

УДК 544.272

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЛАВА NiF_2 :
СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**© 2023 г. М. А. Кобелев^а, *, Д. О. Закирьянов^а, В. А. Тукачев^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 03.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2023 г.

Проведено моделирование расплава фторида никеля с помощью классической молекулярной динамики в интервале температур 1750–1900 К. Полученные в рамках квантово-химического приближения параметры парного потенциала верифицированы по плотности кристаллического NiF_2 с относительной погрешностью менее 1%. Рассчитанные радиальные функции распределения и координационные числа для пары Ni–F указывают на искаженное октаэдрическое окружение катиона никеля в расплаве. При этом обнаружено незначительное уменьшение ближайшего катион-анионного расстояния по сравнению с кристаллическим фторидом никеля. Показано, что кривая радиальной функции распределения для пары фтор–фтор в окрестности основного пика распадается на два максимума. Положение первого пика при 2.67 Å характеризуется координационным числом равным 5.1 и описывает соседние анионы в искаженном октаэдре. Тогда как, второй максимум может быть связан с анионами фтора, располагающимися по линии F–Ni–F с положением пика при 3.83 Å, что свидетельствует об уменьшении аналогичного расстояния по сравнению с кристаллом. Рассчитаны коэффициенты самодиффузии ионов и вязкость расплава NiF_2 при различных температурах.

Ключевые слова: функции распределения, расплав фторида никеля, молекулярная динамика, парный потенциал борн-майеровского типа

DOI: 10.31857/S023501062302007X, **EDN:** MGICPY

ВВЕДЕНИЕ

Использование никельсодержащих сплавов в качестве конструкционных материалов для жидко-солевых реакторов нового поколения [1] ставит задачи об исследовании процессов и продуктов коррозии в агрессивных фторидных средах. Скорости коррозии никеля невелики по сравнению с другими компонентами сплава (Fe, Cr) [2], тем не менее, в объеме фторидного расплава, выступающего в качестве реакционной среды, вполне вероятно наличие катионов никеля в окружении фторид-ионов. При этом, в литературе отсутствуют как экспериментальные, так и теоретические работы по изучению структуры, динамических характеристик, других физико-химических свойств индивидуального расплава фторида никеля. Основным препятствием для экспериментального изучения расплава NiF_2 выступает высокая температура плавления, которая, согласно экспериментальным данным, составляет не менее 1629 К [3].

С теоретической точки зрения, исследование расплава NiF_2 позволит составить полную картину влияния анионного замещения на локальную структуру и физико-химические свойства в ряду расплавов $\text{NiF}_2 \rightarrow \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{NiBr}_2 \rightarrow \text{NiI}_2$. Отметим, что для

NiCl₂, NiBr₂, NiI₂ имеются как структурные [4], так и некоторые физико-химические данные [5]. Определенный интерес также представляет эффект малого размера катиона никеля (ионный радиус которого меньше, чем у лития) на свойства расплава.

Изучение транспортных свойств в рамках компьютерного моделирования требует значительных временных затрат, вплоть до десятков наносекунд при стандартном шаге около фемтосекунды. Для решения таких задач классическая молекулярная динамика является наиболее приемлемым методом, благодаря скорости вычислений в рамках приближения парного потенциала. *Ab initio* подходы, в настоящее время, не позволяют получать для расчета большинства транспортных свойств достаточной статистики из-за ресурсоемкости расчетов.

Применение модельного парного потенциала Борна-Майера, параметризованного на основании расчетных данных *ab initio* о парной энергии ионов, позволяет с хорошей точностью рассчитывать физико-химические свойства галогенидов щелочных металлов, в том числе фторидов [6]. Рационально распространить подход и на двухзарядный катион никеля, подобрав для него параметры парного потенциала в рамках одной методики, описанной в [7]. Разработка и проверка модельных потенциалов для солей никеля является важным шагом к изучению многокомпонентных систем на базе эвтектических смесей фторидов (FLiNaK, FLiBe), которые рассматриваются для применения в жидкосольевых реакторах в качестве реакционной среды и теплоносителя.

В данной работе ставится цель рассчитать структурные и транспортные характеристики расплава фторида никеля при помощи классической молекулярной динамики в интервале температур 1750–1900 К. Важной особенностью работы является использование упрощенной модели парных взаимодействий, параметризованной неэмпирическим расчетом.

МОДЕЛЬ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ключевым элементом молекулярно-динамического моделирования является определение характера взаимодействия между частицами в ансамбле, которое в дальнейшем описывается конкретными количественными параметрами. При рассмотрении расплава фторида никеля можно предполагать, что основным типом взаимодействия между частицами будет кулоновское. Косвенным указанием на это является высокая температура плавления NiF₂, даже в сравнении с другими галогенидами никеля. Поэтому, в качестве модели межчастичного взаимодействия в данной работе используется парный потенциал типа Борна–Майера, с короткодействующей частью в экспоненциальной форме:

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

здесь 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 A и ρ характеризуют короткодействующее отталкивание и вычисляются с помощью квантово-химического приближения. Методика подгонки потенциалов Ni²⁺–Ni²⁺, Ni²⁺–F[–] изложена в работе [7]. При аппроксимации полученных в результате квантово-химического расчета значений потенциальной энергии между катионом никеля и анионом фтора в зависимости от расстояния по выражению (1), наблюдалось небольшое различие между аппроксимирующей кривой и данными *ab initio*. Поэтому, было предложено учесть вклад Ван-дер-Ваальсовых сил при описании взаимодействия катион-анионной пары в виде дополнительного слагаемого $-C/r^6$. В результате сходимость между кривой аппроксимации и

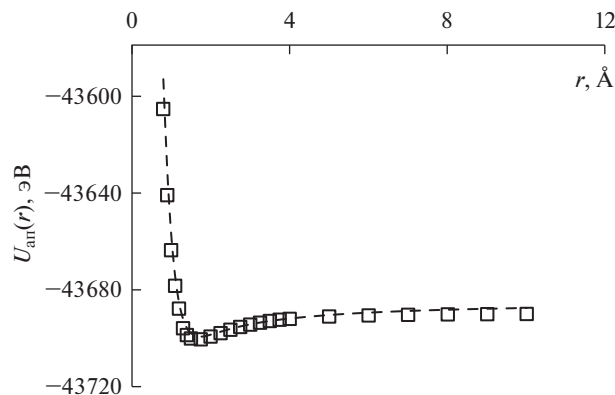


Рис. 1. Рассчитанная в приближении *ab initio* энергия пары $\text{Ni}^{2+}-\text{F}^-$ ($\square$) и кривая аппроксимации по уравнению (2) (---).

квантово-химическими данными существенно улучшилась. На рис. 1 представлена зависимость энергии катион-анионного взаимодействия от расстояния между ионами рассчитанная по уравнению:

$$U_{+-}^{\text{ан}}(r) = -\frac{2e^2}{\varepsilon \cdot r} + A \cdot \exp\left[-\frac{r}{\rho}\right] - \frac{C}{r^6} + U_0 \quad (2)$$

здесь, U_0 — энергия основного состояния для пары катион–анион при бесконечном удалении.

В таблице 1 представлены результаты расчета параметров отталкивательной части парного потенциала A и ρ , а также значение коэффициента C для пары катион–анион.

С целью верификации предложенной модели межчастичного взаимодействия было проведено моделирование кристаллической ячейки фторида никеля при стандартных внешних условиях. Моделируемая ячейка содержала 3072 иона (1024 катиона Ni^{2+} и 2048 F^-), имела форму прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями. Временной шаг равнялся 0.001 пс, полное время моделирования составило 0.2 нс. В результате была получена плотность кристалла равная $\rho_{\text{МД}} = 4.714 \text{ г/см}^3$. Экспериментальное значение плотности кристаллического NiF_2 приведенное в [8] составляет $\rho_{\text{эксп}} = 4.72 \text{ г/см}^3$.

Таблица 1. Значения параметров парного потенциала Борн-Майеровского типа

Пара ионов	Параметры борновского отталкивания		Вклад Ван-дер-Ваальсовых сил
	A , эВ	ρ , Å	C , эВ · Å ⁶
Ni–Ni	21889	0.16614	0
Ni–F	6156	0.21963	9.01817
F–F	1062	0.27645	0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температура плавления

Фторид никеля относится к тугоплавким соединениям, температура плавления которого, приводимая в различных публикациях, имеет достаточно широкий разброс значений. В одной из последних работ [3] методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучалось фазовое равновесие в бинарных смесях $\text{NiF}_2\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). По словам авторов ими впервые была прямо измерена температура плавления фторида никеля, которая составила $T_m = 1629$ К. При этом, авторы указывают на то обстоятельство, что измерения температуры плавления проводились на верхнем температурном пределе измерительного оборудования. В популярной базе данных физико-химических величин [8] приводится значение температуры плавления NiF_2 равное $T_m = 1748$ К. В нашей работе мы провели моделирование двухфазной ячейки (расплав–кристалл) фторида никеля в условиях NPH – ансамбля, с общим числом ионов 3882. Моделирование проводилось в течение 6 нс с шагом 0.25 фс. Небольшой размер шага задан во избежание перегрева при моделировании с постоянной энергией. В системе задавалась различная стартовая кинетическая энергия $1.5Nk_B T$ ($T = 1700, 1800$ и 1900 К), где N – общее число ионов в ячейке, k_B – постоянная Больцмана. В ячейке устанавливалась равновесная температура сосуществования – температура плавления. На рис. 2 показана зависимость температуры от шага моделирования для всех случаев. Сосуществование фаз наблюдалось до конца моделирования лишь в случае системы с наибольшей энергией. Для случаев, когда стартовая температура равнялась 1700 и 1800 К, наступала полная кристаллизация системы в моменты времени ~ 1.8 и ~ 5.5 нс, соответственно. Из-за кристаллизации и сопутствующего выделения тепла температура после кристаллизации резко увеличивалась. Усреднение температуры сосуществования жидкой и твердой фаз (выделено оранжевой рамкой на рис. 2) дает расчетную температуру плавления: $T_{\text{пл}} = 1858$ К.

Сопоставление рассчитанной температуры плавления фторида никеля с имеющимися в литературе экспериментальными данными дает относительную погрешность в 6.3% при сравнении с данными [8], и порядка 14% если использовать данные [3]. Мы не можем утверждать какие из приводимых экспериментальных значений температуры плавления являются наиболее достоверными, поэтому наилучшая сходимость в 6.3% между расчетными и литературными величинами представляется нам приемлемой. Заметим, что другие галогениды никеля – NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2 – демонстрируют значительно меньшие температуры плавления [8], что выделяет фторид никеля в этом ряду.

Локальная структура

Радиальные функции распределения (РФР) всех пар ионов были рассчитаны для расплава NiF_2 при температуре $T = 1750$ К. Моделирование ячейки, содержащей 3000 ионов проводилось в условиях NPT – ансамбля, при периодических граничных условиях. Временной шаг равнялся 0.001 пс, полное время моделирования составило 2 нс.

На рис. 3а представлены парциальные РФР расплава фторида никеля. Из рисунка видно, что для пары анион–анион в дополнение к основному пику, расположенному при 2.67 Å и отвечающему за ближайшее расстояние между анионами фтора, наблюдается пик с меньшей интенсивностью при 3.8 Å. На рис. 3б приводится разложение кривой радиальной функции распределения для пары фтор–фтор на два вклада. Анализ возможных конфигураций в расплаве NiF_2 указывает на то, что второй максимум можно связать с фторид-ионами, расположенными в противоположных вершинах ис-

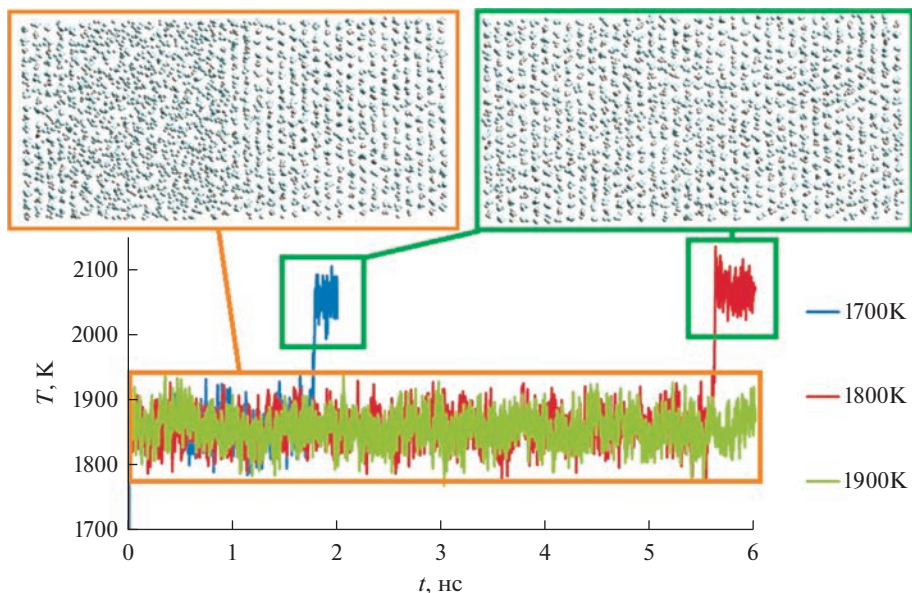


Рис. 2. Зависимость температур от шага моделирования при расчете температуры плавления. Изначально система представляет собой сосуществующие жидкую и твердую фазы. Показаны системы с различной стартовой кинетической энергией $1.5Nk_B T$ ($T = 1700, 1800$ и 1900 K).

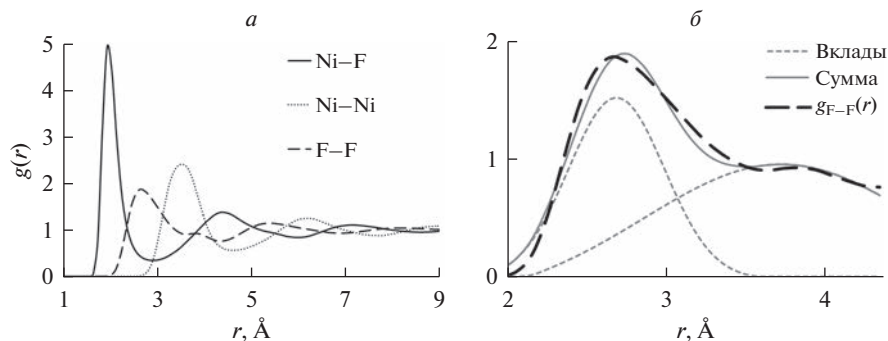


Рис. 3. (а) Рассчитанные парциальные РФР для фторида никеля при $T = 1750$ K; (б) разложение кривой РФР для пары фтор–фтор на два вклада в окрестности первого и второго максимумов.

каженных октаэдров по линии F–Ni–F. При этом, основной пик РФР для пары фтор–фтор отвечает анионам, находящимся в соседних вершинах рассматриваемых группировок $\text{NiF}_n^{(n-2)-}$, здесь n – координационное число фторид-иона вокруг катиона никеля. Ближайшее расстояние для пары Ni–Ni в расплаве по данным рассчитанной парциальной РФР составляет порядка $3.52 \text{ \AA}$, что больше расстояния в кристалле NiF_2 , между катионами соприкасающихся октаэдров, равного $3.08 \text{ \AA}$.

Таблица 2. Рассчитанные координационные числа и положения основных пиков РФР для фторида никеля при $T = 1750$ K

	Ni–Ni	Ni–F	F–F	
			1 пик	2 пик
$n_{\alpha\beta}$	10.34	6.34	5.1	11.6
$r_{\alpha\beta}$	3.52	1.97	2.67	3.83
$r_{\min}$	4.61	2.94	3.6	4.36

Отметим, что положение основного пика для пары Ni–F, определяемое по результатам молекулярно-динамического моделирования, составляет 1.97 Å. Для кристаллического NiF₂ выделяют два ближайших катион-анионных расстояния в силу искажения октаэдра, а именно для двух анионов имеем величину 2.04 Å, а для оставшихся четырех анионов – 1.98 Å [9].

Расчет координационных чисел позволяет глубже проанализировать локальную структуру жидкой фазы и оценить различия в ближайшем окружении ионов, находящихся в узлах кристаллической решетки и в расплаве. Вычисления проводились на основании стандартного выражения, через интегрирование радиальной функции распределения до положения первого минимума $r_{\min}$:

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_{\beta} \int_0^{r_{\min}} g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr, \quad (3)$$

где ρ_{β} – численная плотность компонента β . В табл. 2 представлены полученные значения для координационных чисел, положение основного максимума $r_{\alpha\beta}$ и первого минимума $r_{\min}$ радиальных функций распределения.

Взаимное расположение ионов никеля в расплаве можно интерпретировать как усреднение при плавлении характеристик решетки кристаллического фторида никеля: по данным [9], в кристалле NiF₂ расстояние между катионом никеля и двумя ближайшими к нему катионами составляет 3.08 Å, вторая координационная сфера состоит из 8 катионов, находящихся на расстоянии 3.63 Å. В расплаве эти ионы образуют единый пик на радиальной функции распределения с максимумом 3.52 Å. Из экспериментальных и теоретических работ известно, что числа окружения n , как правило, незначительно уменьшаются в ряду NiCl₂ → NiBr₂ → NiI₂. Для пар Ni–X, Ni–Ni и X–X в этих системах они составляют 4.2–4.8, 5.3–7.0 и 11.5–14.0 соответственно [4, 5]. Рассчитанные нами для расплава NiF₂ числа окружения заметно превышают приведенные выше значения, что, как и в случае с температурами плавления, ставит расплавленный фторид никеля на особое место в ряду данных галогенидов.

Подробный анализ локального окружения катиона никеля показывает (рис. 4), что в половине случаев возле никеля находятся 6 ионов фтора. Также значительна доля 7- и 5-координированных структур (28 и 17% случаев соответственно). Другие координации встречаются относительно редко. Это подтверждают данные работы [10] по измерению электронных спектров поглощения фторида никеля, растворенного во FLiNaK. При изучении растворов с массовым содержанием NiF₂ от 0.2 до 1%, авторы

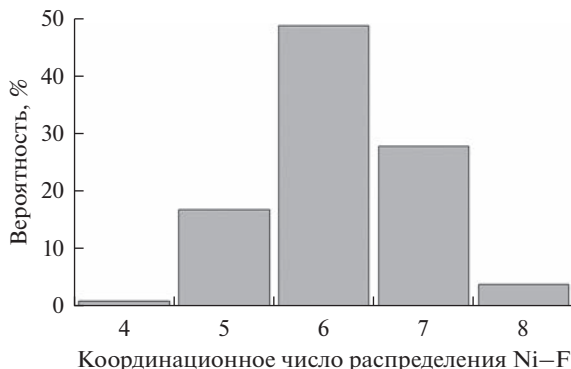


Рис. 4. Распределение случаев координационного числа никеля. Данные приведены для $T = 1750$ К.

показывают, что фторид-ионы формируют преимущественно октаэдрическое окружение вокруг катиона никеля. Данные на рис. 4 приведены для температуры 1750 К. В целом, геометрические характеристики структуры слабо меняются в диапазоне $T = 1750\text{--}1900$ К. При 1900 К, вклады 7- и 5-координированных структур становятся 26 и 19% соответственно.

Охарактеризовать устойчивость локальной структуры можно через среднее время жизни катион-анионных пар. Подробности расчета времени жизни пар приводятся в [11]. Среднее время жизни пары Ni–F, полученное на основании анализа 100 пс моделирования, составляет 1.4 пс. По абсолютному значению это сопоставимо с временами жизни катион-анионных пар во фторидах щелочных металлов (от 0.88 до 2.54 пс в ряду от LiF до CsF [11]). По всей видимости, конкуренция между различными ионами никеля не позволяет сформировать в расплаве устойчивые долгоживущие комплексы. Можно ожидать, что в смеси расплава NiF_2 с расплавами фторидов щелочных металлов устойчивость локального окружения никеля повысится, так как двухзарядный катион Ni^{2+} сформирует более выраженные минимумы в поверхности потенциальной энергии, чем однозарядные катионы щелочных металлов, и аниону фтора становится предпочтительнее находиться в окружении никеля.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА: КОЭФФИЦИЕНТЫ САМОДИФфуЗИИ И ВЯЗКОСТЬ

Расчет коэффициентов самодиффузии был проведен при четырех различных температурах ($T = 1750, 1800, 1850$ и 1900 К) через вычисление среднеквадратичного смещения ионов по стандартному выражению:

$$D_i = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle}{t}, \quad (4)$$

где $(r_i(t) - r_i(0))^2$ представляет квадрат смещения i -го иона в момент времени t , и $\langle \dots \rangle$ указывает на усреднение по ансамблю для всех ионов рассматриваемого типа. На рис. 5 приведены рассчитанные значения коэффициентов самодиффузии от температуры для катиона никеля (а) и фторид-иона (б).

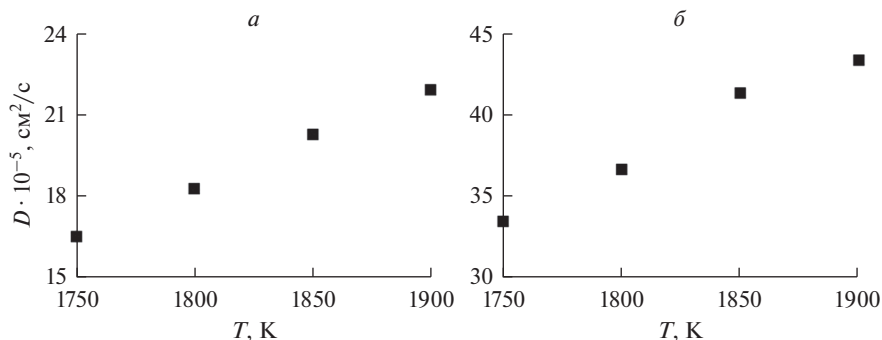


Рис. 5. Зависимость коэффициентов самодиффузии ионов никеля (а) и фтора (б) в расплаве NiF₂ от температуры.

Несмотря на то, что катион никеля имеет меньший размер, по сравнению с фторид-ионом, рассчитанные значения коэффициентов самодиффузии F⁻ демонстрируют практически двукратное превышение над аналогичными значениями для Ni²⁺ при выбранной температуре. Ключевой фактор, приводящий к наблюдаемому различию, по всей видимости заключается в существенной разнице масс катиона и аниона соли. Отметим, что полученные результаты по коэффициентам самодиффузии расплава фторида никеля не могут в настоящее время быть сопоставлены с экспериментальными данными ввиду отсутствия последних. Но можно провести сравнительный анализ расчетных величин обсуждаемых коэффициентов самодиффузии с данными для других галогенидов никеля, полученными в работе [5] с помощью метода молекулярной динамики. Авторы, используя парный потенциал Вашишта-Рамана, провели вычисления коэффициентов самодиффузии для расплавов NiX₂ (X = Cl, Br, I) и показали, что отношения между обсуждаемыми величинами составляют $D_{\text{Ni}^{2+}}/D_{\text{X}^-} = 0.97, 0.93, 1.1$ соответственно для хлорида, бромид и иодида никеля. Расчеты для фторида никеля демонстрируют уменьшение соотношения между коэффициентами самодиффузии, а именно: $D_{\text{Ni}^{2+}}/D_{\text{X}^-} = 0.49$ при $T = 1750$ K, и $D_{\text{Ni}^{2+}}/D_{\text{X}^-} = 0.51$ при $T = 1900$ K.

Вязкость рассчитывали методом равновесной молекулярной динамики по формулам Грина–Кубо. Если σ – тензор кинетического давления, то вязкость может быть рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{r \rightarrow \infty} \langle \sigma(t) \cdot \sigma(0) \rangle dt. \quad (5)$$

Расчеты проводили при температурах 1750, 1800, 1850 и 1900 K. Ансамбли размером 1296 ионов моделировались при равновесной плотности в ансамбле NVE (постоянный объем и энергия) в течение 20 нс. Шаг МД, как и в расчете температуры плавления, был установлен 0.25 фс во избежание перегрева в отсутствие термостата. Результаты расчетов представлены на рис. 6. Погрешность рассчитана для доверительной вероятности 0.95.

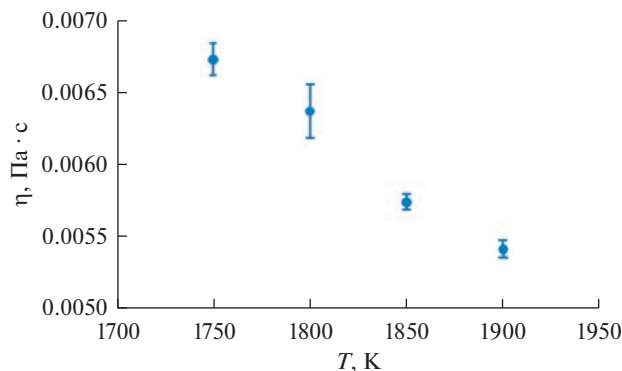


Рис. 6. Вязкость расплава NiF_2 в зависимости от температуры.

ВЫВОДЫ

В работе проведено молекулярно-динамическое исследование структуры и транспортных свойств расплава NiF_2 . Межионные взаимодействия описывались модельным потенциалом Борна–Майера. Параметры потенциала были рассчитаны на основании полученной *ab initio* зависимости энергии пары ионов от расстояния между ионами. Для апробации парного потенциала были рассчитаны плотность кристаллического фторида никеля. Различие с экспериментальными данными составило менее процента, что свидетельствует о пригодности полученных потенциалов для дальнейшего расчета физико-химических свойств расплава. Информация о физико-химических свойствах расплавленного фторида никеля в научной литературе практически отсутствует. С одной стороны, это обстоятельство не позволяет провести прямое сопоставление расчетных данных с иными источниками. С другой стороны, полученные в настоящей работе результаты являются в своем роде пионерскими и представляют поэтому особую ценность. Мы показываем, что локальная структура расплава NiF_2 имеет существенные количественные отличия от локальной структуры NiCl_2 , NiBr_2 и NiI_2 . В частности, числа окружения для всех пар ионов во фториде в 1.2–2 раза больше, чем в других галогенидах никеля. Показано, что в половине случаев возле иона никеля находится шесть ионов фтора; в иных случаях их число 5 или 7, очень редко — 4 или 8. Устойчивость локальной структуры слабая: время жизни пары $\text{Ni}^{2+} - \text{F}^-$ составляет 1.4 пс. Для практических задач важно знать транспортные свойства расплава. Поэтому, в настоящей работе в температурном интервале 1750–1900 К были рассчитаны коэффициенты самодиффузии и вязкость. В дальнейшем планируется дополнить этот список другими свойствами, а также провести расчеты для более сложных, смешанных расплавов, перспективных для применения в жидкосолевых реакторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang D., Zhang D., Li X., Wang S., Wang C., Qin H., Guo Y., Tian W., Su G.H., Qiu S // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. **161**. P. 112345.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112345>
2. Karfidov E., Nikitina E., Erzhakov M., Seliverstov K., Chernenky P., Mullabaev A., Tsvetov V., Mushnikov P., Karimov K., Molchanovs N., Kuznetsova A. // *Materials*. 2022. **15**. P. 761.
<https://doi.org/10.3390/ma15030761>

3. Ocadiz-Flores J.A., Capelli E., Raison P.E., Konings R.J.M., Smith A.L. // J. Chem. Thermodyn. 2018. **121**. P. 17–26.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.01.023>
4. Wood N.D., Howe R.A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. **21**. P. 3177–3190.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/17/009>
5. Tasseven C., Alcaraz O., Trullàs J., Silbert M. // High Temp. Mater. Process. 1998. **17**. P. 163–176.
<https://doi.org/10.1515/HTMP.1998.17.3.163>
6. Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // Russian Metallurgy. 2022. № 8. P. 972–977.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080250>
7. Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // Fluid Phase Equil. 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
8. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition, ed. Haynes, William M, CRC Press, 2014.
9. Stout J.W., Reed S.A. // J. Am. Chem. Soc. 1954. **76**. P. 5279–5281.
<https://doi.org/10.1021/ja01650a005>
10. Young J.P., Smith G.P. // J. Chem. Phys. 1964. **40**. P. 913–914.
<https://doi.org/10.1063/1.1725233>
11. Zakiryanov D. // Comput. Theor. Chem. 2022. **1210**. P. 113646.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113646>

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF MOLTEN NiF_2 : STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES

M. A. Kobelev¹, D. O. Zakiryanov¹, V. A. Tukachev¹

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

Computer modeling of molten nickel fluoride was carried out using classical molecular dynamics in the temperature range 1750–1900 K. The density of crystalline NiF_2 with a relative error of less than 1% verified the parameters of the pair potential obtained in the framework of the quantum-chemical approximation. The calculated radial distribution functions and coordination numbers for the Ni–F pair indicate a distorted octahedral environment of the nickel cation in the melt. In this case, a slight decrease in the nearest cation-anion distance was found in comparison with solid nickel fluoride. It is shown that the curve of the radial distribution function for the fluorine-fluorine pair near the main peak splits into two maxima. The position of the first peak at 2.67 Å is characterized by a coordination number of 5.1 and describes neighboring anions in a distorted octahedron. Whereas, the second maximum can be associated with fluorine anions located along the F–Ni–F line with a peak position at 3.83 Å, which indicates a decrease in a similar distance compared to the crystal. The coefficients of self-diffusion of ions and the viscosity of the NiF_2 melt at different temperatures were calculated.

Keywords: radial distribution functions, molten nickel fluoride, classical molecular dynamics, Born–Mayer pair potential

REFERENCES

1. Jiang D., Zhang D., Li X., Wang S., Wang C., Qin H., Guo Y., Tian W., Su G.H., Qiu S // Renew. Sustain. Energy Rev. 2022. **161**. P. 112345.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112345>
2. Karfidov E., Nikitina E., Erzhenkov M., Seliverstov K., Chernenky P., Mullabaev A., Tsvetov V., Mushnikov P., Karimov K., Molchanovs N., Kuznetsova A. // Materials. 2022. **15**. P. 761.
<https://doi.org/10.3390/ma15030761>
3. Ocadiz-Flores J.A., Capelli E., Raison P.E., Konings R.J.M., Smith A.L. // J. Chem. Thermodyn. 2018. **121**. P. 17–26.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.01.023>

-
4. Wood N.D., Howe R.A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. **21**. P. 3177–3190.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/17/009>
 5. Tasseven C., Alcaraz O., Trullàs J., Silbert M. // High Temp. Mater. Process. 1998. **17**. P. 163–176.
<https://doi.org/10.1515/HTMP.1998.17.3.163>
 6. Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // Russian Metallurgy. 2022. № 8. P. 972–977.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080250>
 7. Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // Fluid Phase Equil. 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
 8. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition, ed. Haynes, William M, CRC Press, 2014.
 9. Stout J.W., Reed S.A. // J. Am. Chem. Soc. 1954. **76**. P. 5279–5281.
<https://doi.org/10.1021/ja01650a005>
 10. Young J.P., Smith G.P. // J. Chem. Phys. 1964. **40**. P. 913–914.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1725233>
 11. Zakiryanov D. // Comput. Theor. Chem. 2022. **1210**. P. 113646.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113646>