

熔融 LiF、KCl 和互易系 LiF-KCl 的分子动力学模拟计算

陈念贻 徐 桦 邵 俊^{*}

(中国科学院上海冶金研究所)

(上海科学技术大学化学系)

我们用分子动力学方法模拟了 1200K 的 LiF、KCl 和 LiF-KCl 熔盐系的结构和性质, 包括热力学性质、结构动力学性质和输运性质, 并对其瞬态图象进行了分析。

计算中取 Fumi-Tosi 势为离子间有效对势^[1], 所用程序 MDIONS 由中科院理论物理研究所的 CPC 库提供^[2]。模拟系统采用立方元胞, 内含 216 个离子, 正负离子各半。互易系 LiF-KCl 中, 每种离子均为 54 个。元胞边长由实验密度值算出。模拟中采用了周期性边界条件, 每时间步 Δt 取 $1 \sim 5 \times 10^{-15}$ s。当模拟系统接近零压条件, 且温度、压力、动能、势能和总能等热力学量的均方根涨落都很小时, 就认为体系已趋近平衡态。

图 1 是各模拟系统偏径向分布函数图。可以看到, 各偏径向分布函数的主峰位置和高度在纯熔盐和互易系中是不相同的。互易系中 Li^+-F^- 偏径向分布函数的主峰增高, 而峰位左移; 互易系中 K^+-Cl^- 偏径向分布函数的主峰高度降低, 峰位右移; 互易系中 Li^+-Li^+ 和 F^--F^- 的主峰高度也比纯熔融 LiF 中的高。这表明, 互易系中 Li^+ 、 F^- 形成比纯 LiF 熔盐中更紧密的 $(\text{Li}^+)_m(\text{F}^-)_n$ 集团, 而 K^+ 、 Cl^- 的分布则较纯 KCl 熔盐中的混乱松散。

计算表明, 互易系中的 Li^+ 、 F^- 离子的扩散系数在纯熔盐中约为 $4 \sim 5 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, 在互易系中 Li^+ 约为 2.0×10^{-8} , F^- 离子为 $1.1 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 。这个结果与上述图象是一致的。

图 2 是熔融 LiF 某一瞬态图象的剖面图。对各模拟系统平衡后瞬态图象的分析发现, 在熔盐中存在空洞。计算表明, 各模拟系统都存在能容纳组分中最大离子的空洞。空洞的环境与组分的离子半径密切相关。空洞的湮灭方式主要为较小的离子逼近或进入空洞。空洞的典型寿命与系统的特征弛豫时间相近。

全部计算结果和分析将另文发表。

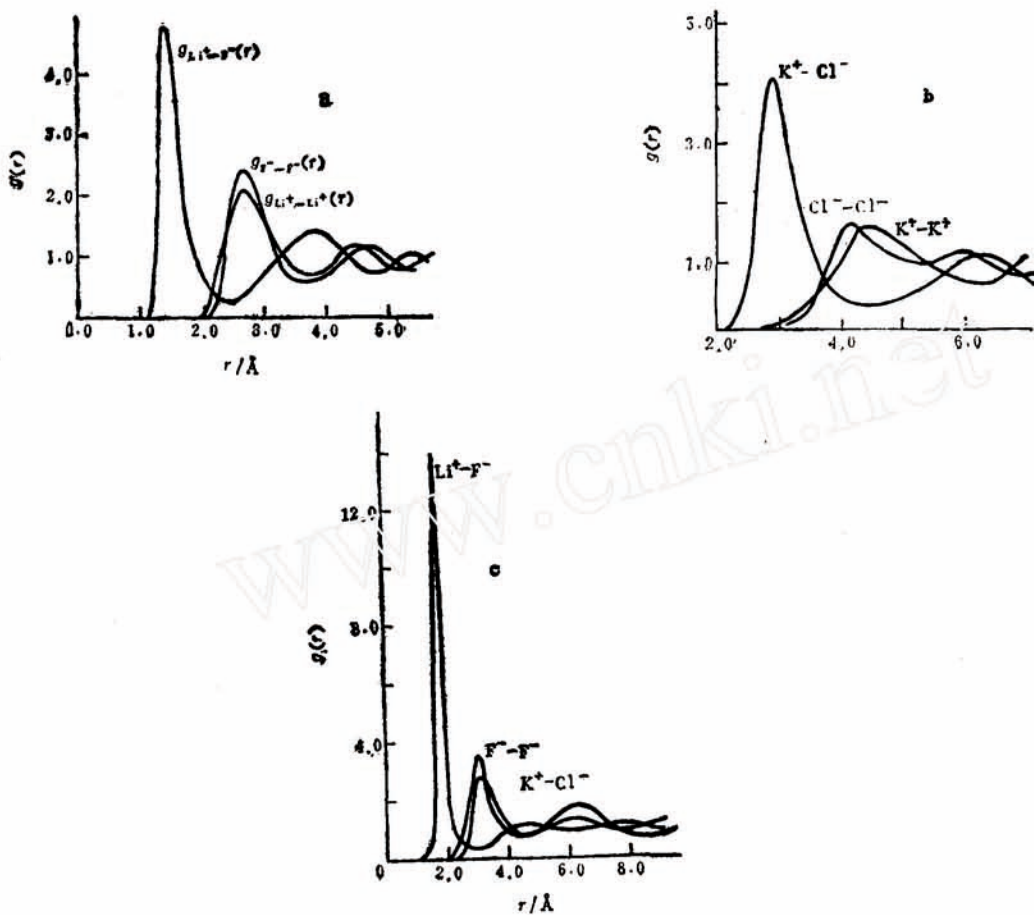


图1 各模拟体系的径向分布函数
 Fig.1 The radial distribution curve
 a, LiF, b, KCl, c, LiF-KCl

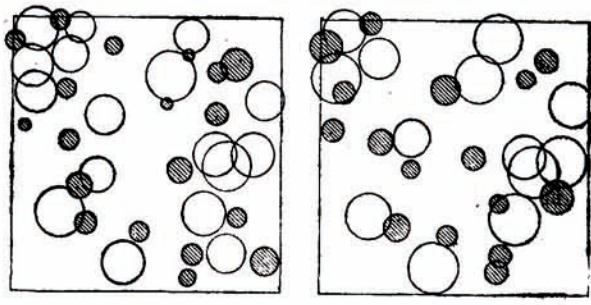


图2 熔融 LiF 瞬态图象之剖面图(相距 0.6Å), 其中阴影者为 Li⁺ 离子
 Fig.2 Cross section of one of configuration of molten LiF (the distance between two figure is 0.6Å), shaded circle represents Li⁺ ions

参 考 文 献

[1] Tosi, M.P., Fumi, F.G., *J.Chem.Solids*, 1964, 25, 45.
 [2] Anastasion, N., Fincham, D., *J.Computer Phys.Communications*, 1982, 25, 155.

**COMPUTERIZED STIMULATION OF MOLTEN LiF,
KCl AND LiF-KCl SOLUTION BY MOLECULAR
DYNAMICS METHOD**

Chen Nianyi Xu Hua

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Shao Jun*

(Shanghai University of Science and Technology)

ABSTRACT

The structure of molten LiF, KCl and LiF-KCl solution have been simulated by molecular dynamics method. The thermodynamic, structural and dynamic properties, such as the internal energy, temperature and pressure, the radial distribution function and structure factor, the mean square displacements, have been calculated.

The structure have been studied with the following main results, 1, the partial radial distribution curve of $\text{Li}^+\text{-F}^-$ ion pairs in LiF-KCl mixture exhibits a high first peak, whereas the first peak of the partial radial distribution function of $\text{K}^+\text{-Cl}^-$ pairs in LiF-KCl mixture is lower than that of pure KCl melt. 2, there exists hole in molten salt, the size and the environment of the hole, the disintegration scheme and the mean lifetime of the hole are related to the radii of the ions.