

УДК 544.272

**ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА РАСПЛАВА ФТОРИДА ЛИТИЯ.
I. РАСЧЕТ ТРЕХЧАСТИЧНЫХ И РАДИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
МЕТОДАМИ *ab initio* И КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

© 2022 г. Д. О. Закирьянов^a, М. А. Кобелев^{a, *}, Н. К. Ткачев^a

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.

После доработки 08.04.2022 г.

Принята к публикации 16.04.2022 г.

Проведен теоретический анализ ближнего и промежуточного порядка в расплаве фторида лития вблизи температуры плавления методами квантовой и классической молекулярной динамики. Квантовое моделирование в рамках теории функционала плотности учитывает многочастичные взаимодействия и не требует для этого сложной подгонки множества эмпирических параметров. В сравнительных целях осуществлены расчеты методом классической молекулярной динамики с потенциалами Букингема. Рассчитаны функции радиального распределения, а также угловые распределения вероятности для трехчастичных корреляций Li–F–Li в первой и второй координационных сферах аниона фтора. Найдены небольшие отклонения и дисперсия таких распределений вблизи кубических и гексагональных координаций от классической парной модели.

Ключевые слова: функции распределения, расплав фторида лития, молекулярная динамика, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0235010622040132

ВВЕДЕНИЕ

Фторид лития занимает особое место как для практики использования расплавленных солей, особенно в качестве одного из компонентов растворителя в ЖСР, так и для расширения фундаментальных представлений о строении и физико-химических свойствах этой солевой системы. В теории расплавленных солей не утихают дискуссии о строении расплавленных галогенидов [1, 2]. В работах школы М.В. Смирнова, например, много лет обсуждалась автокомплексная модель, в которой предполагалось образование комплексных заряженных анионов типа MX_n^{m-} даже в галогенидах щелочных металлов (ГЩМ) [3]. Статистико-термодинамическая модель химического равновесия по отношению к образованию таких комплексов была предложена Акдениз-Тоси [4]. Основной ее недостаток был устранен недавно в наших работах [5], а именно, был произведен учет сильных изменений объема в результате смещения химического равновесия. Было показано, что комплексы становятся абсолютно неустойчивыми, начиная с определенной температуры [6].

Иную линию исследований предлагает английская школа П. Маддена. Был поставлен вопрос, почему многие галогенидные соединения металлов (и их смеси), которые должны быть чисто “ионными”, проявляют явные “ковалентные” эффекты в своей локальной структуре конденсированной фазы и динамических свойствах [2, 7]. Как показано в расчетных работах Уилсона–Маддена, Маддена–Саланна, поляризац

ные вклады в межчастичное взаимодействие можно в известной степени трактовать как отклонения от чистой ионности и вести речь о многочастичных эффектах в структуре расплавленных солей таких как BeF_2 , ZnCl_2 , AlF_3 и других, содержащих многозарядные ионы. Вариации в изменении структуры ионной жидкости могут быть значительными. Например, AlCl_3 становится молекулярным, BeCl_2 – “полимером” с удлиненными цепями. Во многих системах, рассмотренных Мадденом и соавторами, сообщается об особом промежуточном порядке (IRO – *intermediate range order*) и трехмерных сетчатых структурах для стеклообразующих систем ZnCl_2 , BeF_2 и SiO_2 [8, 9].

Из-за таких эффектов взаимодействие одного иона с другим не может быть в общем случае выражено посредством парных потенциалов, например, типа Борна–Майера. В результате, Мадден и соавторы приходят к т.н. модели поляризуемого иона (*Polarizable Ion Model* – PIM) [10].

В принципе, эти межчастичные эффекты хорошо известны в теории электролитов [11, 12], однако очень сложны для учета в теории расплавленных солей вследствие своей многочастичной, или кооперативной природы (так как сами взаимодействия зависят от плотности расплава и других макроскопических параметров). В эпоху стремительного развития компьютерной техники стало возможным проводить моделирование строения и свойств расплавленных солей с учетом таких многочастичных эффектов во взаимодействии. Эта линия исследований и разрабатывается в работах Маддена и соавторов. Более того, были обнаружены свидетельства их проявлений даже и для галогенидов щелочных металлов, но вблизи заряженной поверхности [13].

Например, результаты квантового моделирования показали [14], что локальная структура ZnCl_2 состоит из тетраэдрического расположения ионов Cl вокруг каждого Zn. Это может быть описано и без включения эффектов поляризации, но эффекты поляризуемости аниона влияют на то, как эти тетраэдрические единицы связаны между собой. Простой парный потенциал типа Борна–Майера (БМ) предсказывает линейные мостики Zn–Cl–Zn, чтобы минимизировать кулоновское отталкивание катионов. Специфика проявления поляризационных взаимодействий заключается в стремлении изогнуть цепочку так, чтобы “угол связи” отличался от 180° и стал близок к 110° в этом случае. Другими словами, расстояние Zn–Zn сокращается, и это приводит к эффекту подобия с наблюдаемыми для ГЩМ парциальными радиальными функциями распределения (ПРФР) для поляризуемой модели и лучшему соответствию дифракционным экспериментам. Для более крупных катионов наиболее устойчивыми являются простые ионные структуры с анионом между катионами под 180° . При промежуточном размере сочленение становится изогнутым, в результате чего образуются угловые многогранники. Для очень маленьких катионов и поляризуемых анионов изгиб таков, что дает связанные по ребру многогранники, в которых индуцированные диполи на двух анионах экранируют катион-катионное отталкивание. Цена, заплаченная за изгибы угла M–X–M за счет энергии поляризации, – это проигрыш в кулоновской энергии. Конкретные последствия поляризационных эффектов зависят от тонкого баланса между кулоновским взаимодействием и эффектами исключенного объема, определяемыми соотношением размеров ионов и стехиометрией. Эффекты поляризации становятся более важными для более поляризуемых ионов, и когда радиус катиона значительно меньше, чем анионный.

Было найдено посредством квантово-химического расчета, что распределение электронной плотности вблизи фторид-аниона отличается значительной асферичностью [2]. Поэтому, в наиболее актуальных исследованиях группы Маддена реализуется довольно сложная схема расчета, на первом этапе которой проводится квантовый расчет силовых полей для ансамблей с различной конфигурацией ионов, в том числе и с кристаллическими, и с растянутыми – неравновесными. На втором этапе осуществляется подгонка параметров эффективного парного потенциала типа Борна–Майе-

ра–Хаггинса (БМХ) с поправками Танга–Тонье. В результате, для галогенида щелочного металла требуется подогнать в общем случае 24 параметра, описывающие парные взаимодействия катион-катион, анион-анион, катион-анион. Чаще всего задачу сводят далее к 12 параметрам, обнуляя поляризационные вклады для всех типов пар, кроме анион-анионной [15]. На третьем этапе проводится классическое молекулярное моделирование с исправленными параметрами потенциала парного взаимодействия. В наиболее актуальных работах Саланна и др. рассматривается еще более сложная схема посредством т.н. Aspherical Ion Model (AIM), в рамках которой и сама поляризуемость того или иного иона должна вычисляться всякий раз заново при изменении плотности, концентрации, давления и температуры [16].

В настоящем исследовании сделана попытка, во-первых, прямой оценки и описания трехчастичных функций распределения Li–F–Li посредством первопринципной молекулярной динамики (МД), минуя описанный этап расчета эффективных парных взаимодействий. При этом было целесообразно сосредоточиться именно на тройках типа катион-анион-катион, поскольку значение соответствующего угла должно зависеть от наличия и величины многочастичных взаимодействий. Во-вторых, проведено сопоставление радиальных функций распределения квантово-химических расчетов с результатами классической МД при использовании модельного парного потенциала типа БМХ. Такое сопоставление имеет важное методическое значение для задачи о выявлении роли многочастичных взаимодействий при формировании локальной структуры солевых расплавов.

Целесообразно было разделить изложение особенностей расчетных методик и результатов для функций распределения в прямом пространстве и обсуждение дифракционного аспекта о структуре расплавов, который тесно связан с парциальными структурными факторами (ПСФ). Эта линия исследований берет свое начало в работах 70-х гг. прошлого столетия [17]. Определенный прогресс в понимании дифрактограмм упругого рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов был достигнут в работах Абрамо и др. с позиций модели заряженных твердых сфер [18]. Из-за обилия иллюстративного материала и необходимости сопоставить полученные результаты для ПСФ еще и с этой аналитической моделью такое обсуждение будет представлено в нашей второй работе.

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ab initio молекулярная динамика

Размер ансамбля для квантовых расчетов составлял 216 ионов, что продиктовано быстрым ростом времени таких расчетов при увеличении числа ионов в ячейке. Для получения начального пространственного распределения ионов в ячейке использовали классическую молекулярную динамику с потенциалом Букингема; подробности классического подхода излагаются ниже. Для моделирования временной эволюции системы использовали теорию функционала электронной плотности (ТФП) с функционалом PBE [19]. Применялась дисперсионная поправка Гримме [20]. Моделирование проводили при постоянном объеме, соответствующем экспериментальной плотности [21], в течение 14000 итераций молекулярной динамики с временным шагом 4 фс (всего 56 пс). При анализе структурных данных не учитывали стартовый интервал моделирования в 6 пс, в течение которых наблюдалось понижение потенциальной энергии системы ввиду оптимизации структуры расплава. Все расчеты выполняли в программе *sr2k* [22]. Электронная структура описывалась через валентно-расщепленные поляризационные базисные наборы DZVP (double-zeta valence plus polarization), встроенные в программу *sr2k*, в сочетании с псевдопотенциалами Годекера–Тетера–Хаттера [23]. Гибкость электронных оболочек за счет присутствия поляризационных орбиталей дает возможность учесть возможные поляризационные эффекты.

Таблица 1. Параметры парного потенциала (1)

Ионные пары	A , эВ	ρ , Å	C , эВ · Å
Li–Li	2244.5	0.14151	0.88682
Li–F	1340.9	0.22379	0.74233
F–F	1470.5	0.26356	4.57168

Потенциал Букингема

Модель парного взаимодействия, за которой закрепилось название потенциала Букингема, выбрана, во-первых, потому что это модель БМ типа, а во-вторых, потому что для наиболее легких катиона и аниона, возбуждениями d -состояний электронов, которые приводят к характерным квадрупольным членам порядка R^{-8} , как показывают оценки, можно пренебречь. Моделирование фторида лития в рамках классической молекулярной динамики проводилось с использованием следующего парного потенциала:

$$U_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon r} + A \exp\left[-\frac{r}{\rho}\right] - \frac{C}{r^6} \quad (1)$$

здесь Z_i валентность i -го 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, а также коэффициенты Ван-дер-Ваальса C_{ij} были рассчитаны в приближении теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка [24, 25]. Все квантово-химические вычисления потенциальной энергии между ионами проводились в пакете ORCA [26]. Рассчитанные параметры парного потенциала (1) представлены в табл. 1.

Так как выбор параметров парного потенциала является ключевым этапом молекулярно-динамического моделирования, отметим, что используемые в данной работе значения параметров наилучшим образом воспроизводят характеристики плавления, по сравнению с имеющимися в литературе другими наборами параметров. А именно, представленный в работе [27] расчет температуры плавления фторида лития оказался на 300° ниже экспериментально наблюдаемой величины. Как ранее нами было показано [28], использование параметров парного потенциала, рассчитанных неэмпирическим методом, позволяет с достаточной точностью рассчитать температуру плавления фторида лития: $T_{\text{пл}}^{\text{МД}} = 1108$ К, тогда как $T_{\text{пл}}^{\text{эксп}} = 1121$ К.

Расплав фторида лития был получен следующим способом. Моделируемая ячейка в форме куба, содержащая 2744 иона, расположенных в узлах кристаллической решетки, нагревалась до 2000 К. Полученный расплав выдерживался при этой температуре в течении 200 пс и затем охлаждался до $T = 1200$ К. Описанный цикл реализован в рамках моделирования NPT – ансамбля, что позволяет определить плотность расплава. Рассчитанное значение плотности при $T = 1200$ К оказалось равным 1.915 г/см³, что на 8% выше экспериментально измеряемой величины [21]. С целью корректного сопоставления результатов, полученных классическим и первопринципным методом, дальнейшее моделирование расплава LiF осуществлялось с использованием NVT – ансамбля при заданной экспериментальной плотности, равной 1.77 г/см³. Общее время моделирования составило 1 нс, временной шаг моделирования выбран равным $\Delta t = 0.001$ пс. Молекулярно-динамическая ячейка имела периодические граничные условия. Кулоновское взаимодействие рассчитывалось по методу Эвальда. Параметр обрезания межионного взаимодействия равен половине длины ребра МД-ячейки

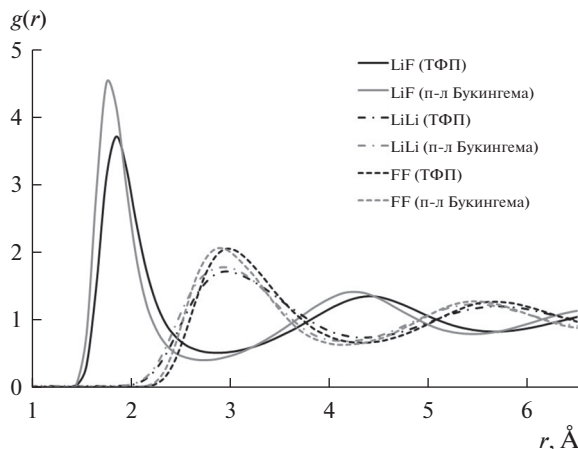


Рис. 1. Функции радиального распределения.

$L = 32.2 \text{ \AA}$. Контроль температуры и давления задается с помощью термостата и баростата Нозе–Гувера. 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 МОДЕЛИРОВАНИЯ

Функции радиального распределения, полученные с использованием ТФП и парного потенциала Букингема, приведены на рис. 1.

Взаимные положения максимумов и минимумов отвечают, очевидно, строгому кулоновскому упорядочению ионов.

На основе радиальных функций рассчитаны координационные числа n и ближайшие катион-анионные расстояния r_{\min} . Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Видно, что теория функционала плотности предсказывает незначительно (на 3–6%) большие числа окружения и радиусы координационных сфер. С учетом принципиальных отличий используемых подходов получено хорошее согласие результатов по радиальным вероятностям.

Согласно литературным данным, локальное окружение лития в расплаве LiF составляют 4 иона фтора [29, 30], расположенные на расстоянии 1.83 \AA [31].

УГЛОВЫЕ И ТРЕХЧАСТИЧНЫЕ ФУНКЦИИ

Был проведен расчет угловых распределений для тройки ионов Li–F–Li. Эта цепочка ионов выбрана не случайно. Наибольший интерес здесь представляет рассмот-

Таблица 2. Параметры локальной структуры

	ТФП		Букингем	
	n	$r_{\min}, \text{ \AA}$	n	$r_{\min}, \text{ \AA}$
LiF	4.6	1.9	4.2	1.8
LiLi	13.8	3.0	12.5	2.9
FF	13.8	3.0	11.8	2.9

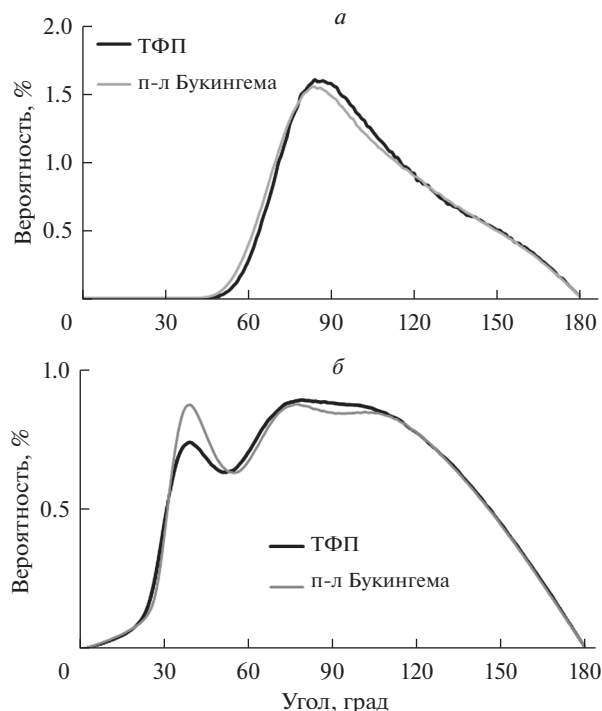


Рис. 2. Распределения вероятности для углов, образованных тройкой ионов Li–F–Li, где ионы лития лежат (а) в первой координационной сфере и (б) во второй координационной сфере вокруг фтора.

реть отклонение от угла 180° , которое провоцируется деформируемостью или поляризуемостью аниона фтора в данном случае. Об этом было уже сказано во введении. Анализ был проведен раздельно для первой и второй координационной сферы вокруг иона фтора. Границы первой и второй координационных сфер определялись исходя из положений минимумов радиальной функции $g_{\text{Li-F}}(r)$. Для ансамбля, моделировавшегося в рамках теории функционала плотности, границы первой и второй координационных сфер составили 2.9 и 5.7 Å; для ансамбля, описываемого модельным потенциалом Букингема, соответствующие значения были вычислены равными 2.7 и 5.4 Å. Угловые распределения были нормированы таким образом, что значения полученных функций (рис. 2) показывают процент троек ионов Li–F–Li, который приходится на один градус в этой области углов.

Можно также построить функцию разницы между угловыми распределениями для квантовых и классических ансамблей Δ :

$$\Delta = P_{\text{ТФП}} - P_{\text{Букингема}}, \quad (2)$$

где P – нормированные распределения вероятности, показанные на рис. 2. Из рис. 3 видно, что в первой координационной сфере получающееся в квантовых расчетах распределение электронной плотности стремится расположить тройки Li–F–Li под несколько большими углами (в области 60° – 70°). Аналогичное поведение наблюдается для второй координационной сферы: описываемые классическим парным потенциалом ионы образуют меньшие, по сравнению с ТФП, углы в заданной тройке. Интересно также, что “классическая” система показывает чуть большую упорядоченность второй координационной сферы: угловое распределение (рис. 2б, красная линия)

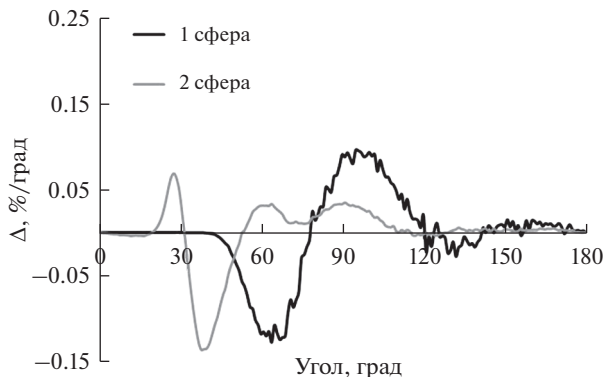


Рис. 3. Разница угловых распределений, предсказанных в рамках теории функционала плотности и парного потенциала Букингема.

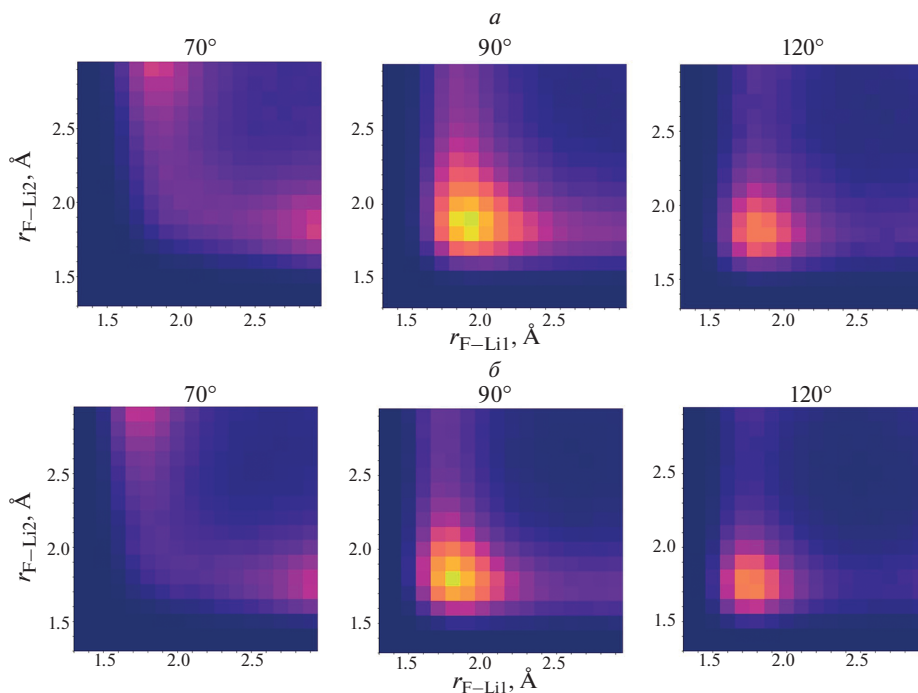


Рис. 4. Трехчастичные функции распределения для (а) ТФП и (б) потенциала Букингема. Проекция трехмерной функции $g(r_1, r_2, \alpha)$ при углах $\alpha_{\text{Li-F-Li}} = 70^\circ \pm 5^\circ, 90^\circ \pm 5^\circ$ и $120^\circ \pm 5^\circ$.

имеет дополнительный локальный минимум при 90° , в то время как распределение для квантовой системы (рис. 2б, синяя линия) этой особенности лишено.

Интересно проанализировать трехчастичные функции распределения $g(r_1, r_2, \alpha)$. Тепловая карта, представленная на рис. 4, показывает распределение вероятности обнаружить вокруг иона фтора два иона лития, расстояние до первого из которых $r_{\text{F-Li1}}$, до второго – $r_{\text{F-Li2}}$, а угол, образованный тройкой Li1–F–Li2, составляет $\alpha \pm 5^\circ$. В качестве характерных углов α выбраны углы $70^\circ, 90^\circ$ и 120° . Показаны тепловые карты

для ансамблей, моделируемых в рамках теории функционала плотности (рис. 4а) и модельного потенциала (рис. 4б).

Видно, что более острые углы образованы в основном теми ионами лития, которые находятся на большем расстоянии до центрального иона фтора. Можно рассматривать эти тройки как промежуточные между первой и второй координационными сферами относительно кристалла. Приоритетными для первой координационной сферы являются углы от примерно 80° и больше.

ВЫВОДЫ

Проведенный теоретический анализ локальной структуры расплава фторида лития вблизи температуры плавления с помощью двух вариантов молекулярной динамики (*ab initio* и классическая с парным потенциалом Букингема) показал в целом близкие результаты. Использование неэмпирического или *ab initio* подхода, позволяющего моделировать все многочастичные взаимодействия, особенно важно при расчете угловых распределений вероятности для трехчастичных корреляций Li–F–Li в первой и второй координационных сферах аниона фтора. В отсутствие какой-либо статистической теории такого рода многочастичных эффектов это является самым прямым и последовательным описанием трехчастичных функций распределения на данный момент. Результаты классической МД с потенциалами Букингема, согласуются и с первопринципным подходом, и с предыдущими исследованиями, и демонстрируют хорошую физическую основу для описания расплава фторида лития. Найдены небольшие отклонения и дисперсия трехчастичных распределений вблизи кубических и гексагональных координаций от классической парной модели. Например, средний угол между тройкой Li–F–Li в первой координационной сфере составляет величину около 80° . Рассчитанные проекции трехмерной функции $g(r_1, r_2, \alpha)$ при углах $\alpha_{\text{Li-F-Li}} = 70^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ показали повышенную диффузность распределений найденных с помощью функционала электронной плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rollet A.-L., Salanne M. // Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C. 2011. **107**. P. 88–123.
<https://doi.org/10.1039/C1PC90003J>
2. Sallane M., Madden P.A. // Mol. Phys. 2011. **109**. № 19. P. 2299–315.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523>
3. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства, Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
4. Akdeniz Z., Tosi M.P. // Phys. Chem. Liq. 1987. **17**. P. 91–104.
<https://doi.org/10.1080/00319108708078544>
5. Peshkina K., Tkachev N. // Phys. Chem. Liq. 2019. **57**. № 6. P. 768–778.
<https://doi.org/10.1080/00319104.2018.1520852>
6. Ткачев Н.К., Пешкина К.Г. // Электрохимия. 2018. **54**. № 5. С. 497–506.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/17/004>
7. Wilson M., Madden P.A. // J. Phys.: Cond. Matter. 1993. **5**. № 37. P. 6833–6844.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/37/004>
8. Wilson M., Madden P.A. // Phys. Rev. Lett. 1998. **80**. № 3. P. 532–535.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.532>
9. Horbach J., Kob W. // Phys. Rev. B 1999. **60**. № 5. P. 3169–3181.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.3169>
10. Wilson M., Madden P.A. // J. Phys.: Cond. Matter. 1993. **5**. № 17. P. 2687–2706.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/17/004>
11. Kirkwood J.G. // Chem. Rev. 1936. **19**. № 3. P. 275–307.
<https://doi.org/10.1021/cr60064a007>
12. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts, in: M. Blander (Ed.), Molten Salt Chemistry, Interscience Publishers. N.Y., 1964. P. 1–108.
13. Pounds M., Tazi S., Salanne M., Madden P.A. Ion adsorption at a metallic electrode: an *ab initio* based simulation study // J. Phys.: Cond. Matter. 2009. **21**. № 42. P. 424109.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/42/424109>

14. Pan G., Chen P., Yan H., Lu Y. // *Comp. Mat. Sci.* 2020. **185**. P. 109955.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109955>
15. Salanne M., Rotenberg B., Jahn S., Vuilleumier R., Simon C., Madden P.A. Including many-body effects in models for ionic liquids // *Theor. Chem. Acc.* 2012. **131**. P. 1143–1162.
16. Ishii Y., Salanne M., Charpentier T., Shiraki K., Kasahara K., Ohtori N. // *J. Phys. Chem. C.* 2016. **120**. № 42. P. 24370–24381.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08052>
17. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем, М.: Мир, 1982.
18. Abramo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G., Parrinello M., Tosi M.P. Ionic radii and diffraction patterns of molten alkali halides // *J. Chem. Phys.* 1978. **68**. № 6. P. 2889–2895.
19. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. **77**. P. 3865–3868.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
20. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. **132**. № 15. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
21. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data // *J. Phys. Chem. Ref. Data. Suppl.* 1988. **17**. № 2. P. 65.
22. Hutter J., Iannuzzi M., Schiffrmann F., VandeVondele J. CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems // *WIREs Comp. Mol. Sci.* 2014. **4**. № 1. P. 15–25.
23. Goedecker S., Teter M., Hutter J. // *Phys. Rev. B.* 1996. **54**. P. 1703–1710.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>
24. Møller C., Plesset M.S. // *Phys. Rev.* 1934. **46**. № 7. P. 618–622.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>
25. Pople J.A., Seeger R., Krishnan R. // *Int. J. Quant. Chem.* 1977. **12**(S11). P. 149–163.
<https://doi.org/10.1002/qua.560120820>
26. Neese F. The ORCA program system // *WIREs Comp. Mol. Sci.* 2012. **2**. № 1. P. 73–78.
27. Luo H., Xiao S., Wang S., Huai P., Deng H., Hu W. Molecular dynamics simulation of diffusion and viscosity of liquid lithium fluoride // *Comp. Mater. Sci.* 2016. **111**. P. 203–208.
28. Zakiryanov D, Kobelev M, Tkachev N. // *Fluid Phase Equil.* 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
29. Baranyai A., Ruff I., McGreevy R.L. Monte Carlo simulation of the complete set of molten alkali halides // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1986. **19**. № 4. P. 453–465.
30. Ribeiro M.C.C. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. **107**. P. 4392–4402.
<https://doi.org/10.1021/jp027261a>
31. Sarou-Kanian V., Rollet A.-L., Salanne M., Simon C., Bessada C., Madden P.A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. **11**. P. 11 501–11 506.
<https://doi.org/10.1039/B912532A>

LOCAL STRUCTURE OF MOLTEN LiF I. CALCULATION OF THE THREE-PARTICLE AND RADIAL DISTRIBUTION FUNCTIONS BY THE *ab initio* AND CLASSICAL MOLECULAR DYNAMICS METHODS

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

¹*Institute of high-temperature electrochemistry Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

A theoretical analysis of the short-range and intermediate order in a molten lithium fluoride near its melting temperature is carried out by the *ab initio* and classical molecular dynamics methods. Quantum modeling in the framework of the density functional theory takes into account many-particle interactions and does not require complex fitting of many empirical parameters. For comparative purposes, calculations were performed by the method of classical molecular dynamics with Buckingham potentials. The radial distribution functions, as well as the angular distributions of the probability for three-particle Li–F–Li correlations in the first and second coordination spheres of the fluorine anion, are calculated. Small deviations and dispersion of such distributions near cubic and hexagonal coordinations from the classical pair model are found.

Keywords: distribution functions, molten LiF, molecular dynamics, density functional theory

REFERENCES

1. Rollet A.-L., Salanne M. // *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C*. 2011. **107**. P. 88–123. <https://doi.org/10.1039/C1PC90003J>
2. Sallane M., Madden P.A. // *Mol. Phys.* 2011. **109**. № 19. P. 2299–315. <https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523>
3. Minchenko V.I., Stepanov V.P. *Ionnyye rasplavy: uprugiy i kaloricheskiye svoystva* [Ionic melts: elastic and caloric properties], Yekaterinburg: UrO RAN, 2008. [In Russian].
4. Akdeniz Z., Tosi M.P. // *Phys. Chem. Liq.* 1987. **17**. P. 91–104. <https://doi.org/10.1080/00319108708078544>
5. Peshkina K., Tkachev N. // *Phys. Chem. Liq.* 2019. **57**. № 6. P. 768–778. <https://doi.org/10.1080/00319104.2018.1520852>
6. Tkachev N.K., Peshkina K.G. // *Elektrokhimiya*. 2018. **54**. № 5. P. 497–506. [In Russian]. <https://doi.org/10.7868/S0424857018050043>
7. Wilson M., Madden P.A. // *J. Phys.: Cond. Matter*. 1993. **5**. № 37. P. 6833–6844. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/37/004>
8. Wilson M., Madden P.A. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. **80**. № 3. P. 532–535. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.532>
9. Horbach J., Kob W. // *Phys. Rev. B* 1999. **60**. № 5. P. 3169–3181. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.3169>
10. Wilson M., Madden P.A. // *J. Phys.: Cond. Matter*. 1993. **5**. № 17. P. 2687–2706. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/17/004>
11. Kirkwood J.G. // *Chem. Rev.* 1936. **19**. № 3. P. 275–307. <https://doi.org/10.1021/cr60064a007>
12. Stillinger F.H. *Equilibrium theory of pure fused salts*, in: M. Blander (Ed.), *Molten Salt Chemistry*, Interscience Publishers, New York. 1964. P. 1–108.
13. Pounds M., Tazi S., Salanne M., Madden P.A. *Ion adsorption at a metallic electrode: an ab initio based simulation study* // *J. Phys.: Cond. Matter*. 2009. **21**. № 42. P. 424109. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/42/424109>
14. Pan G., Chen P., Yan H., Lu Y. // *Comp. Mat. Sci.* 2020. **185**. P. 109955. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109955>
15. Salanne M., Rotenberg B., Jahn S., Vuilleumier R., Simon C., Madden P.A. *Including many-body effects in models for ionic liquids* // *Theor. Chem. Acc.* 2012. **131**. P. 1143–1162.
16. Ishii Y., Salanne M., Charpentier T., Shiraki K., Kasahara K., Ohtori N. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**. № 42. P. 24370–24381. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08052>
17. Zayman Dzh. *Modeli besporyadka. Teoreticheskaya fizika odnorodno neuporyadochennykh system* [Theoretical physics of uniformly disordered systems], M: Mir, 1982. [In Russian].
18. Abramo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G., Parrinello M., Tosi M.P. *Ionic radii and diffraction patterns of molten alkali halides* // *J. Chem. Phys.* 1978. **68**. № 6. P. 2889–2895.
19. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. **77**. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
20. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. **132**. № 15. P. 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
21. Janz G.J. *Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. **17**. № 2. P. 65.
22. Hutter J., Iannuzzi M., Schiffmann F., VandeVondele J. *CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems* // *WIREs Comp. Mol. Sci.* 2014. **4**. № 1. P. 15–25.
23. Goedecker S., Teter M., Hutter J. // *Phys. Rev. B*. 1996. **54**. P. 1703–1710. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>
24. Møller C., Plesset M.S. // *Phys. Rev.* 1934. **46**. № 7. P. 618–622. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>
25. Pople J.A., Seeger R., Krishnan R. // *Int. J. Quant. Chem.* 1977. **12**(S11). P. 149–163. <https://doi.org/10.1002/qua.560120820>
26. Neese F. *The ORCA program system* // *WIREs Comp. Mol. Sci.* 2012. **2**. № 1. P. 73–78.
27. Luo H., Xiao S., Wang S., Huai P., Deng H., Hu W. *Molecular dynamics simulation of diffusion and viscosity of liquid lithium fluoride* // *Comp. Mater. Sci.* 2016. **111**. P. 203–208.
28. Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // *Fluid Phase Equil.* 2020. **506**. P. 112369. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
29. Baranyai A., Ruff I., McGreevy R.L. *Monte Carlo simulation of the complete set of molten alkali halides* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1986. **19**. № 4. P. 453–465.
30. Ribeiro M.C.C. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. **107**. P. 4392–4402. <https://doi.org/10.1021/jp027261a>
31. Sarou-Kanian V., Rollet A.-L., Salanne M., Simon C., Bessada C., Madden P.A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. **11**. P. 11501–11506. <https://doi.org/10.1039/B912532A>