

МОЛЕКУЛЯРНО ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОГО РАСПЛАВА CuCl-CuCl_2

А.А. Расковалов*, П.Ю. Шевелин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: other@el.ru

Существуют расплавы, обладающие смешанной ионной и электронной проводимостью [1-3]. Такие системы были названы «ионно-электронными жидкостями» [4]. Применение ионно-электронных расплавов в качестве электроактивных электродных материалов химических источников тока позволяет существенно улучшить мощностные характеристики последних, поскольку весь объём расплава может быть зоной электрохимической реакции. Одним из примеров подобных катодных расплавов может служить система CuCl-CuCl_2 . Наличие смешанной ионно-электронной проводимости в расплавленных солевых смесях, содержащих Cu^+ и Cu^{2+} , показано в ряде исследований [5-7]. С научной точки зрения, изучение жидкостей, содержащих разновалентные катионы переходных металлов, необходимо для понимания механизма электронного переноса в системах, не обладающих дальним порядком. Данная работа посвящена численному моделированию системы CuCl-CuCl_2 методом молекулярной динамики (МД).

В исследуемой нами системе возможен перенос электрона между ионами Cu^+ и Cu^{2+} , что и обеспечивает высокую электронную проводимость подобных расплавов [6]. К сожалению, классический метод МД не позволяет моделировать подобные процессы, поскольку рассматривает систему взаимодействующих частиц как чисто механическую, интегрируя уравнения движения Ньютона. Рассмотрение электронного переноса, как и других квантовых эффектов в данном приближении невозможно. Кар и Паринелло [8] разработали метод, позволяющий включить электронное взаимодействие в систему, с помощью решения уравнений неэмпирической квантовой механики. К сожалению, данный метод является чрезвычайно ресурсоёмким, так как даже единичный расчёт многоэлектронной системы квантовыми методами требует большого количества машинного времени. Для набора достаточной статистики методом МД необходимо повторять такие вычисления не менее десятков тысяч раз. Ранее нами было разработано новое расширение классического метода МД, позволяющее учесть перенос электронов между частицами системы, без привлечения трудоёмких квантово-химических вычислений. Расширение основано на принципе Фрэнка-Кондона [9, 10], согласно которому при безызлучательном переносе электронов энергии исходного и конечного состояния должны совпадать. Детальное описание алгоритма и его обоснование изложены в работе [11].

Численный эксперимент методом молекулярной динамики был выполнен в двух реализациях. Во-первых, была использована классическая молекулярная динамика с помощью компьютерной программы DL_POLY 2.18 [12]. Расчеты

велись в парном приближении с короткодействующими и Кулоновскими парными потенциалами. Для учета Кулоновского взаимодействия была использована схема Эвальда. Расчеты проводили в каноническом (NVT) и изобарно-изотермическом ансамблях (NPT). В качестве термостата использовали термостат Нозе-Гувера. В ходе данных вычислений были получены радиальные функции распределения и коэффициенты диффузии ионов, которые были сопоставлены с экспериментальными данными [13]. Мольные объёмы, полученные в ходе NPT моделирования, соотнесены с экспериментальными данными по определению плотности исследуемых расплавов методом максимального давления в пузырьке газа.

Вторая часть численных экспериментов была осуществлена с помощью расширенного метода и реализована на разработанном программном обеспечении. Предложенный метод позволил оценить величину электронной проводимости, которая полагалась пропорциональной числу электронных прыжков через единицу поверхности в единицу времени. Результаты численных экспериментов сопоставлены с измеренными величинами чисел переноса по электронам [7].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60095 мол_а_дк. При проведении работ был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН.

Список литературы

1. *Anfinogenov A.I., Martem'yanova Z.S.* // J. Mining & Metallurgy. 2003. V. 39. P. 295–301.
2. *Anfinogenov A.I., Chebykin V.V., Chernov Ya.B.* // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. P. 968–976.
3. *Danek V., Licko T., Panek Z.* // Chem. Papers. 1986. V. 40(2). P. 215–223.
4. *Bredig M.A.* Molten Salt Chemistry, New York: Interscience, 1964.
5. *Elshin A.N., Shevelin P.Yu., Molchanova N.G., Batalov N.N., Red'kin A.A.* // Russ. J. Electrochem. 1997. V. 33. P. 1299–1305.
6. *Shevelin P.Yu., Molchanova N.G., Yolshin A.N., Batalov N.N.* // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. P. 1385–1394.
7. *Shevelin P.Y., Raskovalov A.A., Molchanova N.G.* // Ionics. 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-017-2120-z>
8. *Car R., Parrinello M.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2471–2474.
9. *Franck J., Dymond E.G.* // Trans. Faraday Soc. 1926. V. 21. P. 536–542.
10. *Condon E.* // Phys. Rev. 1926. V. 27. P. 640.
11. *Raskovalov A.A.* // J. Comp. Chem. 2017. V. 38. P. 926–932.
12. *Smith W., Forester T.* The DL_POLY Project. TCS Division, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, England.
13. *Елишин А.Н., Будимиров М.А., Захаров В.В., Баталов Н.Н.* // Расплавы. 1989. № 3. С. 120–123.