радиальные функции распределения.

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

1. Впервые представлен анализ температур плавления галогенидов щелочных металлов, при котором показано, что эти температуры обусловлены не только суммой (параметром решетки кристалла), но и разницей в размерах катиона и аниона. Таким образом, например, могут быть на качественном уровне объяснены более низкие, по сравнению с солями натрия, температуры плавления солей лития.

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

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

4. Впервые получены данные о плотности, локальной структуре и коэффициентах самодиффузии ионов расплавленных оксигалогенидов свинца. Сделано заключение, что в объеме расплава присутствуют слабо связанные

разветвленные структуры типа ...-Pb<sub>2</sub>-O-Pb<sub>2</sub>-O-..., при этом ионы галогена относительно свободны.

5. Впервые получены данные о микроскопической структуре расплавов GdCl<sub>3</sub>, GdCl<sub>3</sub> + Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GdCl<sub>3</sub> + Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + KCl. Сделан вывод о существовании в оксидно-хлоридном расплаве ассоциатов, в которых кислород окружен тремя атомами гадолиния.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Методом теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка найдены параметры потенциала Борна-Майера для моделирования галогенидов щелочных металлов MX (M = Li, Na, K; X = F, Cl, Br, I) и их смесей, позволяющие рассчитывать физико-химические свойства данных систем.

2. Предложены и апробированы молекулярно-динамические методики, позволяющие рассчитывать температуры ликвидуса двухкомпонентных смесей галогенидов щелочных металлов без привлечения эмпирических данных.

3. Получены данные о плотности и структуре расплавов оксигалогенидов свинца Pb<sub>3</sub>O<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I), а также о структуре расплавов PbX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I), которые могут найти применение при разработке более эффективных технологий электрохимической переработки техногенного свинецсодержащего сырья.

4. Получены новые данные о структуре и свойствах оксидно-хлоридных расплавов, содержащих гадолиний, которые могут быть полезны для описания процессов, протекающих при электролитическом получении гадолиния с использованием расплавленных солей.

#### **Методология и методы исследования:**

Настоящее исследование при моделировании вещества опирается как на классические, так и квантово-химические представления. В первом случае взаимодействия в системе многих частиц рассчитываются по известной модельной формуле парного потенциала. Во втором случае энергия системы находится через приближенное решение уравнения Шредингера посредством теории функционала плотности и теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка. При этом в этом случае в расчетах не используются эмпирические данные (необходимы лишь мировые постоянные, такие как заряд электрона, постоянные Планка и Больцмана, и т.д.). Электронные орбитали описываются через базисные наборы и

псевдопотенциалы, подходящие для ионных систем. Непосредственное рассмотрение электронной структуры позволяет описывать широкий спектр особенностей, в том числе образование и разрушение связей различного типа, поляризацию ионов.

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

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

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

1. Теория возмущений Меллера-Плессе второго порядка – для расчета энергии взаимодействия двух ионов в зависимости от расстояния между ними для параметризации парных потенциалов;

2. Методика моделирования атомного кластера конечных размеров в рамках теории функционала электронной плотности – для расчета положений полос спектров комбинационного рассеяния;

3. Квантовое молекулярно-динамическое моделирование ансамблей ионов в приближении Борна-Оппенгеймера в периодических граничных условиях при постоянных давлении и температуре – для расчета плотности расплавов, и при постоянных объеме и температуре – для изучения локальной структуры;

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

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

**Положения диссертации, выносимые на защиту:**

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

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

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

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

**Степень достоверности:**

Достоверность результатов настоящего исследования обеспечена:

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

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

**Личный вклад:**

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



### **Апробация работы:**

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

### **Публикации:**

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

### **Структура и объем работы:**

Работа изложена на 150 страницах и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержит 20 таблиц и 43 рисунка. Список литературы содержит 157 источника.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** рассмотрена актуальность темы, сформулирована цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость работы.

**Глава 1** посвящена теоретической интерпретации экспериментальных данных по температурам плавления  $T_m$  галогенидов щелочных металлов (ГЦМ). Представлен анализ экспериментальных температур плавления  $T_m$  ГЦМ. Если руководствоваться описанием посредством только ионных радиусов (параметров отталкивания), то удобно рассмотреть, помимо суммы радиусов  $d = r_+ + r_-$ , которая только и характеризует энергию Маделунга ионного кристалла, также и безразмерный параметр, определяющий их разницу  $\delta$ :

$$\delta = \frac{r_+ - r_-}{r_+ + r_-} \quad (1)$$

Здесь  $r_+$ ,  $r_-$  - радиусы катиона и аниона. Действительно, при отсутствии пространственной периодичности, характерной для кристалла, энергия ионного расплава должна зависеть и от указанной разницы. Была рассмотрена зависимость приведенной температуры плавления от разницы в размерах катиона и аниона, чтобы выявить основные тренды температур плавления:

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

Здесь  $T_m$  - экспериментальная температура плавления соли,  $d$  - сумма радиусов катиона и аниона,  $e$  - заряд электрона,  $k_B$  - константа Больцмана,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость. Радиусы ионов можно взять из данных Фуми и Тоси [7].

Показано, что функция  $T_m^* = T_m^*(\delta)$  по характеру зависимости близка к четной (рисунок 1).

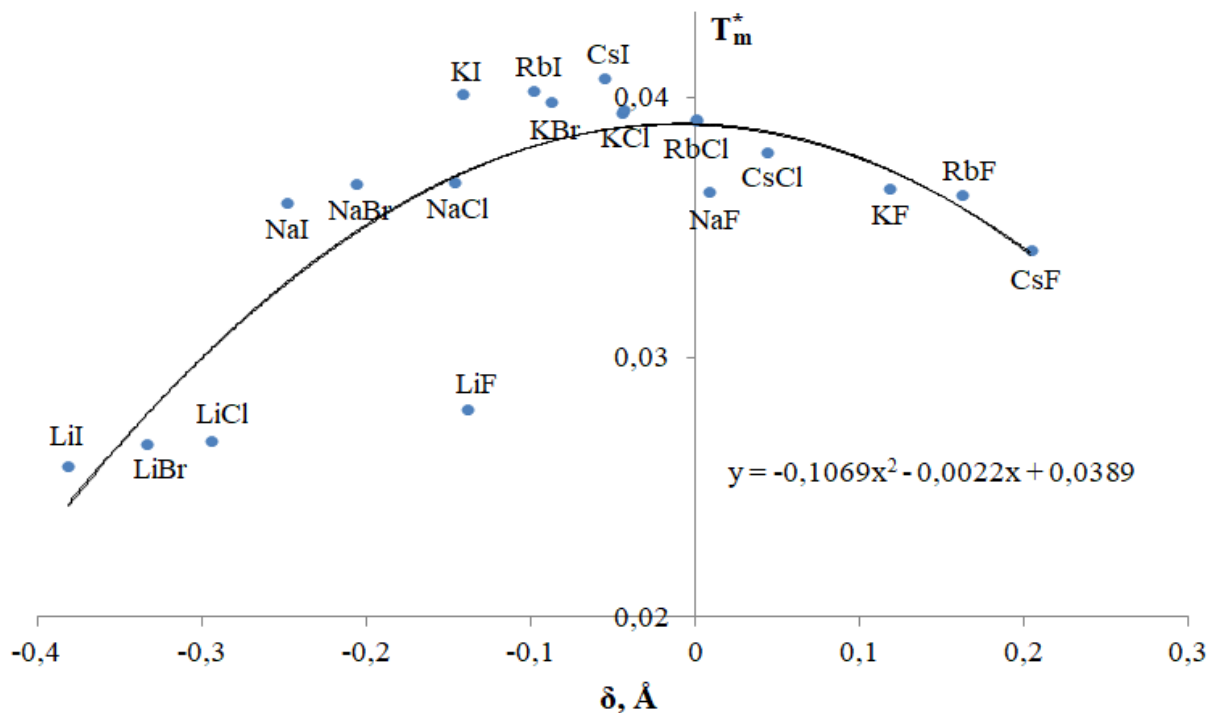


Рисунок 1 – Зависимость приведенной температуры плавления от разницы в размерах катиона и аниона для реальных солей.

Таким образом, показано, что температура плавления уменьшается при увеличении различия в размерах ионов.

Далее тренд был подтвержден в рамках молекулярно-динамических расчетов для модельной системы, где параметры  $d$  и  $\delta$  изменяли непрерывно. Был использован потенциал Борна-Майера, который включает в себя лишь кулоновский терм и короткодействующее экспоненциальное отталкивание с настраиваемыми параметрами  $A$  и  $\rho$ :

$$E(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) \quad (3)$$

Здесь  $q_i, q_j$  – заряды ионов  $i$  и  $j$ ,  $r_{ij}$  – расстояние между ионами.

Был проведен неэмпирический расчет параметров парных потенциалов с помощью теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка через подгонку модельного потенциала под квантово-химические данные. Неэмпирически параметризованы взаимодействия ионов 20 галогенидов щелочных металлов, включая пары ионов из разных солей. Параметры представлены в таблицах 1 и 2.

Расчет температур плавления ГЦМ с полученными парными потенциалами, проведенный методом двухфазного моделирования при постоянных давлении и энтальпии, показал хорошее согласие с экспериментальными данными (таблица 3).

Таблица 1 – Параметры  $A$ , кэВ

	F	Cl	Br	I	Li	Na	K	Rb	Cs
F	1,062	0,899	1,432	8,760	1,170	2,349	3,295	3,377	2,778
Cl		1,380	1,633	5,103	1,456	2,832	3,533	7,169	5,907
Br			3,250	4,028	1,292	2,338	5,495	5,629	10,740
I				5,667	1,098	1,862	3,945	7,834	7,283
Li					12,659	5,573	2,663	29,381	10,146
Na						8,595	6,587	5,880	6,604
K							6,546	12,513	5,575
Rb								14,908	15,009
Cs									11,725

Таблица 2 – Параметры  $\rho$ , Å

	F	Cl	Br	I	Li	Na	K	Rb	Cs
F	0,276	0,292	0,275	0,210	0,228	0,246	0,259	0,276	0,289
Cl		0,339	0,345	0,291	0,271	0,282	0,309	0,295	0,313
Br			0,330	0,325	0,296	0,306	0,305	0,322	0,305
I				0,328	0,332	0,341	0,342	0,327	0,343
Li					0,106	0,148	0,210	0,168	0,207
Na						0,176	0,221	0,244	0,257
K							0,262	0,257	0,310
Rb								0,271	0,286
Cs									0,314

Таблица 3 – Результаты расчета температур плавления

$T_m$ , К					
Соль	Расчет	Эксп.	Соль	Расчет	Эксп.
LiF	1108	1121	KBr	987	1007
LiCl	913	878	KI	888	954
LiBr	898	825	RbF	1090	1068
LiI	886	742	RbCl	989	991
NaF	1247	1268	RbBr	917	955
NaCl	1065	1073	RbI	885	920
NaBr	989	1020	CsF	949	955
NaI	903	933	CsCl	941	918
KF	1173	1131	CsBr	939	909
KCl	989	1043	CsI	844	894

Кроме того, в главе предложено и апробировано две методики для расчета температур ликвидуса бинарных смесей ГЦМ с простой эвтектической фазовой диаграммой: с зародышем новой фазы и прямого нагрева. Показано, что метод прямого нагрева предпочтителен, поскольку позволяет при меньших временных ресурсах более точно рассчитывать температуры ликвидуса.

**В главе 2** описывается теоретическая интерпретация изменений коэффициента теплопроводности для всех ГЦМ, учитывающая различия в периоде колебаний катиона и аниона, а также расчеты коэффициентов теплопроводности ГЦМ методом неравновесной молекулярной динамики, в котором непосредственно задается тепловой поток и регистрируется

установившийся градиент температур. При этом были те же параметры парных потенциалов, что и при расчете температур плавления.

В начале главы приводится анализ существующих в литературе микроскопических подходов к описанию передачи тепла в жидких средах. Далее, полагая доминирующим механизмом передачи тепла колебательный, вводится безразмерный коэффициент  $\lambda^*$ :

$$\lambda^* = \frac{\tau \cdot d \cdot T_m^*}{k_B} \lambda \quad (4)$$

Здесь  $\tau$  – характерный период колебаний ионов,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности. Рассчитанные из молекулярной динамики плотности колебательных состояний показали, что в общем случае средневзвешенные частоты колебаний катиона и аниона в ГЦМ заметно различаются. Поэтому рационально рассматривать их вклады отдельно:

$$\lambda^* = \frac{d^2 \cdot T_m}{e^2} (\tau_+ + \tau_-) \lambda \quad (5)$$

Здесь  $\tau_+$ ,  $\tau_-$  – характерный период колебаний катиона и аниона.

Рассчитанное для галогенидов лития, натрия и калия значение  $\lambda^*$  равно 0.155. Показано, что с использованием этого значения можно рассчитывать коэффициенты теплопроводности 20 расплавов ГЦМ вблизи температур плавления со средней точностью 13%, что показывает базовую универсальность коэффициента теплопроводности для этого класса расплавов.

Описываются расчеты коэффициентов теплопроводности расплавов галогенидов лития, натрия и калия в интервале температур выше температур плавления. Применялся метод неравновесной молекулярной динамики и парные потенциалы, полученные ранее в главе 1 неэмпирическим подходом. В процессе численного эксперимента задавали поток тепла вдоль одного из направлений в молекулярно-динамической ячейке (рисунок 2).

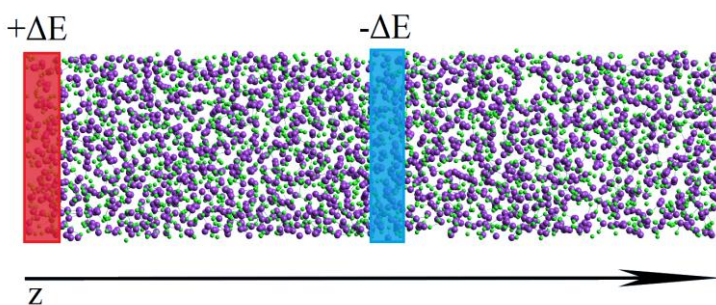


Рисунок 2 – Молекулярно-динамическая ячейка с областями нагрева (выделена красным) и охлаждения (выделена голубым).

Поток тепла  $J$  можно вычислить по формуле:

$$J = \frac{\Delta E}{2 \cdot S} \quad (6)$$

где  $S$  – площадь сечения ячейки, нормального к направлению потока тепла (вдоль оси  $z$  в проводимых расчетах). Дополнительный фактор  $1/2$  появляется из-за того, что поток распространяется в обе стороны от области нагрева.

Установившийся в результате присутствия зон нагрева и охлаждения температурный градиент  $\Delta T$  будет обратно пропорционален коэффициенту теплопроводности:

$$\lambda = -\frac{J}{\Delta T} \cdot \frac{l_z}{2} \quad (7)$$

Здесь  $l_z$  – длина ячейки вдоль оси  $z$ . Эта длина делится пополам, так как расстояние от области нагрева до области охлаждения составляет лишь половину  $l_z$ .

Рассчитанные коэффициенты теплопроводности находятся в хорошем согласии с литературными данными.

**Глава 3** описывает *ab initio* моделирование наноразмерных кластеров хлоридов кальция и свинца для задачи о расчете характерных колебательных частот спектров комбинационного рассеяния.

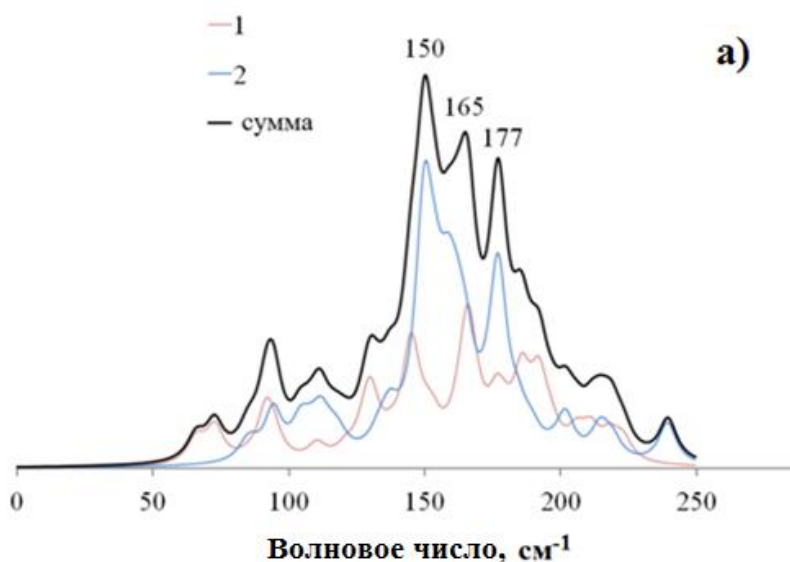
В начале главы дается краткое описание применяющихся в данном случае теории функционала электронной плотности и функционала PBE (по фамилиям авторов Perdew, Burke, Ernzerhof) [8].

Методика расчетов заключалась в следующем. Сначала оптимизировали геометрию нанокластера состава  $M_{24}X_{48}$  ( $M = Ca, Pb$ ) для нахождения минимума энергии по координатам составляющих кластер атомов. В результате такой оптимизации кластер приобретал конфигурацию, в которой отсутствовал кристаллический порядок, о чем свидетельствует затухающий характер рассчитанных радиальных функций плотности. Топологическая неупорядоченность кластера, по нашему мнению, позволяет сопоставлять локальное окружение ионов первой координационной сферы для кластера и

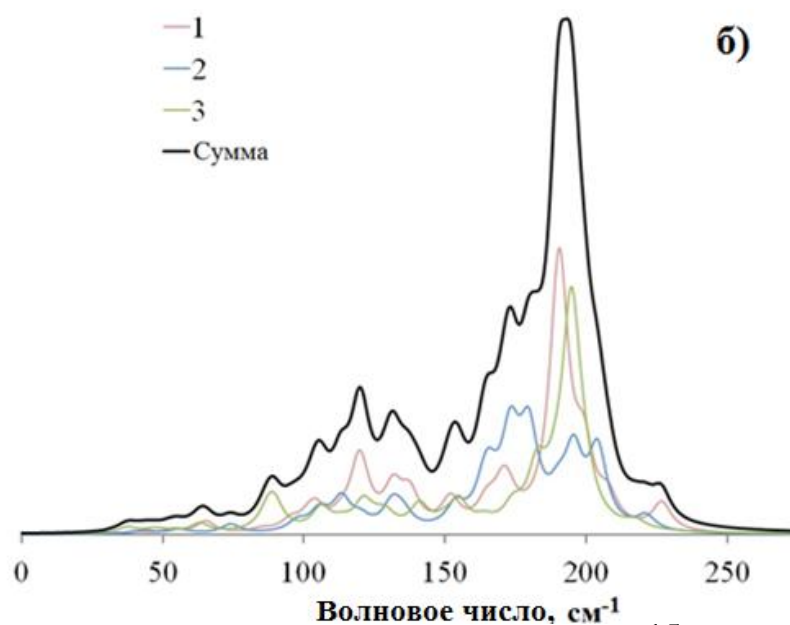
расплава. Далее, используя оптимизированный кластер, проводили расчет спектров комбинационного рассеяния нескольких выбранных группировок локального окружения.

Полученные характерные частоты таких спектров (рисунок 3) для хлоридов кальция и свинца  $160$  и  $192$   $\text{см}^{-1}$  показали хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными о диффузных пиках  $161$  и  $193$ ,  $195$   $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

Кроме того, анализ структуры ближнего порядка внутри кластеров показал, что ионы кальция окружены в среднем восемью ионами хлора (что соответствует координации кальция в кристалле флюорита), а ионы свинца – шестью хлорами, что согласуется с экспериментальными данными о локальной структуре расплава  $\text{PbCl}_2$ .



а)



б)

В целом, проведенные исследования показали возможность теоретической оценки характерных частот колебательных спектров с привлечением наноразмерного кластера.

Рисунок 3 – Рассчитанные для нескольких группировок локального окружения спектры комбинационного рассеяния.

а) – нанокластер  $\text{Ca}_{24}\text{Cl}_{48}$ ;

б) – нанокластер  $\text{Pb}_{24}\text{Cl}_{48}$ .

**Глава 4** посвящена исследованию локальной структуры расплавленных сред с двухвалентными ионами свинца и кислорода, а также трехвалентными ионами гадолиния методом квантовой молекулярной динамики (*ab initio* molecular dynamics, AIMD).

Применялась теория функционала электронной плотности с функционалом PBE [8] с дисперсионной поправкой Grimme [9]. Данные о локальной структуре получали в результате молекулярно-динамического моделирования в периодических граничных условиях при постоянных объеме и температуре. Кроме того, были рассчитаны коэффициенты самодиффузии  $D$  и плотности колебательных состояний  $P(\omega)$  ионов в расплавах по формулам:

$$D = \frac{1}{6t} \left\langle |r(t) - r(0)|^2 \right\rangle \quad (8)$$

$$P(\omega) = m \int \langle \dot{r}(0) \dot{r}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (9)$$

Здесь  $\dot{r}$  – скорость частицы,  $m$  – масса,  $r(t)$  и  $r(0)$  – радиус-вектор атома в момент времени  $t$  и в начальный момент времени, соответственно.

Моделирование свинцовых расплавов  $PbX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) проводили в течение 50 пс с шагом 5 фс при двух температурах выше температур плавления соответствующего кристалла. Расплавы галогенидов в каждом случае содержали 72, 108 ионов для выяснения эффекта размера ансамбля на результаты моделирования. Обнаружено, что увеличение ансамбля не приводит к значимым изменениям в описании локальной структуры. Было показано, что в расплавах не удастся зарегистрировать устойчивые группировки локальной структуры: рассчитанные плотности колебательных состояний ионов в расплавах (рисунок 4) представляют собой плавное распределение без выделенных пиков.

Далее были проведены аналогичные AIMD-расчеты для расплавов с оксидом свинца:  $PbX_2 \cdot 2PbO$  ( $X = Cl, Br, I$ ). Размеры ансамблей составляли 112 ионов (16 формульных единиц). Предварительно были определены плотности расплавов путем моделирования при постоянном давлении 1 бар и температуре 973 К. Они составили 6.45, 6.63 и 6.50 г/см<sup>3</sup> для  $Pb_3O_2Cl_2$ ,  $Pb_3O_2Br_2$  и  $Pb_3O_2I_2$  соответственно. Время моделирования для анализа локальной структуры составляло 65 пс. Количественные характеристики локальной структуры этих расплавов приведены в таблице 4.



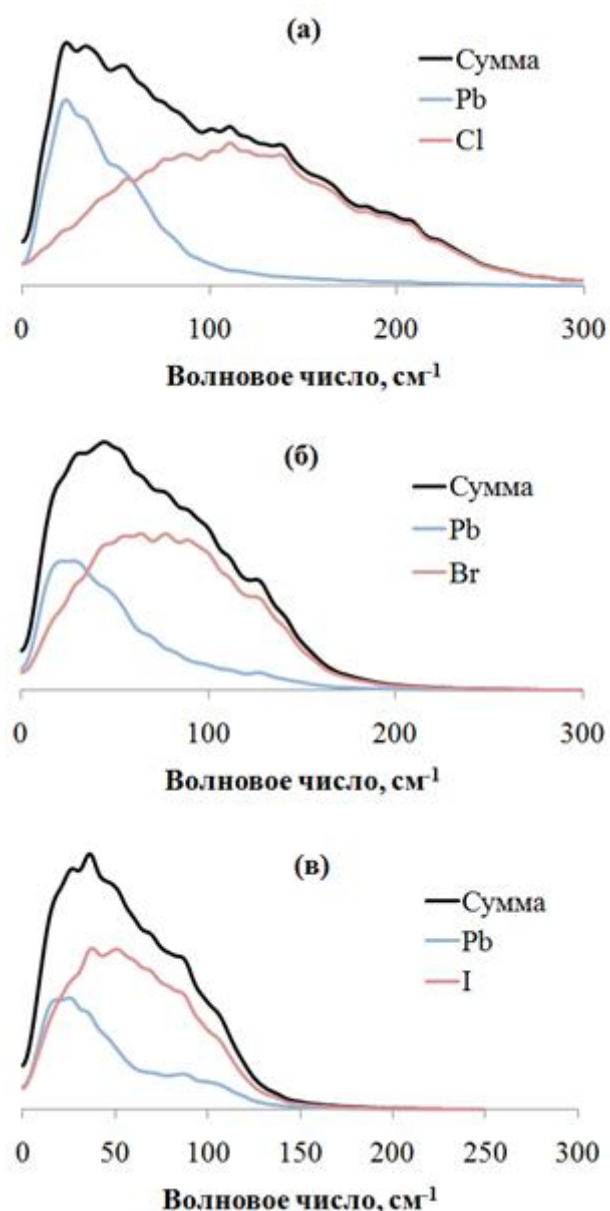


Рисунок 4 – Плотности колебательных состояний ионов в расплавах  
 а) –  $\text{PbCl}_2$ ; б) –  $\text{PbBr}_2$ ; в) –  $\text{PbI}_2$ .

В данном случае наибольший интерес, особенно в контексте технологических приложений, представляет локальное окружение кислорода. Было обнаружено, что каждый кислород окружен в среднем четырьмя ионами свинца. Кроме того, рассчитанные плотности колебательных состояний свинца имеют высокочастотный пик (рисунок 5, серые линии), что свидетельствует об участии данных ионов в связанном движении. Дополнительным аргументом в пользу существования  $\text{Pb-O}$  ассоциатов служат рассчитанные (таблица 5) коэффициенты самодиффузии ионов:  $D_{\text{Pb}}$  и  $D_{\text{O}}$  существенно меньше  $D_{\text{X}}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Таблица 4 – Параметры локальной структуры расплавов  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$

$r$  – координационный радиус,  $n$  – число окружения.

Расплав	PbPb		PbX		XX	
	$r, \text{Å}$	$n$	$r, \text{Å}$	$n$	$r, \text{Å}$	$n$
$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$	3.9	10.7	3.0	4.4	3.7	5.5
$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$	3.9	8.8	3.2	4.7	3.9	6.0
$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$	3.8	7.2	3.3	4.7	4.3	7.0
	PbO		XO		OO	
	$r, \text{Å}$	$n$	$r, \text{Å}$	$n$	$r, \text{Å}$	$n$
$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$	2.3	2.5	3.6	4.4	3.1	4.4
$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$	2.3	2.5	3.7	4.9	3.1	3.6
$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$	2.3	2.6	4.0	4.2	3.1	4.1

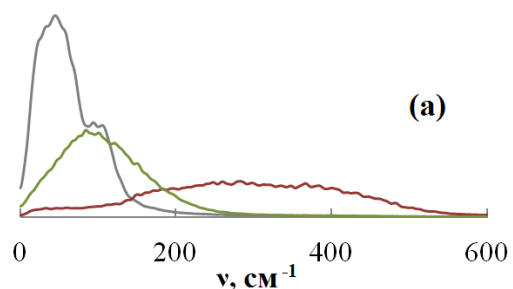


Рисунок 5 – Плотности колебательных состояний ионов в расплавах:

а) –  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ;

б) –  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Br}_2$ ;

в) –  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{I}_2$ .

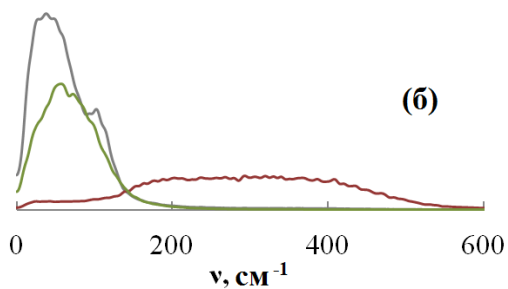
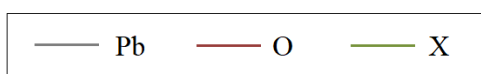
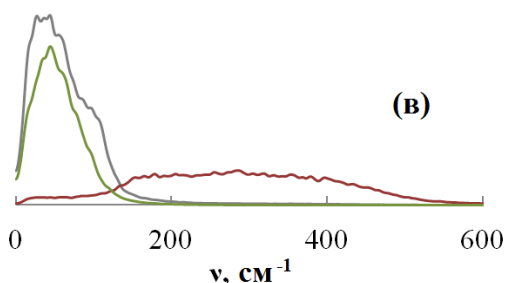


Таблица 5 – Коэффициенты самодиффузии ионов в расплавленных оксигалогенидах свинца.

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



Интересно, что свинцово-кислородные ассоциаты в расплавах (рисунок 6а) схожи со структурой кристаллического оксихлорида (рисунок 6б), где каждый кислород имеет в окружении также по 4 иона свинца.

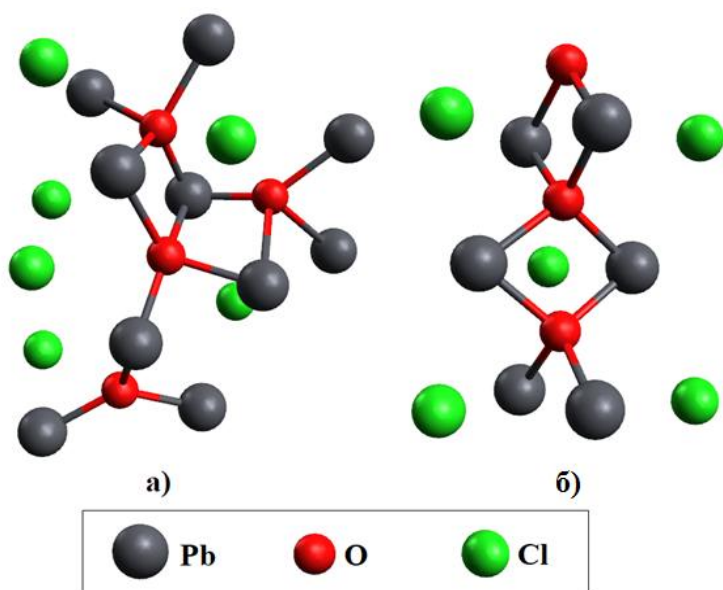


Рисунок 6 – К интерпретации структуры PbO-ассоциатов.

а) – структурная группировка из оксихлоридного расплава;

б) – фрагмент кристалла  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$

Таким образом, показано, что в расплавленных оксигалогенидах свинца присутствуют слабо связанные структуры в виде свинцово-кислородных ассоциатов.

В результате AIMD-моделирования расплавленных систем  $GdCl_3$ ,  $GdCl_3 + Gd_2O_3$ ,  $GdCl_3 + Gd_2O_3 + KCl$  был получен полный набор количественных данных о локальной структуре (таблица 6).

Таблица 6 – Параметры локальной структуры расплавов, содержащих гадолиний.  $r$  – координационный радиус,  $n$  – число окружения.

Pair	$GdCl_3$		$GdCl_3 + Gd_2O_3$		$GdCl_3 + Gd_2O_3 + KCl$	
	$r, \text{Å}$	$n$	$r, \text{Å}$	$n$	$r, \text{Å}$	$n$
Gd-Cl	2.7	6.6	2.7	6.1	2.7	7.0
Cl-Cl	3.5	10.7	3.5	10.3	3.3	9.8
Gd-Gd	4.3	0.9	3.8	0.9	3.8	2.6
	5.0	5.1	4.9	5.6	4.6	0.5
O-Gd	-	-	2.2	3.0	5.3	5.0
					2.2	3.2

Как и в случае оксигалогенидов свинца, наибольший интерес представляет локальное окружение кислорода. Заметим, что добавки оксида были невелики и составляли около 8 мол. %, что, ввиду небольшого ансамбля частиц, доступного для квантового моделирования позволяет отслеживать локальное окружение кислорода лишь для нескольких ионов в расплавах. Во всех случаях локальное окружение кислородов состояло из трех ионов гадолиния, и такие структуры не разрушались в течение всего времени моделирования. Ионы гадолиния, в свою очередь, окружены ионами хлора (рисунок 7) и кислородный ассоциат таким образом встроен в структуру исходного хлоридного расплава. Присутствие в расплаве хлорида кальция картину локального окружения кислорода не изменяет.

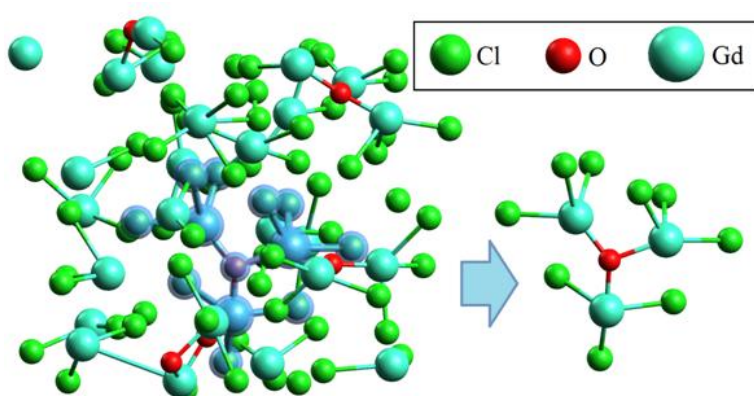


Рисунок 7 – пример локального окружения кислорода в расплаве хлорида гадолиния с малыми добавками оксида.

Устойчивость структур локального окружения кислорода косвенно подтверждается и рассчитанными коэффициентами самодиффузии (таблица 7):  $D_o$  существенно меньше коэффициентов самодиффузии других ионов в расплавах.

Таблица 7 – Коэффициенты самодиффузии ионов в расплавах, содержащих гадолиний

Расплав	$D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$		
	Gd	Cl	O
GdCl <sub>3</sub>	0.95	1.79	-
GdCl <sub>3</sub> + Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.76	1.46	0.30

## ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Список цитированной литературы:

1. Займан Дж.М. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем / Дж.М. Займан. - Москва: Мир, 1982. – 592 с.
2. McGreevy R.L. The structure of molten salts / R.L. McGreevy, L. Pusztai // Proceedings of the Royal Society A. – 1990. – V. 430. – P. 241–261
3. Salanne M. Polarization effects in ionic solids and melts / M. Salanne, P.A. Madden // An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics. – 2011. – V. 109. – P. 2299–2315.
4. Ribeiro M.C.C. Raman scattering in the network liquid ZnCl<sub>2</sub> relationship to the vibrational density of states / M.C.C. Ribeiro, M. Wilson, P.A. Madden // The Journal of Chemical Physics. – 199. – V. 110. – P. 4803–4811.
5. Mathieu L. The thorium molten salt reactor: Moving on from the MSBR / L. Mathieu, D. Heuer, R. Brissot, C. Garzenne, C. Le Brun, D. Lecarpentier, E. Liatard, J.-M. Loiseaux, O. Méplan, E. Merle-Lucotte, A. Nuttin, E. Walle, J. Wilson // Progress in Nuclear Energy. – 2006. – V. 48. – P. 664–679
6. Abbasalizadeh A. Electrochemical Extraction of Rare Earth Metals in Molten Fluorides: Conversion of Rare Earth Oxides into Rare Earth Fluorides Using Fluoride Additives / A. Abbasalizadeh, A. Malfliet, S. Seetharaman, J. Sietsma, Y. Yang // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2017. – V. 3. – P. 627–637
7. Fumi F.G. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides—I: The Huggins-Mayer and Pauling forms / F.G. Fumi, M.P. Tosi // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1964. – V. 25. – P. 31–43.
8. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
9. Grimme S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – V. 132. – P. 154104.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи

1. **D.O. Zakiryanov** Melting properties of alkali halides and the cation-anion size difference: A molecular dynamics study / **Zakiryanov D.O.**, Kobelev M.A., Tkachev N.K. // Fluid Phase Equilibria. – 2020. – V. 506. – P. 112369
2. M. A. Kobelev Calculation of liquidus curve in phase diagram LiCl-KCl by molecular dynamics simulation / Kobelev M.A., Tatarinov A.S., **Zakiryanov D.O.**, Tkachev N.K. // Phase Transitions. – 2020. – V. 93. – P. 504-508
3. **Д. О. Закирьянов** Теплопроводность хлоридов щелочных металлов: расчет методом молекулярной динамики / **Закирьянов Д.О.**, Ткачев Н.К. // Теплофизика высоких температур. – 2020. – Т. 58. – С. 51-54
4. **D.O. Zakiryanov** DFT study on Raman frequencies of molten lead (II) chloride / **Zakiryanov D.O.**, Tkachev N.K. // Physics and Chemistry of Liquids. – 2019. – V. 57. – P. 423-431
5. **D.O. Zakiryanov** Local structure and vibrational properties of molten lead halides PbX<sub>2</sub> (X=Cl, Br, I) from ab initio molecular dynamics / **Zakiryanov D.O.**, Tkachev N.K. // Computational and Theoretical Chemistry. – 2019. – V. 1156. – P. 20-24
6. **D.O. Zakiryanov** Study of local structure and ion dynamics in GdCl<sub>3</sub> - Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCl - GdCl<sub>3</sub> - Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts: In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular dynamics / **Zakiryanov D. O.**, Zakiryanova I. D., Tkachev N. K. // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 301. – P. 112396

7. **D.O. Zakiryanov** Melting properties of sodium halides: molecular dynamics simulation / **Zakiryanov D.O.**, Kobelev M.A., Tkachev N.K. // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1385. – P. 012050.

8. **Д. О. Закирьянов** Расчет спектра комбинационного рассеяния расплавленного хлорида кальция с помощью теории функционала плотности / **Закирьянов Д.О.**, Ткачев Н.К. // Расплавы. – 2018. – №6. – С. 658-668

#### Тезисы докладов

9. **Д.О. Закирьянов** Локальная структура топологически неупорядоченного хлорида свинца (II) по данным ab initio моделирования / Закирьянов Д.О., Ткачев Н.К. // Тезисы конференции «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново. – 2017. С. 67-68

10. **Д.О. Закирьянов** Моделирование структуры и колебательных спектров оксидно-хлоридных ионных группировок [GdOnClm] / **Закирьянов Д.О.** // Тезисы XIII международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Суздаль. – 2018. С. 218

11. **D.O. Zakiryanov** Raman spectra of CaCl<sub>n</sub> complexes from DFT calculations / **Zakiryanov D.O.**, Tkachev N.K. // Тезисы докладов 16th IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XVI). – Yekaterinburg. – 2018. P. 66

12. Kobelev M.A. Molecular Dynamics Study of Melting of Alkali Halides Mixtures / Kobelev M.A., **Zakiryanov D.O.**, Tkachev N.K. // Тезисы XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Saint Petersburg. – 2019. P. 197

13. **Д.О. Закирьянов** Структурные характеристики расплава PbBr<sub>2</sub> по данным квантово-химической молекулярной динамики / **Закирьянов Д.О.**, Ткачев Н.К. // Тезисы XIII международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Суздаль. – 2018. С. 271.