

УДК 544.18

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ИОНОВ РЗМ  
ВО ФТОРИДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ**© 2021 г. И. А. Бабина<sup>а, \*</sup>, Б. С. Воронцов<sup>б, \*\*</sup>, В. В. Москвин<sup>б</sup>, А. О. Бабин<sup>а</sup><sup>а</sup> Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия<sup>б</sup> Курганский государственный университет, Курган, Россия

\*e-mail: babina\_inga@mail.ru

\*\*e-mail: fizika@kgsu.ru

Поступила в редакцию 02.03.2021 г.

После доработки 31.03.2021 г.

Принята к публикации 04.04.2021 г.

Фторидные солевые расплавы применяются во многих металлургических процессах и технологиях. Известно, что даже очень небольшие добавки редкоземельных металлов (РЗМ) существенно изменяют их структурно-чувствительные свойства. Обсуждаются возможные механизмы такого влияния и различные модели участия ионов РЗМ в структурообразовании фторидных расплавов. Методами молекулярной механики и квантовой химии подтверждена возможность образования ионами РЗМ комплексов состава  $\text{LnF}_6\text{Me}_{14}$  (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; Me – Li, Na, K, Cs) во фторидных солевых расплавах. Подобный состав в литературе постулирован на основе интерпретации спектральных данных и гипотезы о близости структур фторидных солей в жидком и твердом состояниях при высоких температурах. Приведены полученные в расчетах с силовым полем ММ+ данные о геометрическом строении молекулярных моделей подобных комплексов в области минимумов поверхности потенциальной энергии. Выявлено три различных по геометрическому строению типа структур. Показана возможность формирования самосогласованной электронной подсистемы в моделях с оптимизированной геометрией. Проанализированы особенности плотности электронных состояний в валентном и SPARKLE приближениях. Показано, что электронные уровни координируемых ионами РЗМ атомов щелочных металлов существенно влияют на плотность электронных состояний основы комплекса, что свидетельствует о перспективности полученных моделей для последующего исследования спектральных свойств. Предложенный подход, который начинается с построения молекулярных моделей комплексов на основе РЗМ и завершается расчетом различного рода спектральных характеристик, связанных с электронной структурой и геометрией этих комплексов, является альтернативным традиционному пути от свойств к структуре.

*Ключевые слова:* молекулярные модели комплексов, модельный эксперимент, фторидные расплавы ионов, спектральные характеристики, электронная структура

DOI: 10.31857/S0235010621040022

**ВВЕДЕНИЕ**

Систематические исследования спектральных характеристик расплавов хлоридов, фторидов, бромидов и нитридов щелочных металлов с малыми добавками оксидов редкоземельных металлов [1–4] позволили достаточно обосновано предположить образование в них комплексов на основе ионов РЗМ.

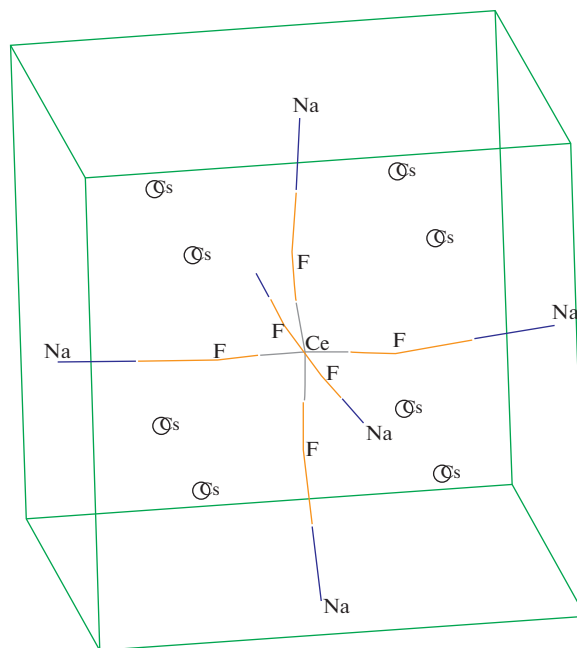


Рис. 1. Схема комплекса на основе иона церия.

Более того, на основе анализа зависимостей параметров спектров от состава и термодинамических условий [5–7] предложен и состав этих комплексов, включая вторую координационную сферу. Предполагается, что в расплаве сохраняются фрагменты кристаллов со структурой альпасолита [8]. Схематично пример такого фрагмента, образованного ионом церия, показан на рис. 1.

Следует отметить, что при таком подходе предполагаемые модели структуры являются чисто гипотетическими, не содержащими конкретных геометрических параметров.

Целью настоящей работы является разработка альтернативного подхода, который начинается с построения молекулярных моделей комплексов на основе РЗМ и завершается расчетом различного рода спектральных характеристик, связанных с электронной структурой и геометрией этих комплексов.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Сложность реализации поставленной задачи обусловлена спецификой элементов РЗМ. Имеющиеся стандартные комплексы квантово-химических программ [9–12] не позволяют полностью реализовать намеченную последовательность модельного эксперимента. В программах, реализующих неэмпирические расчеты и позволяющих рассчитывать электронные спектры в УФ и видимой областях, отсутствуют базисные наборы для атомов РЗМ. Полуэмпирические методы также не решают проблемы, т.к. только в одном методе RM-7 программы MORAS имеются наборы параметров для атомов РЗМ. Однако их применение позволяет лишь получить модель с оптимальными геометрическими параметрами, и не дает возможности, необходимого детального исследования электронной структуры.

## МЕТОДИКА

В связи со сказанным, реализация намеченной программы разбита на этапы и начата с построения молекулярных моделей, нахождения для них равновесных конфигураций, соответствующих минимуму ППЭ (поверхность потенциальной энергии), и определения на этих моделях геометрических характеристик комплексов РЗМ различного состава.

Построение модели методом молекулярной механики включает следующие этапы:

1. Графическое представление гипотетической молекулярной структуры произвольной стехиометрии и с произвольными геометрическими параметрами — длинами связей, углами между связями и пространственными углами (пробная геометрия).

2. Запись информации об этой структуре в одном из форматов, используемых в квантовохимических программах.

3. С использованием какого-либо силового поля (мы брали стандартные силовые поля, хорошо зарекомендовавшие себя в практике молекулярной механики) проводится варьирование геометрических характеристик и взаимного расположения атомов в поисках устойчивой конфигурации. Такая конфигурация либо находится, и происходит оптимизация геометрии, либо нет, и тогда модель распадается на отдельные атомы или фрагменты.

Фрагменты структуры расплава, которыми являются построенные нами модели комплексов на основе РЗМ, дают определяемый их геометрией и электронной структурой локальный вклад в суммарную плотность состояний. Электронные переходы атомов РЗМ зависят от структуры ближнего порядка, что проявится в положении и форме спектральных линий. Кроме того, квантово-химический эксперимент позволяет учесть окружение локальной модели, например, вписав ее в континуум фторидной соли.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Модели молекулярной механики*

Представленные ниже молекулярно-механические модели построены с использованием графического редактора программы HyperChem [10]. В расчетах были апробированы различные силовые поля. В итоге, наиболее систематично устойчивые модели, сходные по строению с фрагментом, показанным на рис. 1, удалось реализовать в рамках силового поля  $MM^+$  [13]. Метод  $MM^+$  учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи, что делает его, с одной стороны, наиболее общим, а с другой — резко увеличивает необходимые ресурсы по сравнению с другими методами молекулярной механики.

В зависимости от пространственного распределения атомов щелочных металлов по отношению к каркасу РЗМ—F6 модели можно разделить на три группы. Пример первого типа моделей показан на рис. 2. В этих моделях во второй координационной сфере наиболее удалены от центра атомы, лежащие на продолжении связей РЗМ—фтор. На рис. 2 это атомы Na, входящие в состав связей F—Na, атомы же цезия находятся ближе к центру комплекса.

Нами были апробированы сотни различных вариантов, прежде чем удалось получить первую удачную модель. Это рутинная и нетворческая работа, в связи с этим ее описание опущено и приведен только результат. Молекулярно-динамический расчет не проводился, так как была поставлена задача подтверждения или отрицания комплексов с такой стехиометрией, которая предложена при интерпретации спектральных данных в указанных нами статьях.

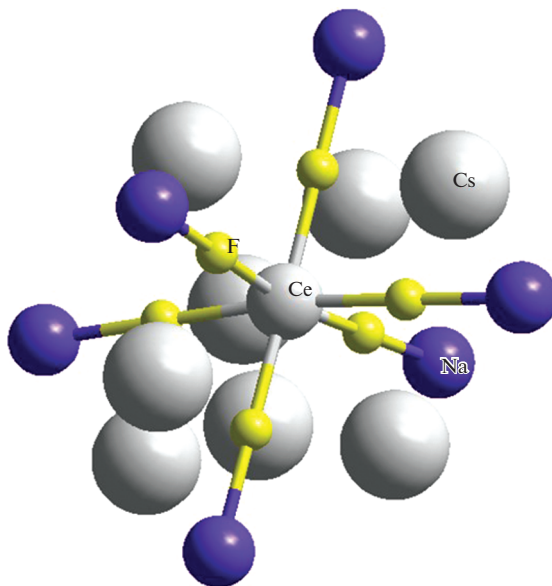


Рис. 2. Молекулярная модель, соответствующая комплексу церия, представленному на рис. 1.

В моделях второго типа, пример для которых приведен на рис. 3, более удалены атомы, не входящие в состав направленных связей (помечены два таких атома К).

При этом каркас комплекса  $\text{PrF}_6\text{Li}_6$  находится внутри сферы несвязанных атомов. Имеются также комплексы промежуточного характера (в них все атомы щелочных металлов примерно равноудалены от центра комплекса).

Например, в моделях комплексов состава  $\text{MeF}_6\text{Li}_{14}$  все атомы лития примерно равноудалены от центрального атома РЗМ, т.е. эти модели являются промежуточными по отношению к комплексам первого и второго типов (рис. 4).

Геометрические характеристики построенных моделей приведены в табл. 1. Однако не для всех составов удается построить модели качественно сходные по строению со структурой на рис. 1. Так, например, для комплексов состава  $\text{M}_{\text{РЗМ}}\text{F}_6\text{Na}_{14}$  атомы натрия координируются в одной полуплоскости так, как это показано на рис. 5.

Следует отметить тот факт, что, несмотря на кажущуюся симметричность, все модели относятся к точечной группе  $C_1$ .

В качестве приближенной оценки объема и площади поверхности построенных моделей использованы соответствующие величины, полученные при расчете в программе МОРАС-12 в модели COSMO (обычно используется при учете влияния растворителя [14]).

На следующем этапе моделирования в работе сделана попытка раскрытия механизма формирования электронной структуры построенных моделей комплексов РЗМ.

*Расчеты в приближении “SPARKLE” для РЗМ  
и с параметрами PM7 для остальных атомов*

В литературе достаточно подробно описана методика построения и “Sparkle” расчетов молекулярных комплексов лантанидов в составе органики [15]. В МОРАС-12 при выборе химического элемента нужного лантаноида в действительности загружается “overall neutral species”, который включает ион с зарядом +3 и три электрона, которые

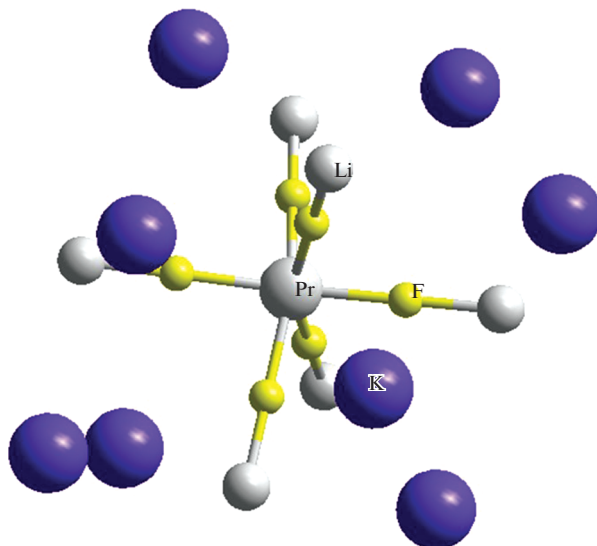


Рис. 3. Молекулярная модель комплекса  $\text{PrF}_6\text{Li}_6\text{K}_8$ .

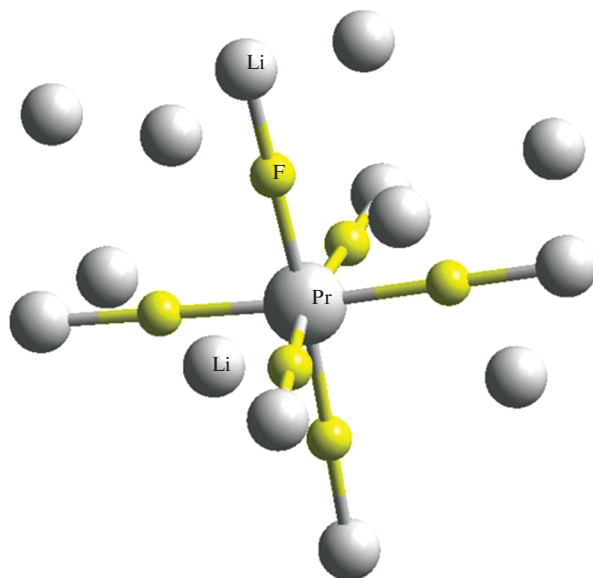


Рис. 4. Модель комплекса  $\text{PrF}_6\text{Li}_{14}$ .

распределяются по орбиталям органической части комплекса. Внутренняя электронная структура иона при этом в расчетах не учитывается. Валентные орбитали атомов РЗМ при этом не включаются в базис для нахождения молекулярных орбиталей в приближении МО ЛКАО. Фактически данное приближение дает мало информации об электронной структуре. Однако в решаемой нами задаче оно дает ответ на вопрос о

**Таблица 1.** Геометрические характеристики молекулярных моделей комплексов РЗМ, построенных методом молекулярной механики с силовым полем MM<sup>+</sup>

Состав комплекса	Длина связи ион РЗМ–F, Å	Длина связи F–Me, Å	Радиус координ. сферы R <sub>2</sub> , Å	Радиус координ. сферы R <sub>3</sub> , Å	COSMO AREA, Å <sup>2</sup>	COSMO Volume, Å <sup>3</sup>	Тип модели (1 или 2)
CeF <sub>6</sub> Na <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	2.37	3.07	4.6	3.5	581	1197	1
CeF <sub>6</sub> Cs <sub>14</sub>	2.37	2.75	5.5	3.5	830	1870	1
CeF <sub>6</sub> K <sub>14</sub>	2.37	2.75	5.1	6.1	902	1630	2
CeF <sub>6</sub> Li <sub>14</sub>	2.37	1.95	4.3	4.3	434	663	1–2
CeF <sub>6</sub> Li <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	2.37	1.95	4.3	3.3	555	1129	1
LaF <sub>6</sub> Na <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	2.41	2.26	4.7	3.4	582	1199	1
LaF <sub>6</sub> K <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	2.37	2.75	5.1	3.3	582	1200	1
LaF <sub>6</sub> Li <sub>14</sub>	2.41	1.95	4.4	4.3	436	667	1–2
PrF <sub>6</sub> Cs <sub>14</sub>	2.37	3.07	5.5	3.4	830	1870	1
PrF <sub>6</sub> Li <sub>14</sub>	2.37	1.95	4.3	4.3	434	663	1–2
PrF <sub>6</sub> Na <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	2.37	2.26	5.5	3.4	628	1278	1
PrF <sub>6</sub> Li <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	2.35	1.95	4.6	3.4	559	1139	1
PrF <sub>6</sub> Li <sub>6</sub> K <sub>8</sub>	2.35	1.95	4.3	5.7	716	1384	2
NdF <sub>6</sub> Na <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	2.36	2.26	5.4	3.4	628	1278	1
NdF <sub>6</sub> Na <sub>6</sub> K <sub>8</sub>	2.36	2.26	4.5	5.5	722	1464	2
NdF <sub>6</sub> Cs <sub>14</sub>	2.36	3.07	5.6	3.3	826	1852	1
NdF <sub>6</sub> K <sub>14</sub>	2.36	2.75	5.0	6.1	884	1919	2
SmF <sub>6</sub> Na <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	2.34	2.26	4.6	3.3	577	1189	1
SmF <sub>6</sub> Cs <sub>14</sub>	2.34	3.07	5.4	3.3	825	1859	1
SmF <sub>6</sub> K <sub>14</sub>	2.34	2.75	5.1	6.3	878	1907	2
SmF <sub>6</sub> Na <sub>6</sub> K <sub>8</sub>	2.34	2.26	4.6	5.7	741	1466	2
SmF <sub>6</sub> Li <sub>6</sub> K <sub>8</sub>	2.85	2.77	5.6	6.2	643	1545	2
SmF <sub>6</sub> Li <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	2.85	2.77	5.6	6.2	903	2029	2
SmF <sub>6</sub> Li <sub>14</sub>	2.34	1.95	4.3	4.4	431	660	1–2
EuF <sub>6</sub> Na <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	2.57	2.26	4.8	3.3	589	1213	1
EuF <sub>6</sub> K <sub>14</sub>	2.57	2.75	5.3	6.4	896	1952	2
EuF <sub>6</sub> Li <sub>14</sub>	2.57	1.95	4.5	4.4	446	679	1–2
EuF <sub>6</sub> Li <sub>6</sub> Cs <sub>8</sub>	3.08	2.77	5.8	6.3	743	1533	2

принципиальной возможности формирования самосогласованной электронной подсистемы в полученных моделях с сохранением их геометрии.

Основу всех построенных моделей составляют фрагменты XF<sub>6</sub> (X = La, Ce, Pr). Расчеты показали, что для всех лантанидов они устойчивы по отношению к процедуре оптимизации, заложенной в указанном комплексе программ в рамках полуэмпирического метода NDDO с параметрами PM-7 [16] и SPARKLE приближении для РЗМ. Качественно их структура практически одинакова. При этом, как и следовало ожидать, для данного приближения, наборы собственных значений энергий (энергетические диаграммы) для них практически одинаковы. На рис. 6 показана типичная молекулярная модель центрального фрагмента комплекса на основе иона лантана.

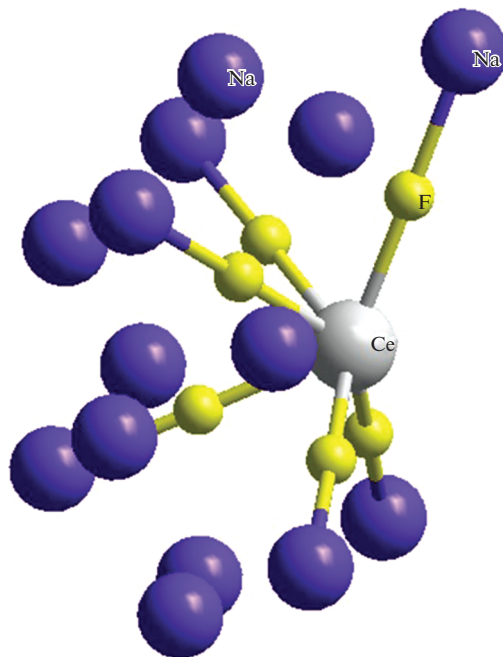


Рис. 5. Молекулярная модель комплекса  $\text{CeF}_6\text{Na}_{14}$ .

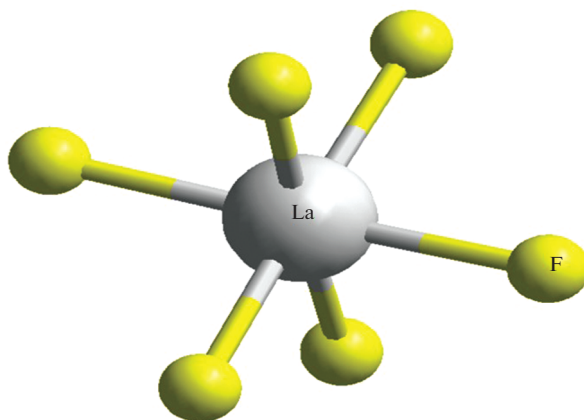


Рис. 6 Молекулярная модель центральной части комплекса на основе иона La (первая координационная сфера).

В табл. 2 приведены собственные значения энергий этой модели, а на рис. 7 – соответствующая им плотность электронных состояний для альфа-электронов.

Из сопоставления с энергетической диаграммой атомов фтора в параметризации РМ-7 следует, что 45 электронов “каркаса” комплексов расположены на 24 МО – орбиталях, базисом для которых являются  $2s$  и  $2p$  атомные орбитали фтора. По три энер-

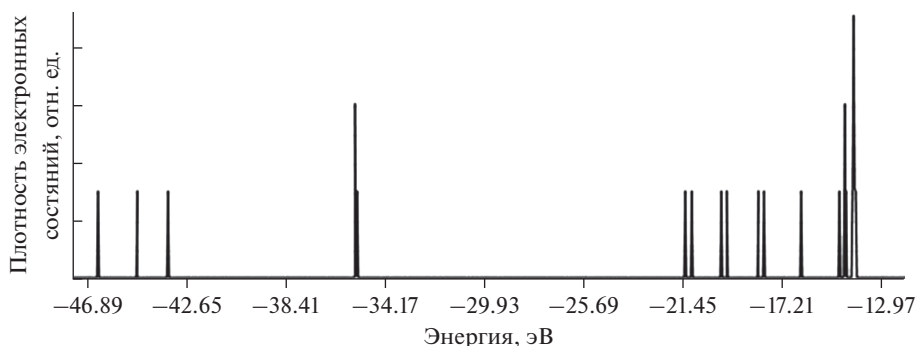


Рис. 7. Плотность электронных альфа-состояний комплекса  $\text{LaF}_6$  в SPARKLE-приближении.

гетических уровня, соответствующих  $2s$ -орбиталям, расположены вблизи значений 45 и 35 эВ. Заселенные уровни, соответствующие  $2p$ -орбиталям располагаются в области от  $-20$  до  $-14$  эВ.

Все рассматриваемые комплексы формируются в результате координации каркасом  $\text{LaF}_6$  из 14 атомов щелочных металлов. В результате модель дополняется 14 электронами, а в базис включаются  $14s$  и  $42p$  АО. Расчеты показали, что качественно изменение электронной структуры не зависит от индивидуальности щелочного металла. Три из дополнительных 14 электронов располагаются на вакантных уровнях каркаса. Оставшиеся электроны заселяют 6 новых энергетических уровней, расположенных в области отрицательных значений шириной порядка 4 эВ в высокоэнергетической части спектра. Вакантные уровни при этом расположены, как правило, в области положительных значений.

Таблица 2. Собственные значения энергии  $\text{LaF}_6$  в SPARKLE-приближении

Альфа-собственные значения (Alpha eigenvalues)				
-46.48155	-44.85311	-43.52734	-35.51889	-35.50164
-35.43231	-21.43564	-21.18031	-19.91908	-19.66081
-18.32609	-18.09443	-16.51827	-14.87024	-14.65428
-14.64370	-14.58003	-14.29066	-14.27792	-14.27438
-14.26026	-14.20851	-14.19676	-7.27713	
Бета-собственные значения (Beta eigenvalues)				
-46.43191	-43.57697	-41.95144	-35.51632	-35.50098
-35.43231	-21.48428	-21.22760	-19.88959	-19.87037
-19.65954	-19.61343	-16.46607	-14.65902	-14.64590
-14.58003	-14.29206	-14.28290	-14.27827	-14.26840
-14.20851	-14.19676	-7.32936	-5.65984	



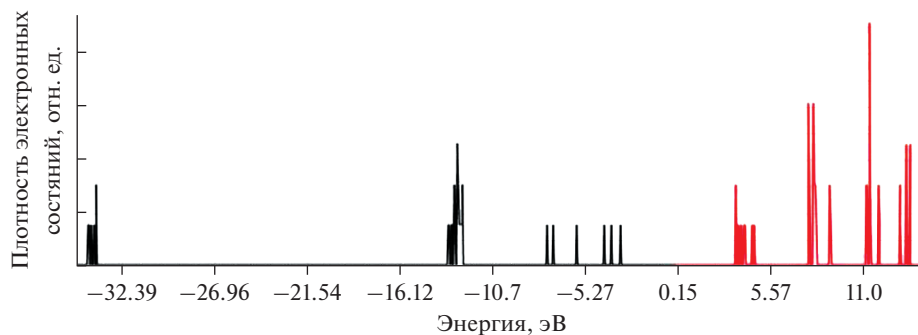


Рис. 8. Плотность электронных состояний модели LaF<sub>6</sub>Li<sub>14</sub> в SPARKLE приближении.

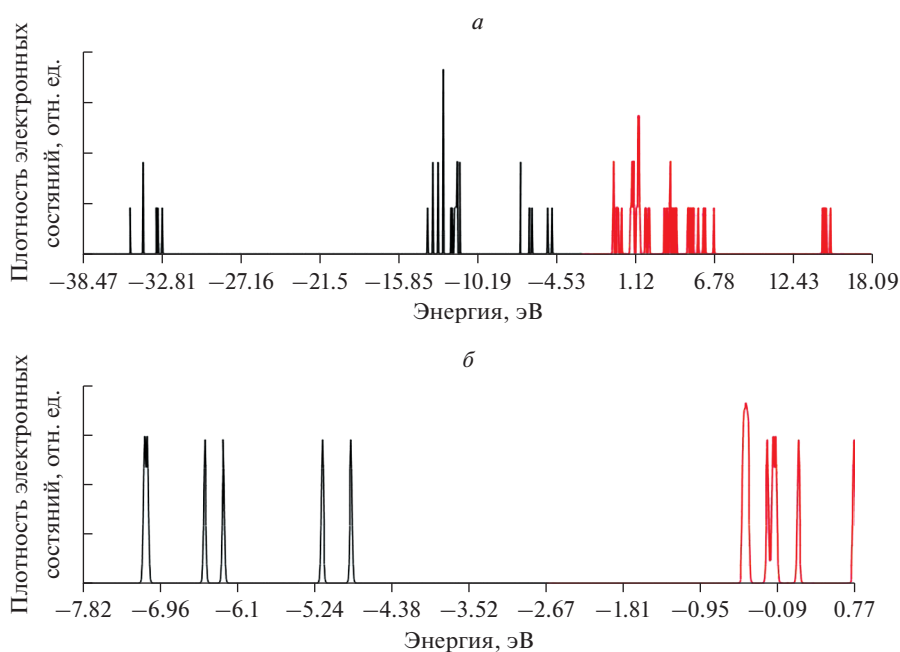


Рис. 9. Плотность электронных состояний: а) модели LaF<sub>6</sub>K<sub>14</sub> в SPARKLE приближении, б) область плотности состояний, сформированная атомами калия.

Интересен тот факт, что исчезает имевшее место в каркасе разбиение 6 уровней *s*-орбиталей на две группы. В комплексах они группируются в одной, достаточно узкой области. Область уровней *p*-орбиталей сдвигается вправо по оси энергий на величину  $\Delta E$ , зависящую от природы щелочного металла.

В качестве примера на рис. 8 приведена, плотность электронных состояний для комплекса LaF<sub>6</sub>Li<sub>14</sub>.

Видно, что уровни атомов лития образуют новую группу занятых и вакантных состояний в высокоэнергетической части спектра.

Подобна же плотность состояний для комплексов LaF<sub>6</sub>K<sub>14</sub> и LaF<sub>6</sub>Cs<sub>14</sub> после их оптимизации в данном приближении (рис. 9, 10).

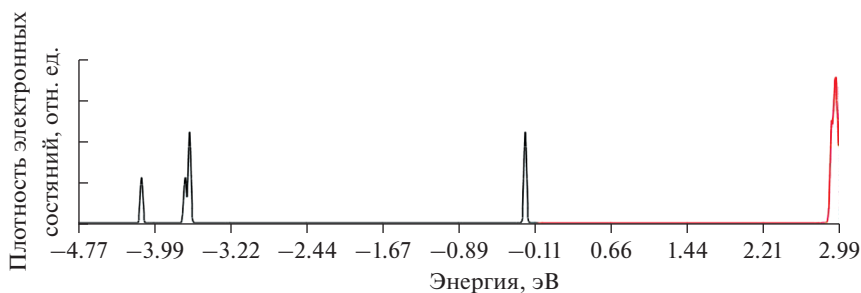


Рис. 10. Область плотности электронных состояний модели  $\text{LaF}_6\text{Cs}_{14}$  в SPARKLE приближении, сформированная атомами цезия.

Выборочные характеристики электронной структуры комплексов приведены в табл. 3.

*Расчеты с параметрами PM-7 для комплексов на основе лантана*

Лантан – единственный элемент из РЗМ, для которого проведена параметризация методом PM-7 в валентном приближении [16].

В отличие от расчетов предыдущего раздела, здесь в базис для разложения МО включены 9 валентных АО лантана (одна  $6s$ , три  $6p$  и пять  $5d$ ). Из сопоставления плотности электронных состояний на рис. 7 и 11 и в табл. 2 и 3 видно, что уровни, внесенные атомом лантана в энергетический спектр каркаса  $\text{LaF}_6$ , не заполнены и лежат в высокоэнергетической области.

Для комплексов с атомами щелочных металлов интерпретация энергетического спектра усложняется тем, что в базис дополнительно включено по 4 валентных  $s$  и  $p$

Таблица 3. Характеристики электронной структуры ряда комплексов в SPARKLE приближении

Состав комплекса	Энергия ВЗМО, эВ	Энергия НВМО, эВ	Область уровней $s$ -орбиталей фтора, эВ	$\Delta E$ , эВ	Дип. момент, Дб
$\text{LaF}_6\text{Li}_{14}$	-3.23/-3.93	3.48/-0.4	-33.8...-34.3 -34.1...-36.8	2/1.5	1.42/24.5
$\text{LaF}_6\text{K}_{14}$	-4.83/-4.76	-0.68/-0.47	-32.7...-34.9 -33.9...-35.7	3/2	12.5/9.72
$\text{LaF}_6\text{Cs}_{14}$	-3.63/-3.67	-0.21/-0.4	-34.1...-36.8	2/1.5	21.9/15.4
$\text{CeF}_6\text{Li}_{14}$	-3.28	3.46	-33.8...-34.4	2	2.04
$\text{CeF}_6\text{Cs}_{14}$	-3.61	-0.22	-31.7...-32.5	4	2.16
$\text{SmF}_6\text{Li}_{14}$	-3.4	3.48	-34.0...-34.4	2	2.16
$\text{EuF}_6\text{Li}_{14}$	-3.33	3.36	-33.7...-34.4	2	4.12
$\text{PrF}_6\text{Cs}_{14}$	-3.62	-0.22	-31.7...-32.4	3.7	21.9
$\text{NdF}_6\text{Li}_{14}$	-3.26	3.45	-33.9...-34.5	2.1	2.16

\* Для лантана в числителе расчеты в SPARKLE приближении, в знаменателе – в валентном приближении с параметрами PM-7.

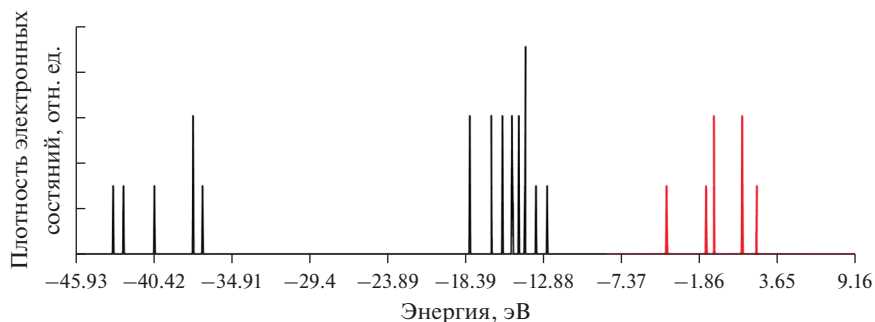


Рис. 11. Плотность электронных состояний для модели LaF<sub>6</sub> с параметрами PM-7.

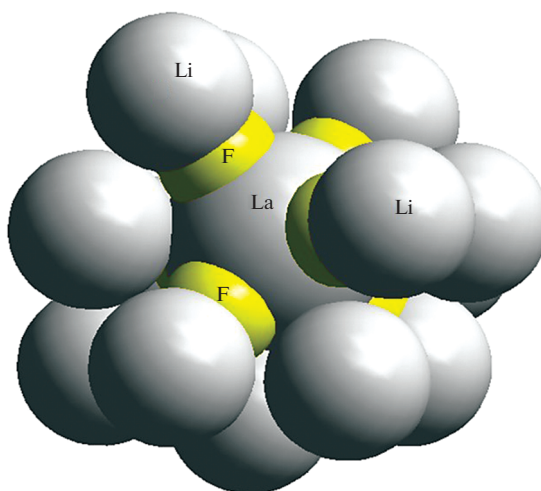


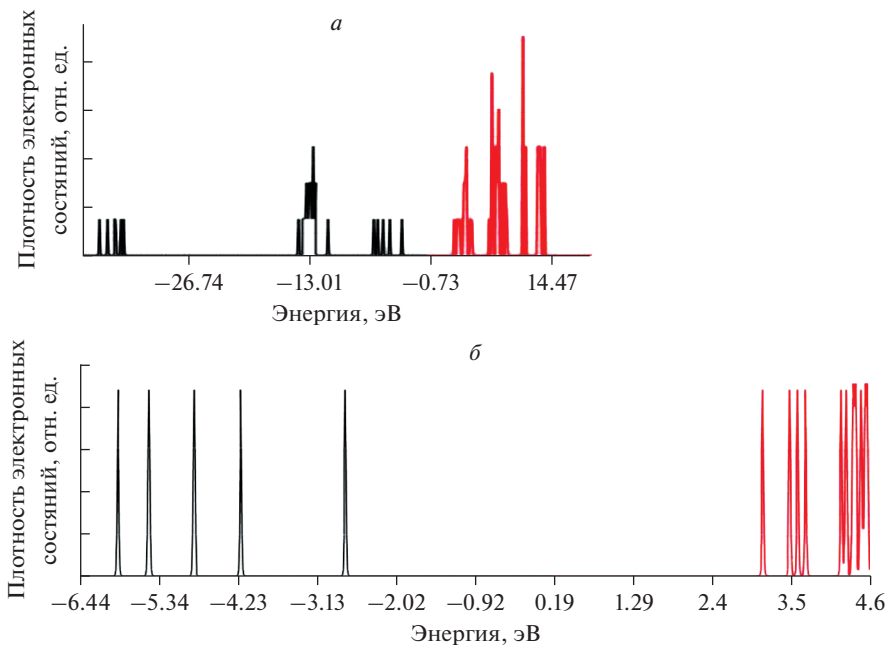
Рис. 12. Модель перекрывающихся сфер комплекса LaF<sub>6</sub>Li<sub>14</sub>.

АО от каждого атома. 56 энергетических уровней этих атомов перемешиваются с уровнями каркаса комплекса. В качестве примера на рис. 13 приведена плотность состояний для модели LaF<sub>6</sub>Li<sub>14</sub> (рис. 12). Однозначно можно утверждать, что только шесть из них попадает в область отрицательных значений, и они заполнены.

Плотность электронных состояний для этого комплекса приведена на рис. 13.

Плотность состояний внутренних уровней также претерпевает изменения: средняя область несколько сужается и примерно на 2 эВ смещается в область более высоких энергий (вправо по оси энергий). Качественные особенности плотности состояний для других комплексов лантана аналогичны. Количественные данные для ряда из них приведены в табл. 4. Сравнение расчетных данных показывает, что отличия двух использованных приближений незначительны.

Основываясь на данных работы [17] предполагается на основе расширения базиса АО атомов РЗМ более адекватное описание электронной структуры, позволяющее перейти к расчету спектральных характеристик.



**Рис. 13.** Плотность электронных состояний комплекса LaF<sub>6</sub>Li<sub>14</sub>: *a* – полный диапазон, *б* –высокоэнергетическая область.

**Таблица 4.** Собственные значения энергии модели LaF<sub>6</sub> в валентном приближении с параметрами РМ-7

Альфа-собственные значения (alpha eigenvalues)				
-43.25658	-2.48868	-40.34189	-37.56618	-37.55844
-36.90627	-18.10436	-18.06967	-16.54633	-16.51360
-15.77500	-15.76171	-15.08670	-15.08373	-15.03018
-14.61523	-14.60942	-14.22067	-14.18237	-14.16512
-14.16327	-13.37792	-12.60725	-4.17809	-1.39117
-0.85994	-0.84965	1.14408	1.14869	2.12764
72.75209	73.91774	73.92318		
Бета-собственные значения (Beta eigenvalues)				
-43.24757	-40.35081	-39.58284	-37.56615	-37.55841
-36.90624	-18.11228	-18.08020	-17.33761	-17.32831
-16.53863	-16.50313	-15.08733	-15.08610	-15.03086
-14.61528	-14.60945	-14.22066	-14.18236	-14.16515
-14.16331	-13.36641	-4.18943	-3.41860	-1.39104
-0.86011	-0.84965	1.14425	1.14872	2.12770
72.75212	73.91777	73.92324		

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построены молекулярные модели комплексов, формирование которых постулируется при введении в солевые фторидные расплавы ионов редкоземельных элементов группы лантана. Методом молекулярной механики с силовым полем MM<sup>+</sup> определены их геометрические характеристики для состояний, соответствующих минимумам поверхности потенциальной энергии.

Установлено, что эти модели устойчивы по отношению к оптимизации, проведенной полуэмпирическим квантовохимическим методом PM7 в SPARKLE приближении и в валентном приближении с учетом *s*, *p*, *d* АО для атомов РЗМ.

Показано, что, несмотря на определяющий вклад в плотность состояний каркаса комплекса RF<sub>6</sub> (R – ион редкоземельного металла – La, Ce, Pr, Nd, Sm), влияние атомов во второй координационной сфере на электронный спектр значимо и зависит от природы щелочного металла в ней.

Построенные модели перспективны для последующих расчетов спектральных характеристик.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photiadis G.M., Voyiatzis G.A., Kipouros G.J., Papatheodorou G.N. Raman spectroscopic study of NdCl<sub>3</sub>–ACl (A = Li, Na, K, Cs and Ca) systems in the solid and liquid states // Oeye Symp. Conference. 1995. P. 313–324.
2. Photiadis G.M., Borresen B., Papatheodorou G.N. Vibration modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts LnBr<sub>3</sub>–KBr (Ln = La, Nd, Gd) and NdCl<sub>3</sub>–ACl (A = Li, Na, K, Cs) // J. Chemical Society. Faraday trans. 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.
3. Барбанель Ю.А., Котлин В.П., Клокман В.Р. Комплексообразование лантаноидов и актиноидов в галидных расплавах // Радиохимия. 1979. **5**. С. 694–705.
4. Барбанель Ю.А., Лумпов А.А. Высокотемпературные спектры трихлоридов плутония и празеодима // Радиохимия. 1987. **6**. С. 730–741.
5. Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норичин С.И., Истомина С.А. Электронные спектры отражения Ce<sup>3+</sup> в расплавах BeF<sub>2</sub> и В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> // Физика и химия стекла. 2014. **40**. С. 407–412.
6. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А. Электронные спектры ионов Nd(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов // Расплавы. 2015. **4**. С. 3–11.
7. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А. Электронные спектры растворов трифторида празеодима в расплавленных фторидах щелочных металлов // Журнал неорганической химии. 2015. **60**. С. 1717–1772.
8. Барбанель Ю.А. Координационная химия *f*-элементов расплавов. М: энергоатомиздат. 1985.
9. Stewart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2012. <http://OpenMOPAC.net>.
10. HyperChem version 8.10. <http://www.hyper.com/index.html>
11. Alex A. Granovsky, Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
12. <https://sourceforge.net/projects/mocalc2012/>.
13. Хельтге Х.-Д., Зиппель В., Роньян Д., Фолькерс Г. Молекулярное моделирование: теория и практика. Изд-во “Лаборатория знаний”. 2015.
14. Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chemical Society: Perkin Transactions. 1993. **2**. P. 799–805.
15. Filho M.A.M., Dutra J.D.L., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. Sparkle / RM1 Parameters for the Semiempirical Quantum Chemical Calculations of Lanthanide Complexes // The Royal Society of Chemistry. 2013. **3**. P. 16747–16755.
16. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDO approximations and re-optimization of parameters // J. Molecular Modeling. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
17. Юрьева Э.И., Резнических О.Г., Бамбуров В.Г. Квантовохимические особенности межатомных La–O – взаимодействий в системах LnNb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (La = Ln, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) // ФТТ. 2010. **52**. № 2. С. 215–220.

## MOLECULAR MODELS OF COMPLEXES BASED ON REM IONS IN FLUORIDE SALT MELTS

I. A. Babina<sup>1</sup>, B. S. Vorontsov<sup>2</sup>, V. V. Moskvina<sup>2</sup>, A. O. Babin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia

<sup>2</sup>Kurgan State University, Kurgan, Russia

Fluoride salt melts are used in many metallurgical processes and technologies. It is known that even very small additions of REM (rare earth metals) significantly change their structurally sensitive properties. Possible mechanisms of such influence and different models of REM ion participation in the structure formation of fluoride melts are discussed. The possibility of the formation of  $\text{LnF}_6\text{Me}_{14}$  complexes ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu}$ ;  $\text{Me} = \text{Li, Na, K, Cs}$ ) by REM (rare earth metal) ions in fluoride salt melts has been confirmed by the methods of molecular mechanics and quantum chemistry. Such a composition is postulated in the literature on the basis of the interpretation of spectral data and the hypothesis of the proximity of the structures of fluoride salts in the liquid and solid states at high temperatures. The calculated data on the geometric structure of molecular models of such complexes in the region of the minima of the potential energy surface are presented. Three types of structures with different geometric structures have been identified. The possibility of forming a self-consistent electronic subsystem in models with optimized geometry is shown. The features of the density of electronic states in the valence and SPARKLE approximations are analyzed. It is shown that the electronic levels of the alkali metal atoms coordinated by REM ions significantly affect the density of the electronic states of the base of the complex, which indicates the prospects of the obtained models for further investigation of the spectral properties. The constructed models are promising for subsequent calculations of spectral characteristics. Molecular models of complexes are shown, the formation of which is postulated by the introduction of ions of rare-earth elements of the lanthanum group into salt fluoride melts. Their geometric characteristics for the states corresponding to the minima of the potential energy surface are determined by the method of molecular mechanics with the MM+ force field. The development of an alternative approach, which begins with the construction of molecular models of complexes based on REM and is covered by the calculation of various spectral characteristics associated with the electronic structure and geometry of these complexes.

*Keywords:* molecular model complexes, a model experiment, the molten fluoride ions, the spectral characteristics of the electronic structure

### REFERENCES

1. Photiadis G.M., Voyiatzis G.A., Kipourou G.J., Papatheodorou G.N. Raman spectroscopic study of  $\text{NdCl}_3\text{-ACl}$  ( $\text{A} = \text{Li, Na, K, Cs}$  and  $\text{Ca}$ ) systems in the solid and liquid states // Oeye Symp. Conference. 1995. P. 313–324.
2. Photiadis G.M., Borresen B., Papatheodorou G.N. Vibration modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts  $\text{LnBr}_3\text{-KBr}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$ ) and  $\text{NdCl}_3\text{-ACl}$  ( $\text{A} = \text{Li, Na, K, Cs}$ ) // J. Chemical Society. Faraday trans. 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.
3. Barbanel' Yu.A., Kotlin V.P., Klokman V.R. Kompleksoobrazovaniye lantanoidov i aktinoidov v galidnykh rasplavakh [Complexation of lanthanides and actinides in halide melts] // Radiokhimiya. 1979. **5**. P. 694–705. [In Russian].
4. Barbanel' Yu.A., Lumpov A.A. Vysokotemperaturnyye spektry trikhloridov plutoniya i prazeodima [High-temperature spectra of plutonium and praseodymium trichlorides] // Radiokhimiya. 1987. **6**. P. 730–741. [In Russian].
5. Khokhryakov A.A., Payvin A.S., Noritsin S.I., Istomin S.A. Elektronnyye spektry otrazheniya  $\text{Ce}^{3+}$  v rasplavakh  $\text{BeF}_2$  i  $\text{B}_2\text{O}_3$  [Electronic reflection spectra of  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{BeF}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  melts] // Fizika i khimiya stekla. 2014. **40**. P. 407–412. [In Russian].
6. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Payvin A.S., Lizin A.A. Elektronnyye spektry ionov Nd(III) v rasplavlennykh floridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of Nd (III) ions in molten fluorides of alkali metals] // Rasplavy. 2015. **4**. P. 3–11. [In Russian].
7. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Payvin A.S., Lizin A.A. Elektronnyye spektry rastvorov triflorida prazeodima v rasplavlennykh floridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of solu-

- tions of praseodymium trifluoride in molten fluorides of alkali metals] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 2015. **60**. P. 1717–1772. [In Russian].
8. Barnabel' Yu.A. Koordinatsionnaya khimiya *f*-elementov rasplavov [Coordination chemistry of *f*-elements of melts. M: energoatomizdat]. M.: Energoatomizdat. 1985. [In Russian].
  9. Stewart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2012. <http://OpenMOPAC.net>.
  10. HyperChem version 8.10. <http://www.hyper.com/index.html>.
  11. Alex A. Granovsky, Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
  12. <https://sourceforge.net/projects/mocalc2012/>.
  13. Heltier H.-D., Zippel V., Ronyan D., Volkens G. Molekulyarnoye modelirovaniye: teoriya i praktika. [Molecular modeling: theory and practice]. Izd-vo "Laboratoriya znaniy". 2015.
  14. Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chemical Society: Perkin Transactions. 1993. **2**. P. 799–805.
  15. Filho M.A.M., Dutra J.D.L., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. Sparkle / RM1 Parameters for the Semiempirical Quantum Chemical Calculations of Lanthanide Complexes // The Royal Society of Chemistry. 2013. **3**. P. 16747–16755.
  16. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDO approximations and re-optimization of parameters // J. Molecular Modeling. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
  17. Yurieva E.I., Reznitskikh OG, Bamburov V.G. Kvantovokhimicheskiye osobennosti mezhatomnykh La–O – vzaimodeystviy v sistemakh LnNb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (La = Ln, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) [Quantum-chemical features of interatomic La–O – interactions in systems] // FTT. 2010. **52**. № 2. P. 215–220. [In Russian].