

NaCl-NaBr 系熔盐溶液的分子动力学研究

黄世萍 马彦会 唐波 徐桦 陈念贻

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

关键词: NaCl-NaBr 系熔盐溶液, 分子动力学模拟

近年来, 用计算机模拟熔盐的结构和性质的研究已有较大进展^[1,2]. 但研究工作多集中在有阴离子相同、阳离子不同的盐组成的“同阴离子系”(common anion systems), 而对由阳离子相同、阴离子不同的盐组成的“同阳离子系”(common cation systems) 熔盐溶液则甚少研究. 鉴于自然界和生产中同阳离子系也不乏实例, 建立同阳离子系熔盐溶液的理论也有必要. 为此, 我们先选择 NaCl-NaBr 系熔盐溶液 (同阳离子系的一个最简单的典型) 为对象, 开展分子动力学方法计算机模拟研究.

1 模型和计算方法

采用标准文献中的计算模拟和方法, 离子间势用 Fumi-Tosi 势^[3]

$$\phi_{ij} = -\frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp[(B_{ij} - r_{ij})/\rho] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8}$$

式中 Z_i 为离子 i 的电荷数, ρ 为排斥势系数, B_{ij} 为离子 i 和 j 的半径和, C_{ij} 和 D_{ij} 是 van der Waals 作用系数, r_{ij} 为离子 i 和离子 j 间距离, A_{ij} 由 Pauling 公式估算. 此处 $Z_i=Z_j=1$, ρ 、 B_{ij} 、 C_{ij} 和 D_{ij} 数据来自标准文献或根据 Larson 假设估算^[4].

体系采用含 216 个离子的元胞和周期性边界条件. 元胞尺寸根据 1200K 的 NaCl、NaBr 和 NaCl-NaBr 系熔盐实测密度计算. 库仑势计算用 Ewald 求和法, 模拟温度取 1200K. 模拟计算时间步长取 5×10^{-15} s. 运算至总能量下降趋于稳定值后, 再计算 1000 步. 根据这一段时间的记录统计计算熔盐系的结构和性质.

2 计算结果和讨论

2.1 径向分布函数和键角分布

NaCl-NaBr(1:1) 系在 1200K 时熔盐溶液阴、阳离子间的偏径向分布函数曲线如图 1 所示. 取 NaCl、NaBr 纯熔盐同温度的模拟结果作对照.

从图 1 可看出, NaBr 和 NaCl 熔盐混合后各偏径向分布函数有些变化: $g(r)_{\text{Na-Cl}}$ 第一峰高度增加, $g(r)_{\text{Na-Br}}$ 第一峰高度减少. 我们推测, 混合后部分 Na^+ 和 Cl^- 形成

1993-08-10 收到初稿, 1993-11-22 收到修改稿. 联系人: 陈念贻.

更致密更整齐的离子集团, 这些离子集团间 Br^- 、 Na^+ 分布较为松散, 这可能由于 NaCl 和 NaBr 混合后, 静电引力较强的 Na^+ 和 Cl^- 形成离子集团, 离子集团周围的 Br^- 造成较 Cl^- 弱的负电场, 使离子周围表面上的 Na^+ 离子向离子集团中的 Cl^- “一边倒”, 形成较致密的离子集团. 这和我们在研究 LiF-KCl 系熔盐结构时发现的 “一边倒效应”(lean on one side effect) 是相似的.

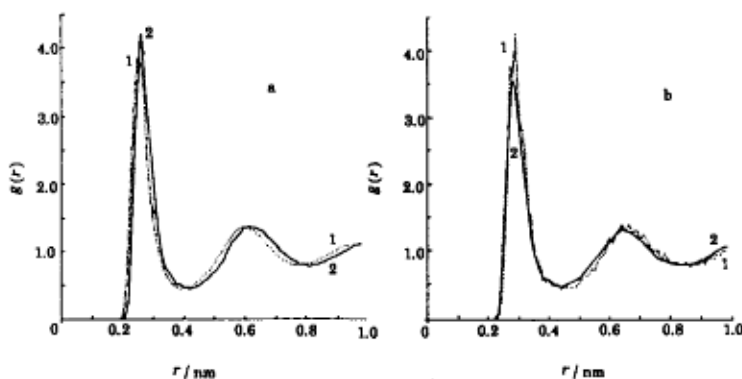


图 1 NaCl 、 NaBr 和 $\text{NaCl-NaBr}(1:1)$ 熔盐系的偏径向分布函数
 Fig.1 The partial RDF of NaCl 、 NaBr and $\text{NaCl-NaBr}(1:1)$ melts
 a: $g(r)_{\text{Na-Cl}}$ b: $g(r)_{\text{Na-Br}}$
 1: before mixing 2: after mixing

$\text{NaCl-NaBr}(1:1)$ 熔盐溶液中 Cl-Na-Cl 键角 (θ) 分布如图 2 所示.

从图 2 可看出, $\angle\text{Cl-Na-Cl}$ 键角在 90° 附近的高峰较大. 这似乎暗示: Cl^- 和 Na^+ 形成的离子集团结构类似立方晶格的碎片.

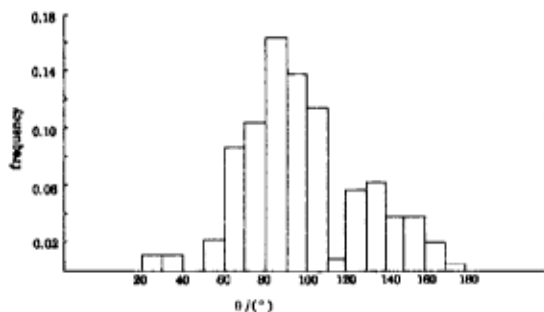


图 2 $\text{NaCl-NaBr}(1:1)$ 熔盐溶液的键角 (θ , $\angle\text{Cl-Na-Cl}$) 分布
 Fig.2 Bond-angle (θ , $\angle\text{Cl-Na-Cl}$) distribution of $\text{NaCl-NaBr}(1:1)$ melt

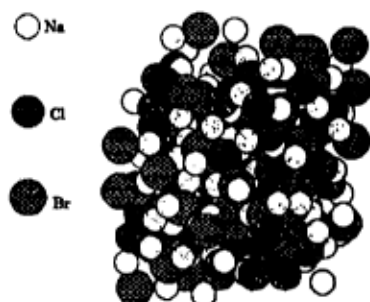


图 3 $\text{NaCl-NaBr}(1:1)$ 熔盐溶液瞬时离子排列一例
 Fig.3 An example of instantaneous arrangements of ions in NaCl-NaBr melt

2.2 瞬时局部结构

$\text{NaCl-NaBr}(1:1)$ 熔盐溶液的瞬时离子排列一例, 如图 3 所示.

近邻反号离子数 N_o (六个最近邻离子中的反号离子数) 是熔盐局部结构有效表征^[4]. 统计表明, NaCl 熔盐和 NaBr 熔盐混合和后, $N_o \leq 3$ 的离子数显著增加, 部分 Na^+ 和 Cl^- 优先结合成离子集团; $N_o \leq 3$ 的离子 (其中 Br^- 离子较多) 则分布于 $\text{Na}_m^+ \text{Cl}_n^-$ 集团

的间隙中。由于各 $\text{Na}_m^+\text{Cl}_n^-$ 集团在空间的不规则排列, 处于这些集团间隙中的 Br^- 和部分 Na^+ 离子排列难于整合, 从而导致 $N_o \leq 3$ 的离子数增多的一个原因。统计还表明, 部分 $N_o \leq 3$ 的离子与反号离子形成间距特别小的离子对。

2.3 熔盐系的能量估算

我们用分子动力学方法算出 1200K 的 NaCl、NaBr 和 NaCl-NaBr(1:1) 熔盐溶液的摩尔内能分别为 -677.9 , -649.8 及 $-663.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。用 Born-Haber 循环(参照 NaCl、NaBr 的实测熔化热和 NaCl、NaBr 熔盐混和热^[5])算出的上述各物系的摩尔内能分别为 -672 , -639 及 $-656\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。考虑到 Born-Haber 循环的内能估算系由许多实测值加和求得, 故两种方法求得的摩尔内能值可以认为相当吻合。

分子动力学算出的内能值还表明, NaCl 和 NaBr 熔盐混和过程是微弱的吸热过程。这和 Kleppa 用量热法实测结果是一致的。计算值和实测值间偏差约为 $0.05\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 属于合理误差范围。

Kleppa 认为, 碱金属卤化物同阳离子系的混合能(多为小正值)主要取决于不同种类卤素离子间的近程排斥作用^[6]。计算结果说明, 近程排斥能增大确是混和时吸热的主要原因。但近程排斥能增大的主要部分不是来自与同号卤素离子间排斥能的增加, 而是来自于 Br^- 、 Cl^- 和 Na^+ 离子间排斥能的增加。由于部分 Br^- 、 Na^+ 离子排列不整齐, 若干 Br^- - Na^+ 离子对间距离减小, 由于“一边倒效应”造成部分 Na^+ 离子和 Cl^- 离子间距离减少, 都可能导致近程排斥能的上升。

参 考 文 献

- 1 Saboung M L, Rahman A, Blander M. *J. Chem. Phys.*, 1984, 5:2141
- 2 Lantelme F, Turq P. *J. Chem. Phys.*, 1982, 77:3177
- 3 Tosi M P, Fumi F G. *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, 25:45
- 4 Chen Nianyi, Xu Chi, Li Honghua, Jiang Naixiong. *Scientia Sinica, B*, 1987, 30:1029
- 5 Chen N Y, Shao J, Yan L C, Cheng Z N, Xu H. Proc. of 2rd Japan-China Bilateral Conf. on Moten Salt Chemistry and Technology, Nov. 1988, Yokohama, Japan, P.1
- 6 Kleppa O J, Hersh L S, Toguri J M. *Acta Chemica Scandinavica*, 1963, 17:2681

Molecular Dynamics Study of NaCl-NaBr Melt

Huang Shiping Ma Yanhui Tang Bo Xu Hua Chen Nianyi

(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract Molecular dynamics method has been used to study NaCl-NaBr molten salt mixture, as one of the simplest examples of common cation molten salt systems. It has been found that some Cl^- and Na^+ ions in NaCl-NaBr mixture tend to form denser ionic clusters, while the Br^- ions distribute in the spaces between the $\text{Na}_m^+\text{Cl}_n^-$ clusters. The number of ions with $N_o \leq 3$ increases in the mixing process between NaCl and NaBr melts. The internal energy data of NaCl, NaBr and NaCl-NaBr (1:1) melts estimated by the molecular dynamics are in agreement with the "experimental data" estimated by Born-Haber cycle. These internal energy data indicate that the mixing process between NaCl and NaBr melts is slightly endothermic. This is chiefly due to the increase of the short-range repulsion energy between Na^+ ions and halide anions.

Keywords: NaCl-NaBr molten salt system, Molecular dynamics simulation