
УДК 544.344.015.32;544.272

РАСЧЕТ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ БИНАРНОЙ СОЛЕВОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ ДВУХФАЗНОГО МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. А. С. Татаринов^{а, *}, М. А. Кобелев^а, Д. О. Закирьянов^а, Н. К. Ткачёв^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: tolja170497@gmail.com

Поступила в редакцию 24.12.2020 г.

После доработки 23.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Предложена методика двухфазного молекулярно-динамического моделирования для бинарных солевых смесей. На примере фазовой диаграммы KF–KCl показано: нагревание двухфазной ячейки жидкость–кристалл со скоростью 2 К/нс позволяет наблюдать изменение концентрации расплава и уменьшение объема кристаллической фазы; и при дальнейшем повышении температуры, увидеть излом мольного объема на линии ликвидус. Скорость нагрева в 2 К/нс оказывается достаточной для количественного описания диаграммы плавкости. Важно, что методика расчета фазовой диаграммы опирается на модельные парные потенциалы Борн-Майеровского типа, параметры которых могут быть найдены с помощью методов квантовой химии.

Ключевые слова: диаграммы плавкости, галогениды щелочных металлов, молекулярная динамика, парный потенциал Борна–Майера

DOI: 10.31857/S0235010621030129

ВВЕДЕНИЕ

Развитие теоретических подходов к описанию фазовых равновесий в многокомпонентных системах является актуальной задачей в силу того, что далеко не всегда имеются экспериментальные данные или они доступны только в ограниченной области концентраций и температур [1, 2]. В последние десятилетия широкое распространение получили программы на основе пакета CALPHAD, опирающиеся на термодинамические базы данных по ионным системам. Однако, достоверность данного эмпирического метода напрямую зависит от количества и качества имеющихся в базе экспериментальных данных, а также от частоты неконтролируемых отклонений от модели субрегулярного раствора, лежащего в основе вычислений [3]. Немаловажно, что такое термодинамическое моделирование фазовых равновесий основывается на неявном предположении о существовании решения уравнений, описывающих условия равновесия.

В последние годы, благодаря существенному прогрессу методов компьютерного моделирования, где моделируются статистические ансамбли, возникает значительный интерес к прямому наблюдению и расчету фазовых равновесий посредством молекулярной динамики. Важно, что для построения фазовых диаграмм такими методами необходимы только парные или более сложные, многочастичные потенциалы, характеризующие микроскопические силы взаимодействия между атомами [4]. Однако, даже для простых моделей, взаимодействия между частицами в которых описываются парными потенциалами типа Леннард-Джонса, твердые сферы, прямоугольная яма

[5–7], задача расчета фазовой диаграммы является весьма непростой. Это в полной мере касается и фазовых равновесий “жидкость–твердое”.

В методологическом отношении особенно интересны системы с кулоновским дальнедействием, для растворов и смесей которых, в общем случае не всегда удается свести задачу к субрегулярным растворам (или параметры модели неизбежно приобретают зависимость от плотности и концентрации) [8]. Если же говорить о полностью микроскопических подходах, то в этой области известны всего несколько работ [9, 10], где был проведен молекулярно-динамический расчет диаграмм плавкости для галогенидных смесей. Однако, свободная энергия в твердом состоянии рассчитывалась при этом отдельно, с использованием методов *ab initio*. Отдавая должное указанным работам, отметим, что в данном случае прямого моделирования равновесий “жидкость–твердое” не проводилось, и сами термодинамические модели жидкости и твердого тела были разные.

Таким образом, в настоящее время созрела необходимость в разработке прямых методов моделирования для расчета фазовых диаграмм плавкости в сложных по составу смесях галогенидов различных металлов, в которых скачкообразные изменения, например, объема или плотности свидетельствуют о границе сосуществования одно-, двух- или многофазных областей. При этом, особую роль, с нашей точки зрения, должны сыграть методы прямого наблюдения за процессами плавления или кристаллизации, при использовании единообразной модели взаимодействий между ионами и для твердой, и для жидкой фазы. Тогда сама точка фазового перехода определяется нюансами короткодействующего отталкивания и дальнедействия, как обычно, и ставится задача в статистической теории.

Ранее нами было показано, что, нагревая полностью кристаллический образец, можно рассчитать линию фазовых равновесий “твердое тело–жидкость” для бинарной смеси LiCl–KCl [11]. Однако, в области умеренных концентраций и особенно эвтектического состава точность такого моделирования невелика при типичных скоростях нагрева. Отметим, что в этом случае получается описать основные особенности линии ликвидуса, а именно, смещение эвтектической точки в сторону компонента с меньшей температурой плавления. Для дальнейшего улучшения количественного согласия предлагаемой методики расчета линий фазовых равновесий “твердое тело–расплав” с экспериментальными данными можно предложить следующие шаги. Первое, значительно увеличить размеры молекулярно-динамических ячеек. При этом среднеквадратичное отклонение энергии от среднего значения уменьшилось быкратно, так как среднеквадратичные флуктуации пропорциональны корню квадратному из числа частиц. Второе, уменьшить скорость изменения температуры для более точной идентификации возникающих равновесий.

В качестве объекта исследования, в данной работе выбрана бинарная смесь KF–KCl , фазовая диаграмма которой хорошо изучена и относится к простому эвтектическому типу [12]. В последние годы большой практический интерес вызывает расплавленная смесь KF–KCl эвтектического состава в качестве реакционной среды для получения кремния [13] и титана [14]. В связи с этим актуализировались работы по изучению диаграмм плавкости и физико-химических свойств многокомпонентных смесей в которых, в качестве основы выступает бинарный расплав KF–KCl . К таким работам относится экспериментальное исследование фазовой диаграммы тройной смеси KF–KCl–KI методом кривых охлаждения [15], измерения электрической проводимости методом импедансной спектроскопии в смеси $\text{KF–KCl–K}_2\text{SiF}_6$ [16] при добавлении 4 мол. % SiO_2 и ряд других работ данной группы исследователей.

Целью данной работы является разработка улучшенной методики построения фазовой диаграммы посредством моделирования двухфазной ячейки “жидкость–твердое”, в которой гомогенная фаза жидкого раствора моделируется предварительно, и

Таблица 1. Параметры парного потенциала (1) полученные методом *ab initio* в сравнении с параметрами Фуми–Тоси (ФТ) [22] для солей KF и KCl

	K–K		K–F		F–F	
	A , эВ	ρ , Å	A , эВ	ρ , Å	A , эВ	ρ , Å
<i>ab initio</i>	6546	0.26151	3295	0.25948	1062	0.27645
ФТ (KF)	1516	0.338	524	0.338	169	0.338
	K–Cl		K–Cl		Cl–Cl	
	A , эВ	ρ , Å	A , эВ	ρ , Å	A , эВ	ρ , Å
<i>ab initio</i>	6546	0.26151	3533	0.3091	1380	0.33897
ФТ (KCl)	1556	0.337	1788	0.337	1925	0.337

затем приводится в контакт с твердым кристаллом. Для иллюстрации и проверки точности метода выбрана система эвтектического типа KF–KCl.

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МОДЕЛЬ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

На данном этапе разработки проблемы описания температур фазовых равновесий в ионных системах, мы ограничимся моделью парных межйонных взаимодействий Борна–Майера. Функция потенциальной энергии в зависимости от расстояния в этом случае $U_{ij}(r)$ содержит лишь два слагаемых:

$$U_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon \cdot r} + A \cdot \exp\left[-\frac{r}{\rho}\right], \quad (1)$$

где Z_i – валентность иона, находящегося на расстоянии r от второй частицы, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды (равная 1 при дальнейших вычислениях), e – величина элементарного заряда. Параметры отталкивательной части парного потенциала (1) A и ρ для всех пар, за исключением F–Cl, были рассчитаны ранее [17] в рамках теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка (МП2). В рамках настоящей работы, недостающие параметры для пары F–Cl были рассчитаны по такой же методике. И использованные параметры парных потенциалов представлены в табл. 1. Там же приведены значения для параметров отталкивательной части потенциала Борна–Хаггинса–Майера в приближении Фуми–Тоси (ФТ), которые можно записать в виде уравнения (1). При этом параметр A зависит от суммы радиусов ионов: $A^{\text{ФТ}} = a_{ij} b \cdot \exp[(\sigma_i + \sigma_j)/\rho]$, где b – постоянная для всех солей, равная 0.21 эВ, σ_i – радиус иона i , $a_{ij} = 1 + Z_i/n_i + Z_j/n_j$ показатель Поллинга, n_i – число электронов на внешней оболочке. Сравнительный анализ параметров отталкивательной части потенциала (1), приведенных в табл. 1, показывает, что для фторида калия параметры A , рассчитанные методом *ab initio*, значительно больше параметров, полученных в работе [18] при использовании данных по сжимаемости ионных кристаллов.

В то же время для хлорида калия, обсуждаемые параметры имеют значения в пределах одного порядка. В случае фторидов лития, натрия и калия, параметры отталкивания Фуми–Тоси [19, 20] могут приводить к нефизическим наблюдениям при моделировании расплава. А именно, недостаточная величина отталкивательной части приводит к “слипанию” разноименных ионов в процессе моделирования и невозможности дальнейших вычислений. В работе [21] был проведен расчет характеристик плавления

галогенидов щелочных металлов при использовании парных потенциалов Фуми–Тоси. Для фторидов натрия и калия наблюдались существенные расхождения, рассчитанных и экспериментальных температур плавления в сторону их уменьшения: для KF различие составляло 270 градусов, для NaF – более 650 градусов. В то же время, расчет характеристик плавления с помощью параметров, определяемых по методу *ab initio* показал [17], что для фторида калия разность между расчетной и экспериментальной величиной температуры плавления составляет 40 градусов.

По нашему мнению, для теоретических задач больше подходит квантово-химическое вычисление параметров, которые устраняют указанные расхождения. Нами показано ранее при расчетах температур плавления индивидуальных галогенидов лития, натрия и калия [17], что результаты молекулярно-динамического вычисления температуры плавления ближе всего к экспериментальным данным. Это позволяет ожидать и достаточной точности оценки температур ликвидуса для многокомпонентных систем.

МЕТОДИКА ДВУХФАЗНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Чтобы минимизировать эффект переоценки температуры ликвидуса, с которым мы столкнулись в [11], были предложены следующие методологические улучшения двухфазного способа моделирования. Было найдено, что на начальном этапе моделирования лучше стартовать с двухфазной ячейки “расплав–кристалл”. При этом возможны два варианта формирования исходной двухфазной ячейки. В первом случае (метод 1) расплав представляет собой гомогенный раствор компонентов примерно эквимольного состава. Твердая фаза состоит из кристаллов одного компонента, например,

$$\text{расплав} \xrightarrow{N_1} (\text{KF} + \text{KCl}) + \text{кристалл} \xrightarrow{N_2} \text{KCl},$$
 где N_i – число ионов в i фазе. Изменяя число частиц твердой фазы N_2 , при фиксированной жидкофазной части ячейки ($N_1 = \text{const}$), можно получить образец с требуемой концентрацией. Во втором случае (метод 2) расплав и твердая фаза состоят из различных чистых компонентов бинарной смеси (рис. 1), например, $\text{расплав} \xrightarrow{N_1} \text{KF} + \text{кристалл} \xrightarrow{N_2} \text{KCl}$. Температура ликвидуса определяется по скачку объема моделируемой ячейки, и подтверждается анализом ее мгновенных конфигураций.

Все ячейки представляют собой прямоугольный параллелепипед, содержащий от 5856 до 13664 ионов в зависимости от концентрации компонентов смеси. На ячейки налагаются периодические граничные условия. Кулоновское взаимодействие рассчитывается по методу Эвальда. Параметр обрезания межионного взаимодействия выбирается как половина длины наименьшего ребра МД-ячейки. Геометрические размеры моделируемых ячеек составляют $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA} \times L_z$, где параметр решетки вдоль координаты z принимает значения $L_z = 85\text{--}220 \text{ \AA}$, в зависимости от концентрации компонентов бинарной смеси. Нагревание образца состоит из последовательных этапов: моделирование *NPT* – ансамбля при постоянном внешнем давлении равном 1 бар и начальной температуре, равной экспериментальной эвтектической температуре $T_0 = 880 \text{ K}$. В том случае, когда образец полностью плавился при температуре T_0 , а это наблюдалось для бинарных смесей при концентрациях фторида калия $x(\text{KF}) = 0.3\text{--}0.4$ мольных долей, начальную температуру понижали на 100 градусов. На следующем этапе моделируется *NPT* – ансамбль с температурой T_1 увеличенной на 20 градусов при аналогичных значениях временных параметров и так, вплоть до полного плавления ячейки. Максимальная температура нагрева соответствовала температуре, при которой происходило полное плавление моделируемой ячейки.

Временной шаг моделирования для всех смесей выбирался равным $\Delta t = 0.001 \text{ пс}$, а общее время моделирования при каждой температуре составляло 10 нс. Значение скорости 2 К/нс было подобрано в результате серии предварительных, молекулярно-

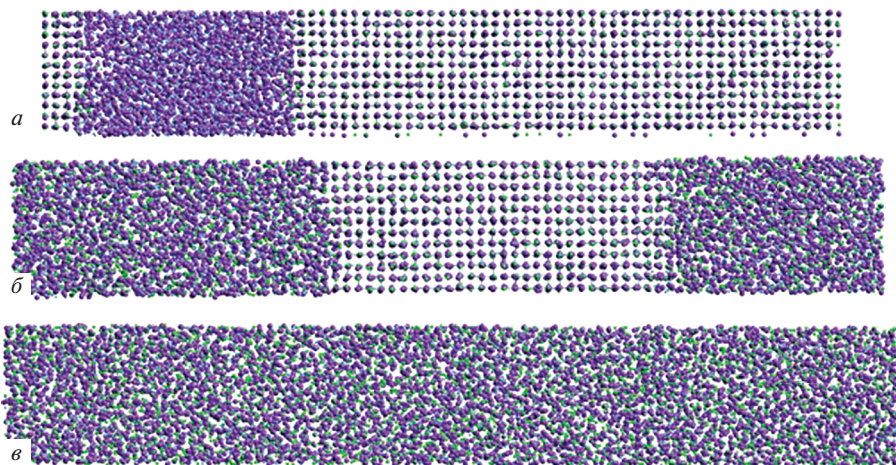


Рис. 1. Мгновенные конфигурации ячеек: *а)* стартовая конфигурация: сосуществование кристалла одного компонента и расплава другого компонента, *б)* постепенное плавление кристалла в процессе нагрева, *в)* полный переход системы в расплав.

динамических моделирований со скоростями нагрева 10, 5, 2 К/нс и, было показано, что значение скорости 2 К/нс оказалось удачным и, с точки зрения, времени моделирования, которое даже в этом случае составляло 150–200 ч. Контроль температуры и давления задается с помощью термостата и баростата Нозе–Гувера [23]. Параметр релаксации температуры равен 0.1 пс, аналогичный параметр для давления – 0.5 пс. Все расчеты проведены в пакете LAMMPS с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютера “Уран” СКЦ ИММ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет температур ликвидуса с помощью двух способов формирования исходных двухфазных ячеек показал, что результаты моделирования различаются на 10–20 градусов и находятся в пределах оцениваемой погрешности метода, которая составляет $\Delta T = \pm 30$ К. Такой результат вполне объясним, учитывая, что наблюдаемый процесс плавления происходит по границе двух сосуществующих фаз “твердое тело–расплав”. Для сравнения, было проведено моделирование плавления полностью кристаллической исходной ячейки, содержащей $x(\text{KF}) = 0.4$ мольных долей. В результате для указанной концентрации расчетная температура ликвидуса составила $T_{\text{ликвидус}} = 940$ К, что на 130 градусов выше результата, полученного с помощью двухфазной методики.

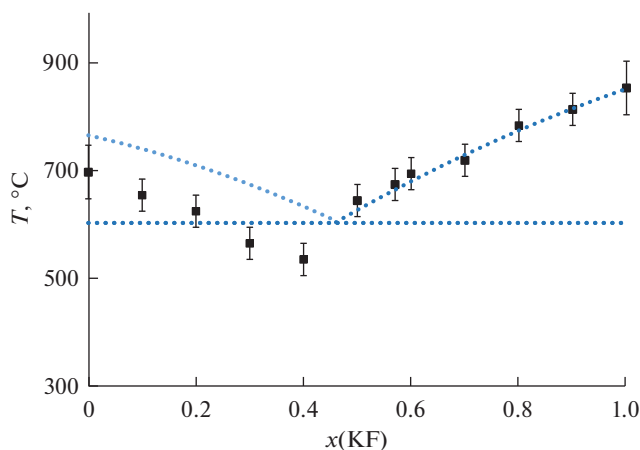
Было изучено влияние скорости нагрева на величину температуры ликвидуса. В табл. 2 приведены результаты моделирования по двухфазной методике при различных скоростях нагрева ячеек. Как видно из данных табл. 2, этот параметр оказывает существенное влияние на результаты моделирования. А именно, снижение темпа нагрева ячеек с 5 до 2 К/нс приводит к уменьшению рассчитанных температур ликвидуса в среднем на 55 градусов. Полагаем, что необходимый баланс между временем моделирования и получаемыми величинами температур ликвидуса соблюдается при значении скорости нагрева в 2 К/нс. Поэтому, приводимые далее результаты моделирования плавления двухфазных ячеек бинарной смеси KF–KCl, получены для этой скорости нагрева.

Таблица 2. Рассчитанные температуры ликвидуса в зависимости от концентрации ($x(\text{KF})$ – мольная доля фторида калия) бинарной смеси $\text{KF}–\text{KCl}$ при разной скорости нагрева

$x(\text{KF})$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	0.8	0.9
$T_{\text{ликв}}, ^\circ\text{C}; 2 \text{ К/нс}$	657	627	567	537	697	722	787	817
$T_{\text{ликв}}, ^\circ\text{C}; 5 \text{ К/нс}$	687	660	633	612	770	797	827	875

На рис. 2 представлены результаты расчета температур ликвидуса для бинарной смеси $\text{KF}–\text{KCl}$ в сопоставлении с экспериментальными данными. Результаты моделирования для исходных ячеек, созданных по схеме $\frac{N_1}{\text{расплав}}(\text{KF} + \text{KCl}) + \frac{N_2}{\text{кристалл}}\text{KCl}$ приведены с помощью черных квадратных маркеров (■). Погрешность метода определения температуры ликвидуса оцениваемая в $\Delta T = \pm 30 \text{ К}$, отмечена на рис. 2 через соответствующие метки погрешностей. Общее наблюдение из рис. 2 состоит в том, что с помощью предлагаемой методики удастся с достаточной точностью воспроизвести основные ключевые особенности фазовой диаграммы эвтектического типа. А именно, понижение температуры плавления с уменьшением концентрации одного из компонентов, выпуклость кривой ликвидуса в области умеренных концентраций и смещение эвтектической точки в сторону компонента с меньшей температурой плавления.

Открытым остается вопрос о расчете линии солидуса в рамках предлагаемой методологии. Так как моделированию начинается уже с двухфазной ячейки, это исключает изучение эвтектического равновесия с помощью нагревания. Определенные сложности возникают при моделировании исходных ячеек с понижением температуры. Как показали предварительные данные по охлаждению жидкофазных ячеек, состоящих из двух компонентов, кристаллизация наблюдается только в области концентраций близких к чистому соединению. Более того, получаемые температуры затвердевания существенно, на сотни градусов, ниже экспериментальных значений температуры солидуса. А в области концентраций $x(\text{KF}) = 0.3–0.7$ происходит стеклование ячеек, даже при скоростях охлаждения порядка 1 К/нс , что делает процесс моделирования чрезвычайно длительным.

**Рис. 2.** (■) Рассчитанные температуры ликвидуса методом двухфазного моделирования в сопоставлении с экспериментальными данными (пунктирная линия).

Переходя к количественному сопоставлению рассчитанной линии ликвидуса (■) и экспериментальных данных, отметим хорошее согласие на ветви, описывающей равновесие “расплав–KF_{ТВ}” (рис. 2). Результаты, полученные по этой же методике для второй ветви ликвидуса, а именно “расплав–KCl_{ТВ}”, демонстрируют заниженные по сравнению с экспериментом значения температур ликвидуса. В предыдущей работе [11], где изучалась линия ликвидуса для бинарной смеси LiCl–KCl, также наблюдалось несколько худшее согласие рассчитанных значений температур ликвидуса по сравнению с экспериментом на ветви фазовых равновесий “расплав–KCl_{ТВ}”. Можно предположить, что учет эффектов поляризации при описании парного взаимодействия, окажет определенное влияние на результаты моделирования, так как поляризуемость ионных пар увеличивается в ряду KF < LiCl < KCl. Рассмотрение этих эффектов выходит за рамки данной работы, но является перспективной задачей для дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

В заключении подчеркнем, что предлагаемая методика расчета линий фазовых равновесий “жидкость–твердое тело” не требует анализа термодинамических функций и опирается на прямое наблюдение эволюции двухфазной ячейки с температурой. При этом такой подход оказался достаточно продуктивным и является полностью неэмпирическим, что позволяет использовать его для изучения фазовых равновесий в ионных смесях, для которых отсутствуют необходимые термодинамические данные.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер гранта 18-03-00606).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jayaraman S., Thompson A.P., von Lilienfeld O.A. // *Phys. Rev. E*. 2011. **84**. 030201. <https://doi.org/10.1103/physreve.84.030201>
2. Peng Q., Ding J., Wei X., Jiang G. // *Thermochimica Acta*. 2017. **654**. P. 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.04.015>
3. Jung I.H., van Ende M.A. // *Metal Mater Trans B*. 2020. **51B**. P. 1851–1874. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01908-7>
4. Dorrell J., Partay L.B. // *J. Phys. Chem. B*. 2020. **124**. P. 6015–6023. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03882>
5. Miller M.A. // *J. Chem. Phys.* 2004. **121**. P. 535–545. <https://doi.org/10.1063/1.1758693>
6. Lamm M.H., Hall C.K. // *AIChE*. 2001. **47**. № 7. P. 1664–1675. <https://doi.org/10.1002/aic.690470718>
7. Рыжов В.Н., Тареева Е.Е., Фомин Ю.Д., Циук Е.Н. // *УФН*. 2020. **190**. С. 449–473. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038417>
8. Margheritis C., Flor G., Sinistri C.Z. // *Z. Naturforsch.* 1973. **28a**. P. 1329–1334. <https://doi.org/10.1515/zna-1973-0813>
9. Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // *J. Chem. Phys.* 2009. **120**. 134716. <https://doi.org/10.1063/1.3097550>
10. Seo W.G., Matsuura H., Tsukihashi F. Calculation of phase diagrams for the FeCl₂, PbCl₂, and FeCl₂ binary systems by using molecular dynamics simulations // *Metall. Mater. Trans. B*. 2006. **37**. P. 239–251.
11. Kobelev M.A., Tatarinov A.S., Zakiryanov D.O., Tkachev N.K. // *Phase Transitions*. 2020. **93**. P. 504–508. <https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1758318>
12. Wang K., Robelin C., Jin L., Zeng X., Chartrand P. // *J. Mol. Liquids*. 2019. **292**. P. 111384. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111384>
13. Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // *J. Electr. Soc.* 2015. **162**. P. 444–448. <https://doi.org/10.1149/2.0441509jes>
14. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. // *Electrochemistry*. 2018. **86**. P. 99–103. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.17-00082>

15. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. // *Russ. Metal.* 2019. № 8. P. 830–834.
<https://doi.org/10.1134/s0036029519080081>
16. Apisarov A.A., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Chemezov O.V., Isakov A.V. // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. **56**. P. 4733–4735.
<https://doi.org/10.1021/je200717n>
17. Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // *Fluid Phase Equil.* 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
18. Fumi F.G., Tosi M.P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides – I. The Huggins-Mayer and Pauling forms // *J. Phys. Chem. Solids.* 1964. № 25. P. 31–43.
19. Belonoshko A.B., Ahuja R., Johansson B. // *Phys. Rev. B.* 2000. **61**. P. 11928–11935.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11928>
20. Ribeiro M.C.C. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. **107**. P. 4392–4402.
<https://doi.org/10.1021/jp027261a>
21. Aragonés J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. // *J. Chem. Phys.* 2012. **137**. P. 104507.
<https://doi.org/10.1063/1.4745205>
22. Sangster M.J.L., Dixon M. // *Adv. Phys.* 1976. **25**. P. 247–342.
<https://doi.org/10.1080/00018737600101392>
23. Nosé S. // *Prog Theor Phys Supp.* 1991. **103**. P. 1–46.
<https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1>

CALCULATION OF PHASE DIAGRAM OF THE BINARY SALT MIXTURE BY TWO-PHASE METHOD OF MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

A. S. Tatarinov¹, M. A. Kobelev¹, D. O. Zakiryanov¹, N. K. Tkachev¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

A two-phase method of molecular dynamics (MD) for binary salt mixtures is proposed. The example of the KF–KCl phase diagram shows: heating of a two-phase liquid-crystal MD cell at the velocity of 2 K/ns makes it possible to observe a change in the concentration of the melt and a decrease in the volume of the crystalline phase; and with a further increase in temperature, one can see a break in the molar volume on the liquidus curve. A velocity of heating at 2 K/ns turns out to be sufficient for a quantitative description of the phase diagram. It is important that the method for calculating the phase diagram is based on model pair potentials of the Born-Mayer type, the parameters of which can be calculated using the methods of quantum chemistry.

Keywords: phase diagrams, alkali halides, molecular dynamics, Born–Mayer pair potential

REFERENCES

1. Jayaraman S., Thompson A.P., von Lilienfeld O.A. // *Phys. Rev. E.* 2011. **84**. 030201.
<https://doi.org/10.1103/physreve.84.030201>
2. Peng Q., Ding J., Wei X., Jiang G. // *Thermochimica Acta.* 2017. **654**. P. 28–34.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.04.015>
3. Jung I.H., van Ende M.A. // *Metal Mater Trans B.* 2020. **51B**. P. 1851–1874.
<https://doi.org/10.1007/s11663-020-01908-7>
4. Dorrell J., Partay L.B. // *J. Phys. Chem. B.* 2020. **124**. P. 6015–6023.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03882>
5. Miller M.A. // *J. Chem. Phys.* 2004. **121**. P. 535–545.
<https://doi.org/10.1063/1.1758693>
6. Lamm M.H., Hall C.K. // *AIChE.* 2001. **47**. № 7. P. 1664–1675.
<https://doi.org/10.1002/aic.690470718>
7. Ryzhov V.N., Tareeva E.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N. // *UFN.* 2020. **190**. P. 449–473. [In Russian].
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038417>
8. Margheritis C., Flor G., Sinistri C.Z. // *Z. Naturforsch.* 1973. **28a**. P. 1329–1334.
<https://doi.org/10.1515/zna-1973-0813>
9. Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // *J. Chem. Phys.* 2009. **120**. 134716.
<https://doi.org/10.1063/1.3097550>

10. Seo W.G., Matsuura H., Tsukihashi F. Calculation of phase diagrams for the FeCl_2 , PbCl_2 , and FeCl_2 binary systems by using molecular dynamics simulations // *Metall. Mater. Trans. B*. 2006. **37**. P. 239–251.
11. Kobelev M.A., Tatarinov A.S., Zakiryanov D.O., Tkachev N.K. // *Phase Transitions*. 2020. **93**. P. 504–508.
<https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1758318>
12. Wang K., Robelin C., Jin L., Zeng X., Chartrand P. // *J. Mol. Liquids*. 2019. 292. P. 111384.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111384>
13. Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // *J. Electr. Soc.* 2015. **162**. P. 444–448.
<https://doi.org/10.1149/2.0441509jes>
14. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. // *Electrochemistry*. 2018. **86**. P. 99–103.
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.17-00082>
15. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. // *Russ. Metal*. 2019. № 8. P. 830–834.
<https://doi.org/10.1134/s0036029519080081>
16. Apisarov A.A., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Chemezov O.V., Isakov A.V. // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. **56**. P. 4733–4735.
<https://doi.org/10.1021/jc200717n>
17. Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // *Fluid Phase Equil.* 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
18. Fumi F.G., Tosi M.P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides – I. The Huggins-Mayer and Pauling forms // *J. Phys. Chem. Solids*. 1964. № 25. P. 31–43.
19. Belonoshko A.B., Ahuja R., Johansson B. // *Phys. Rev. B*. 2000. **61**. P. 11928–11935.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11928>
20. Ribeiro M.C.C. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. **107**. P. 4392–4402.
<https://doi.org/10.1021/jp027261a>
21. Aragonés J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. // *J. Chem. Phys.* 2012. **137**. P. 104507.
<https://doi.org/10.1063/1.4745205>
22. Sangster M.J.L., Dixon M. // *Adv. Phys.* 1976. **25**. P. 247–342.
<https://doi.org/10.1080/00018737600101392>
23. Nosé S. // *Prog Theor Phys Supp.* 1991. **103**. P. 1–46.
<https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1>