

УДК 544.272

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЛАВА NiF₂:
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 NiF₂ 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 NiF₂ 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 NiF₂ выступает высокая температура плавления, которая, согласно экспериментальным данным, составляет не менее 1629 К [3].

С теоретической точки зрения, исследование расплава NiF₂ позволит составить полную картину влияния анионного замещения на локальную структуру и физико-химические свойства в ряду расплавов NiF₂ → NiCl₂ → NiBr₂ → NiI₂. 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:

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

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 сходимости между кривой аппроксимации и

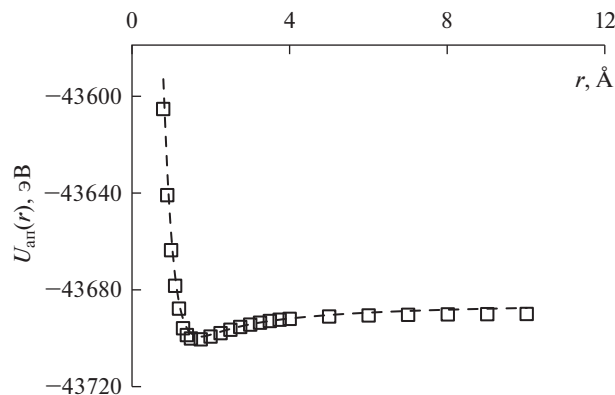


Рис. 1. Рассчитанная в приближении *ab initio* энергия пары $\text{Ni}^{2+}-\text{F}^-$ (\square) и кривая аппроксимации по уравнению (2) (---).

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 NiF₂–MF (M = Li, Na, 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 NiF₂ 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: $T_{пл} = 1858$ 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 – NiCl₂, NiBr₂, NiI₂ – 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 NiF₂ 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 NiF₂ указывает на то, что второй максимум можно связать с фторид-ионами, расположенными в противоположных вершинах ис-

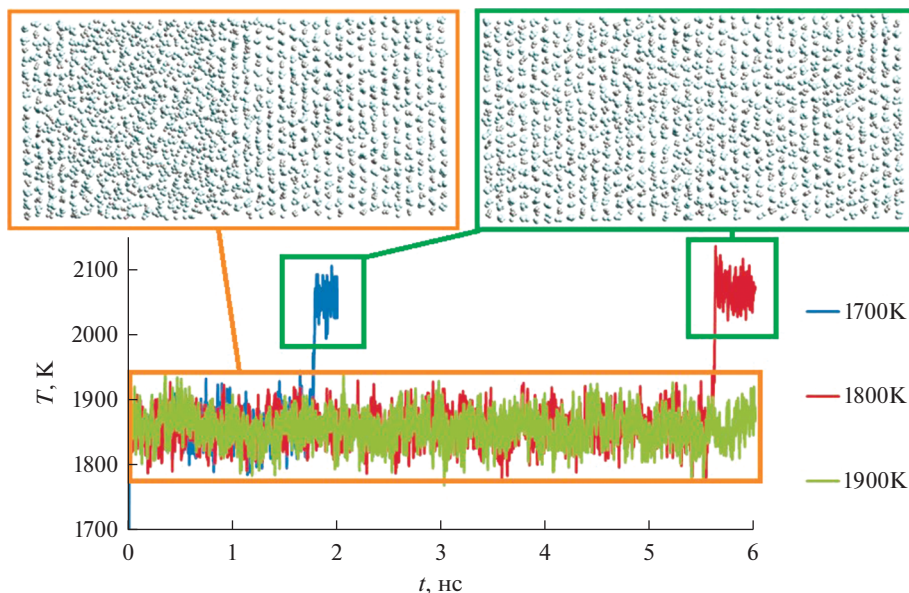


Рис. 2. Зависимость температур от шага моделирования при расчете температуры плавления. Изначально система представляет собой сосуществующие жидкую и твердую фазы. Показаны системы с различной стартовой кинетической энергией $1.5Nk_B T$ ($T = 1700, 1800$ и 1900 K).

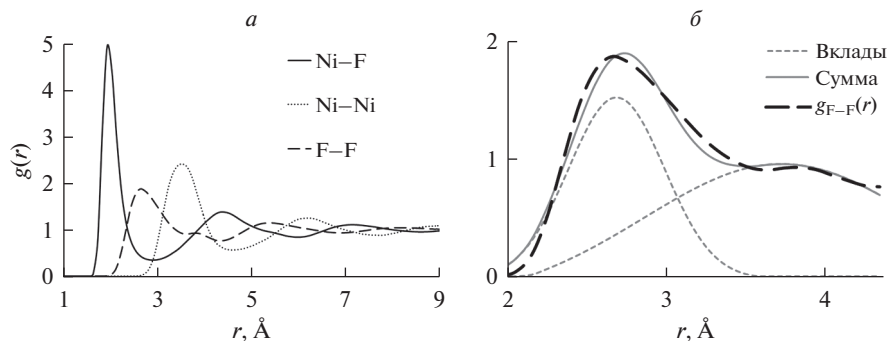


Рис. 3. (а) Рассчитанные парциальные РФР для фторида никеля при $T = 1750$ K; (б) разложение кривой РФР для пары фтор–фтор на два вклада в окрестности первого и второго максимумов.

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 \AA , что больше расстояния в кристалле NiF_2 , между катионами соприкасающихся октаэдров, равного 3.08 \AA .

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

	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

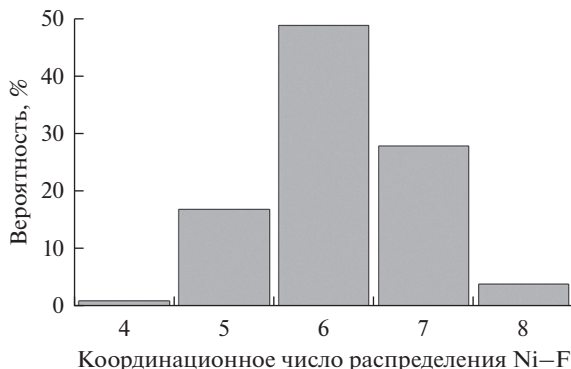


Рис. 4. Распределение случаев координационного числа никеля. Данные приведены для $T = 1750$ К.

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 NiF₂ с расплавами фторидов щелочных металлов устойчивость локального окружения никеля повысится, так как двухзарядный катион Ni²⁺ 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).

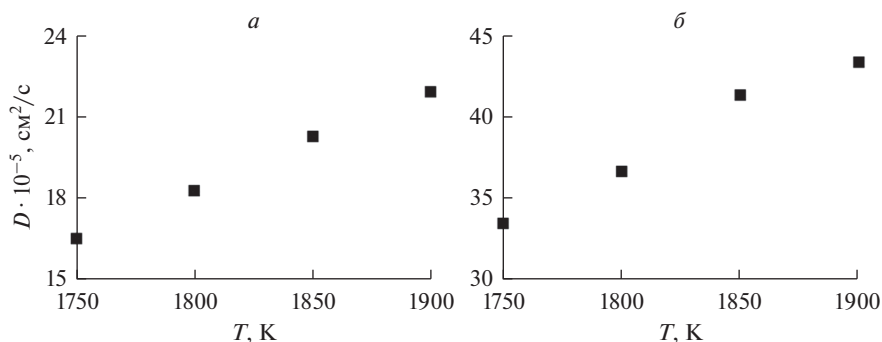


Рис. 5. Зависимость коэффициентов самодиффузии ионов никеля (а) и фтора (б) в расплаве NiF₂ от температуры.

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 $T = 1750$ К, и $D_{\text{Ni}^{2+}}/D_{\text{X}^-} = 0.51$ при $T = 1900$ К.

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 К. 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.

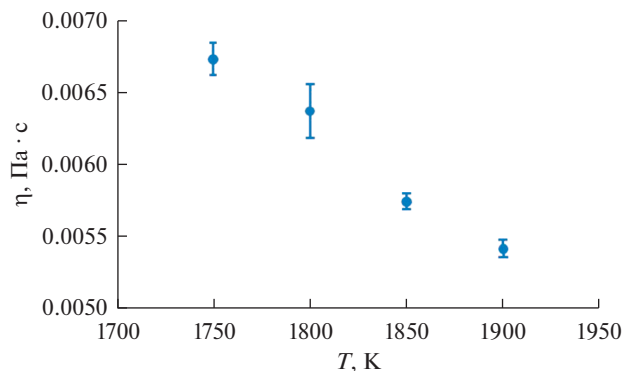


Рис. 6. Вязкость расплава NiF_2 в зависимости от температуры.

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., 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>

- 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>
- 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>
- 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>
- Zakiryaynov D., Kobelev M., Tkachev N. // Russian Metallurgy. 2022. № 8. P. 972–977.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080250>
- Zakiryaynov D., Kobelev M., Tkachev N. // Fluid Phase Equil. 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition, ed. Haynes, William M, CRC Press, 2014.
- Stout J.W., Reed S.A. // J. Am. Chem. Soc. 1954. **76**. P. 5279–5281.
<https://doi.org/10.1021/ja01650a005>
- Young J.P., Smith G.P. // J. Chem. Phys. 1964. **40**. P. 913–914.
<https://doi.org/10.1063/1.1725233>
- Zakiryaynov D. // Comput. Theor. Chem. 2022. **1210**. P. 113646.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113646>

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF MOLTEN NiF₂: STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES

M. A. Kobelev¹, D. O. Zakiryaynov¹, 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 NiF₂ 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 NiF₂ melt at different temperatures were calculated.

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

REFERENCES

- 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>
- 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>
- 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. Zakiryarov D., Kobelev M., Tkachev N. // *Russian Metallurgy.* 2022. № 8. P. 972–977.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080250>
7. Zakiryarov 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. Zakiryarov D. // *Comput. Theor. Chem.* 2022. **1210**. P. 113646.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113646>