

УДК: 544.272

## РАСЧЕТ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ РАСПЛАВОВ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ И БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ КI–KX (X = F, Cl, Br) МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2024 г. М.А. Кобелев<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\* e-mail: m.kobelev@ihte.ru

Поступила в редакцию 02.12.2023 г.

После доработки 15.12.2023 г.

Принята к публикации 21.12.2023 г.

Методом классической молекулярной динамики проведены расчеты изотермической сжимаемости ( $\chi_T$ ) индивидуальных галогенидов калия и некоторых бинарных смесей, а именно КI–KX (X = F, Cl, Br). Моделирование расплавов галогенидов калия с использованием парного потенциала Борна–Майера–Хаггинса показало хорошее согласие рассчитанных величин изотермической сжимаемости и экспериментальных данных. Обнаружено систематическое занижение рассчитанных величин  $\chi_T$  для индивидуальных расплавов, причем максимальное различие между расчетным и экспериментальным значением составляет 24% для хлорида калия. Для бинарных смесей КI–KX (X = F, Cl, Br) экспериментальные концентрационные зависимости  $\chi_T$  при переходе от бромид-иона к фторид-иону характеризуются возрастающим отклонением от аддитивности. Показано, что уже для бинарной смеси КI–KBr, рассчитанная концентрационная зависимость  $\chi_T$  имеет ярко выраженную нелинейную зависимость. При этом максимальные различия между расчетными и экспериментальными значениями величин  $\chi_T$  наблюдаются для бинарной смеси КI–KF эквимольного состава и составляют порядка 34%.

*Ключевые слова:* изотермическая сжимаемость, структурный фактор, галогенид калия, молекулярная динамика, парный потенциал Борна–Майера–Хаггинса

DOI: 10.31857/S0235010624010096

### ВВЕДЕНИЕ

Взаимосвязь структуры и макроскопических свойств расплавленных солей остается в фокусе внимания исследователей на протяжении многих десятилетий [1]. Расплавы галогенидов щелочных металлов и их смеси в настоящее время широко используются в различных технологических процессах и рассматриваются как удобные среды для новых, перспективных технических приложений [2–5]. При этом некоторые физико-химические свойства расплавов, необходимые как для понимания их внутренней структуры, так и для их полноценного использования в различных технологиях изучены недостаточно.

В данной работе предпринята попытка связать накопленный экспериментальный материал по акустическим исследованиям в индивидуальных галогенидах калия и их бинарных смесях с результатами расчета изотермической сжимаемости в рамках классической молекулярной динамики.

В монографии Минченко [6] приводятся исчерпывающие данные по измерениям скорости звука в рассматриваемых расплавах, а также их интерпретация с позиции автокомплексной модели. Представляет интерес изучить, как соотносятся результаты, полученные в приближении модели свободных ионов к имеющимся литературным данным. Насколько хорошо простейшая модель, учитывающая, по сути, только кулоновское взаимодействие между ионами и отталкивание их электронных оболочек, пригодна к описанию структурных и термодинамических свойств, в том числе бинарных расплавов? Особое внимание будет сосредоточено на выявлении роли анионных замещений в структуре бинарной смеси и, как следствие, влияния на величину изотермической сжимаемости.

Целью работы является расчет методом молекулярной динамики изотермической сжимаемости при различном анионном окружении галогенидов калия.

В качестве объектов исследования выбраны индивидуальные галогениды калия и несколько бинарных смесей, а именно KI–KX (X = F, Cl, Br), находящихся при температуре  $T = 1\ 200\ \text{K}$  и нормальном давлении. Параметры взаимодействий между ионами для парного потенциала Борна–Майера–Хаггинса взяты в приближении Фуми–Тоси [7].

Использование такой модели жестких ионов (RIM – rigid ion model) для описания межчастичного взаимодействия является достаточно корректным, так как эта модель с хорошей точностью описывает структурные свойства всего ряда расплавленных галогенидов щелочных металлов [8, 9]. Отметим, что в данной работе изотермическая сжимаемость рассчитывается посредством стандартного термодинамического соотношения через структурные характеристики расплава, а именно парциальные структурные факторы.

### ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Молекулярно-динамическое моделирование индивидуальных галогенидов калия и ряда бинарных смесей с общим катионом проводилось в рамках общепринятой схемы [10]. Выражение для парного потенциала  $\varphi_{ij}(r_{ij})$  Борна–Майера–Хаггинса, записанного в рамках обобщения, сделанного в работе [7] для классических ионных систем, имеет вид

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp[B(\sigma_{ij} - r_{ij})] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8}, \quad (1)$$

где  $Q_i, Q_j$  – заряды взаимодействующих частиц, находящихся на расстоянии  $r_{ij}$ , а параметр  $\sigma_{ij}$  равен сумме радиусов частиц.

Величина  $A_{ij}$  вычислялась стандартным образом с учетом заполнения внешних электронных оболочек для взаимодействующих частиц [11]. Параметры парного потенциала  $B, C_{ij}, D_{ij}$ , описывающие тип кристаллической решетки, диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействия, соответственно, рассчитывались для трехкомпонентной смеси по схеме, предложенной в работе [12]. Для индивидуальных компонентов смеси численные значения параметров  $C_{ij}, D_{ij}$  взяты из работы [13]. Вклад кулоновского взаимодействия рассчитывался по стандартной методике Эвальда [14].

Кубическая ячейка, на которую налагались периодические граничные условия, содержала от 1 728 до 6 912 частиц. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось при температуре  $T = 1\ 200\ \text{K}$  и внешнем давлении, равном 1 атм. Геометрические параметры моделируемой ячейки определяли с помощью экспериментальных данных

по плотности индивидуальных солей [15], плотности бинарных расплавленных смесей KF–KI, KCl–KI, KBr–KI произвольного состава вычислялись по правилу аддитивности мольных объемов компонентов смеси.

Координаты и скорости частиц рассчитывали с использованием алгоритма Бимана с временным шагом  $\Delta t = 0.01$  пс для KF, для KCl и KBr временной шаг интегрирования  $\Delta t = 0.012$  пс, а для CsBr – 0.018 пс. Для бинарных смесей шаг интегрирования составлял 0.014 пс. Общее число рассчитываемых конфигураций –  $10^6$ . Термостатирование канонического ансамбля частиц, NVT-ансамбля, при моделировании осуществлялось по методу Ноуз–Пуанкаре [16] с шагом сканирования, равным 3.

Весь комплекс молекулярно-динамического моделирования реализован на суперкомпьютере «Уран», расположенном на базе ИММ УрО РАН, с помощью пакета Moldy-3.6 [17], исходный программный код которого распространяется по правилам свободного доступа (GNU General Public License).

### РАСЧЕТ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Используя стандартное термодинамическое выражение для длинноволнового предела структурного фактора типа плотность–плотность  $S_{\rho\rho}(k)$ , можно напрямую рассчитать значение изотермической сжимаемости  $\chi_T$ :

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{\rho\rho}(k) = \rho k_B T \chi_T, \quad (2)$$

где  $\rho$  – численная плотность расплава,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Сложность вычисления изотермической сжимаемости в рамках молекулярной динамики заключается в конечном размере моделируемой ячейки. Чтобы получить указанный в выражении (2) предел, необходимо экстраполировать функцию  $S_{\rho\rho}(k)$  на нулевое значение волнового вектора  $k$ , что вносит в вычисления определенную погрешность.

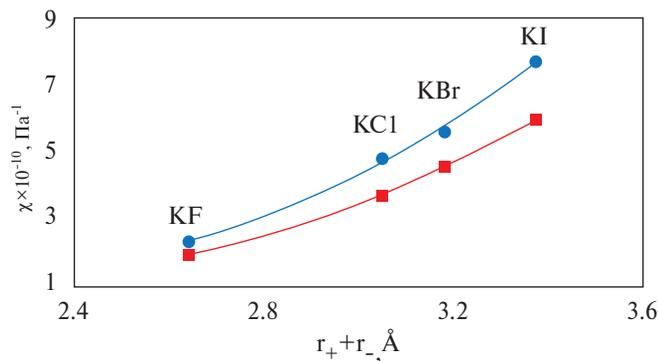
Коррелятор плотность–плотность  $S_{\rho\rho}(k)$  рассчитывается по стандартной схеме через линейную комбинацию парциальных структурных факторов:

$$S_{\rho\rho}(k) = \sum_{\alpha\beta} (\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} S_{\alpha\beta}(k). \quad (3)$$

Расчет парциальных структурных факторов  $S_{\alpha\beta}(k)$  проводили по прямому методу, с использованием траекторий движения частиц по выражению

$$S_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} e^{-ik(r_\alpha - r_\beta)}, \quad (4)$$

где  $N_\alpha$  – число частиц сорта  $\alpha$ ,  $r_\alpha$  – радиус-вектор частицы сорта  $\alpha$ , волновой вектор  $k$  определяется на интервале, зависящем от размеров моделируемой ячейки, и его минимальное значение равно  $\frac{2\pi}{L} \{1, 0, 0\}$ .



**Рис. 1.** Изотермическая сжимаемость в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона соли: ■ — полученная в результате МД расчета; ● — по литературным данным.

Экспонента в формуле (4) в случае однородных и изотропных жидкостей может быть представлена через скалярные величины, описывающие модуль расстояния между частицами и значение волнового вектора:  $\sin(kR)/kR$ . Параметр  $L$  есть длина ребра моделируемой кубической ячейки. В угловых скобках суммирование ведется по координатам всех частиц и усредняется по ансамблю и времени моделирования.

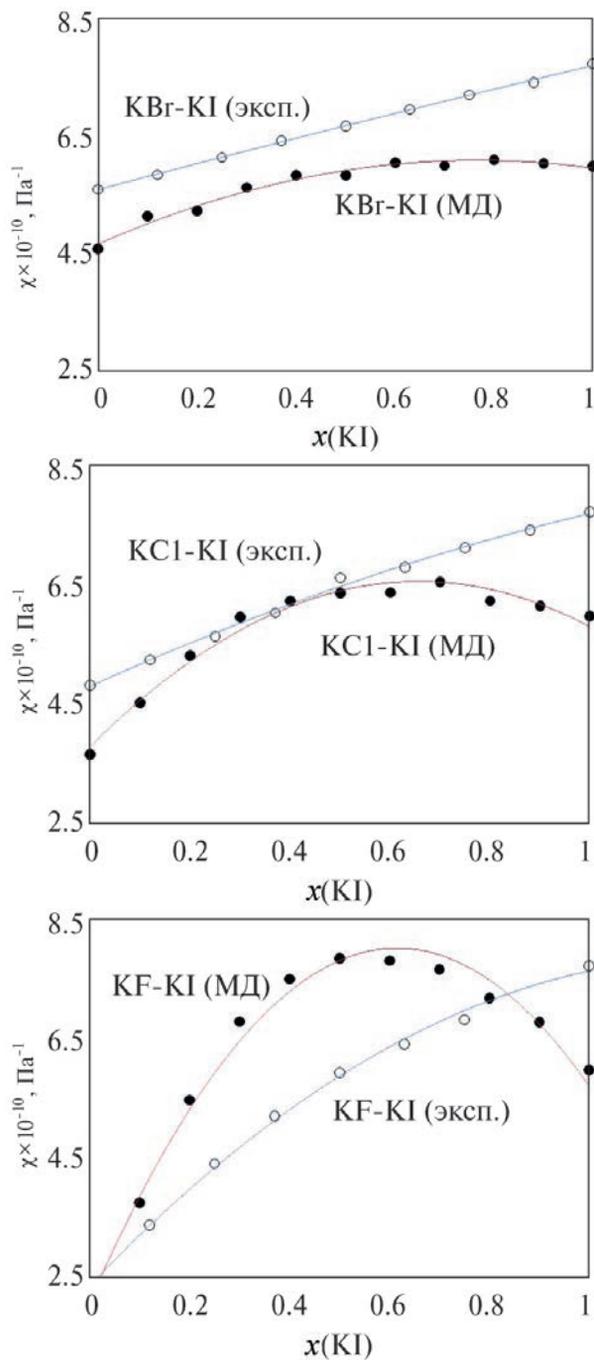
На рис. 1 приведены результаты расчета изотермической сжимаемости для индивидуальных галогенидов калия в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона соли. Чтобы перейти к сопоставлению с литературными данными, необходимо пересчитать величину адиабатической сжимаемости  $\chi_s$ , которая приводится в монографии [6] и напрямую связана с измеряемой скоростью звука, на изотермическую сжимаемость по выражению

$$\chi_T = \chi_s \frac{C_p}{C_v}.$$

Величины теплоемкостей при постоянных давлении  $C_p$  и объеме  $C_v$  взяты из работы [18]. Из рис. 1 видно, во-первых, что рассчитанные значения изотермической сжимаемости увеличиваются с ростом радиуса аниона, как и экспериментальные данные. При этом наблюдаемая зависимость является нелинейной, что может указывать на сложный характер влияния размерного фактора на величину изотермической сжимаемости расплавов. Во-вторых, наблюдается систематическое занижение рассчитанных величин  $\chi_T$  для индивидуальных расплавов, причем максимальное различие между расчетным и экспериментальным значением составляет 24% для хлорида калия.

Моделирование бинарных смесей проводилось на всем интервале концентраций с шагов в 10-мольных процентов при температуре 1 200 К. Полученные в результате расчетов величины изотермической сжимаемости приведены на рис. 2 в сопоставлении с экспериментальными данными.

В целом можно наблюдать следующую закономерность, которая прослеживается как в эксперименте, так и в результатах компьютерного моделирования. А именно: при замене одного аниона на другой в бинарной смеси в ряду  $\text{Br}-\text{Cl}-\text{F}$  возрастает отклонение от идеальности. Причем для результатов моделирования такие отклонения от аддитивного поведения изотермической сжимаемости в зависимости от концентрации в бинарных смесях с увеличением разности в размерах между анионами возрастают в большей степени, чем это наблюдается в эксперименте.



**Рис. 2.** Изотермическая сжимаемость при  $T = 1200 \text{ К}$  для бинарной смеси: *a* – KI–KBr; *b* – KI–KCl; *v* – KI–KF. • – расчетные и o – экспериментальные данные.

Отметим, что максимальные различия между расчетными и экспериментальными значениями величин  $\chi_T$ , как видно из рис. 2*в*, наблюдаются для бинарной смеси KI–KF эквимольного состава и составляют порядка 34%.

Таким образом, использование модели жестких ионов в приближении парного потенциала Борна–Майера–Хаггинса для расчета изотермической сжимаемости демонстрирует приемлемый уровень количественного описания. Можно предположить, что переход на неэмпирические методы расчета параметров парных взаимодействий позволит достичь еще более количественного согласия с имеющимся набором экспериментальных данных.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотермическая сжимаемость является термодинамической величиной, которая достаточно чувствительна к структуре изучаемого объекта. На примере индивидуальных галогенидов калия и нескольких бинарных смесей, а именно KI–KX ( $X = F, Cl, Br$ ), где иодид-анион последовательно замещается на анион меньшего размера, было проведено молекулярно-динамическое моделирование с использованием приближения жестких ионов. Такая модель хотя и не учитывает влияния поляризуемости на локальное окружение ионов, но с хорошей точностью описывает основные структурные характеристики расплавленных галогенидов щелочных металлов, например положение основного пика радиальных функций распределения.

Отметим, что используемая модель парного взаимодействия позволила с хорошей точностью рассчитать значения изотермической сжимаемости для галогенидов калия. Для бинарных смесей рассчитанные концентрационные зависимости  $\chi_T$  в целом повторяют наблюдаемые закономерности. А именно: с переходом от бромид-иона к фторид-иону во второй соли демонстрируются все большие отклонения от аддитивности для изотермической сжимаемости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porter T., Vaka M., Steenblik P., Corte D. Computational methods to simulate molten salt thermophysical properties // *Commun. Chem.* 2022, **5**. P. 69.
2. Yang H., Gallagher R., Chartrand P., Gheribi A.E. // *Sol. Energy.* 2023. **256**. P. 158–178  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.009>
3. Galashev A.Y., Abramova K.A., Vorob'ev A.S. et al. // *Electrochemical Materials and Technologies.* 2023. **2**. № 3. P. 20232017  
<https://doi.org/10.15826/elmattech.2023.2.017>
4. Shishido H., Yusa N., Hashizume H. et al. Thermal design investigation for a FLiNaBe blanket system // *Fusion Sci. Tech.* 2017. **72**. № 3. P. 382–388.
5. Sooby E., Baty A., Benes O., McIntyre P., Pogue N., Salanne M., Sattarov A. // *J. Nucl. Mater.* 2013. **440**. № 1–3. P. 298–303.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.004>
6. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
7. Fumi F.G., Tosi M.P. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1964. **25**. P. 31–43.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90159-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90159-3)
8. Ribeiro M.C.C. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. **107**. P. 4392–4402.  
<https://doi.org/10.1021/jp027261a>
9. Wang J., Sun Z., Lu G., Yu J. // *J. Phys. Chem. B* 2014. **118**. № 34. P. 10196–10206.  
<https://doi.org/10.1021/jp5050332>

10. Frenkel D and Smit B Understanding molecular simulation: From algorithms to applications. Academic Press, 2002.
11. Sangster M., Dixon M. // Adv. Phys. 1976. **25**. P. 247–342.  
<https://doi.org/10.1080/00018737600101392>
12. Larsen B., Forland T., Singer K. // Mol. Phys. 1973. **26**. № 6. P. 1521–1532.  
<https://doi.org/10.1080/00268977300102671>
13. Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1933. **1**. № 4. P. 270–279.  
<https://doi.org/10.1063/1.1749283>
14. Allen M., Tildesley D. Computer simulations of liquids. New York: Oxford University Press, 1987.
15. Smirnov M.V., Stepanov V.P. // Electr. Acta. 1982. **27**. № 11. P. 1551–1563  
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(82\)80082-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)80082-0)
16. Nosé S. // Prog. Theor. Phys. Supp. 1991. **103**. P. 1–46.  
<https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1>
17. Refson K. // Comp. Phys. Commun. 2000. № 3. P. 310–329  
[https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(99\)00496-8](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00496-8)
18. Bockris J.O.M., Richards N.E. // Proc. Roy. Soc. A. 1957. **241**. № 1224. P. 44–66  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0112>

## CALCULATION OF ISOTHERMAL COMPRESSIBILITY OF POTASSIUM HALIDE MELTS AND IN BINARY MIXTURES KI–KX (X = F, Cl, Br) BY THE CLASSICAL MOLECULAR DYNAMICS

M. A. Kobelev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of high-temperature electrochemistry Ural branch of RAS, Yekaterinburg, Russia  
e-mail: m.kobelev@ihte.ru*

Calculations of the isothermal compressibility ( $\chi_T$ ) of individual potassium halides and some binary mixtures, namely KI–KX (X = F, Cl, Br), by using the classical molecular dynamics were carried out. Simulations of potassium halide melts using the Born-Mayer-Huggins pair potential showed good agreement between the calculated isothermal compressibility values and experimental data. A systematic underestimation of the calculated  $\chi_T$  values for individual melts was discovered, with the maximum difference between the calculated and experimental values being 24% for potassium chloride. For binary mixtures KI–KX (X = F, Cl, Br), the experimental concentration dependences of  $\chi_T$  during the transition from bromide ion to fluoride ion are characterized by an increasing deviation from additivity. It is shown, that even now for the binary mixture KI–KBr, the calculated concentration dependence  $\chi_T$  has a pronounced nonlinear dependence. At the same time, the maximum differences between the calculated and experimental values of  $\chi_T$  are observed for the KI–KF binary mixture of equimolar composition and are about 34%.

*Keywords:* isothermal compressibility, structural factor, potassium halide, molecular dynamics, Born–Mayer–Huggins pair potential

## REFERENCES

1. Porter T., Vaka M., Steenblik P., Corte D. Computational methods to simulate molten salt thermophysical properties // Commun. Chem. 2022, **5**. P. 69.
2. Yang H., Gallagher R., Chartrand P., Gheribi A.E. // Sol. Energy. 2023. **256**. P. 158–178.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.009>

3. Galashev A.Y., Abramova K.A., Vorob'ev A.S. et al. // *Electrochemical Materials and Technologies*. 2023. **2**. № 3. P. 20232017.  
<https://doi.org/10.15826/elmattech.2023.2.017>
4. Shishido H., Yusa N., Hashizume H. et al. Thermal design investigation for a FLiNaBe blanket system // *Fusion Sci. Tech.* 2017. **72**. № 3. P. 382–388.
5. Sooby E., Baty A., Benes O., McIntyre P., Pogue N., Salanne M., Sattarov A. // *J. Nucl. Mater.* 2013. **440**. № 1-3. P. 298–303.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.004>
6. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
7. Fumi F.G., Tosi M.P. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1964. **25**. P. 31–43.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90159-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90159-3)
8. Ribeiro M.C.C. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. **107**. P. 4392–4402.  
<https://doi.org/10.1021/jp027261a>
9. Wang J., Sun Z., Lu G., Yu J. // *J. Phys. Chem. B* 2014. **118**. № 34. P. 10196–10206.  
<https://doi.org/10.1021/jp5050332>
10. Frenkel D and Smit B *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Academic Press, 2002.
11. Sangster M., Dixon M. // *Adv. Phys.* 1976. **25**. P. 247–342.  
<https://doi.org/10.1080/00018737600101392>
12. Larsen B., Forland T., Singer K. // *Mol. Phys.* 1973. **26**. № 6. P. 1521–1532.  
<https://doi.org/10.1080/00268977300102671>
13. Mayer J.E. // *J. Chem. Phys.* 1933. **1**. № 4. P. 270–279.  
<https://doi.org/10.1063/1.1749283>
14. Allen M., Tildesley D. *Computer simulations of liquids*. New York: Oxford University Press, 1987.
15. Smirnov M.V., Stepanov V.P. // *Electr. Acta*. 1982. **27**. № 11. P. 1551–1563.  
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(82\)80082-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)80082-0)
16. Nosé S. // *Prog. Theor. Phys. Supp.* 1991. **103**. P. 1–46.  
<https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1>
17. Refson K. // *Comp. Phys. Commun.* 2000. № 3. P. 310–329.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(99\)00496-8](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00496-8)
18. Bockris J.O.M., Richards N.E. // *Proc. Roy. Soc. A*. 1957. **241**. № 1224. P. 44–66.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0112>