

СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНА La(III) В КЛАСТЕРАХ $(\text{LaCl}_3)_n$ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В.Ю. Бузько^{1,2*}, Г.Ю. Чуйко¹, Х.Б. Кушхов³

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Лаборатория молекулярного моделирования химических процессов и соединений, РМЦ
«Югтехинформ», Краснодар, Россия

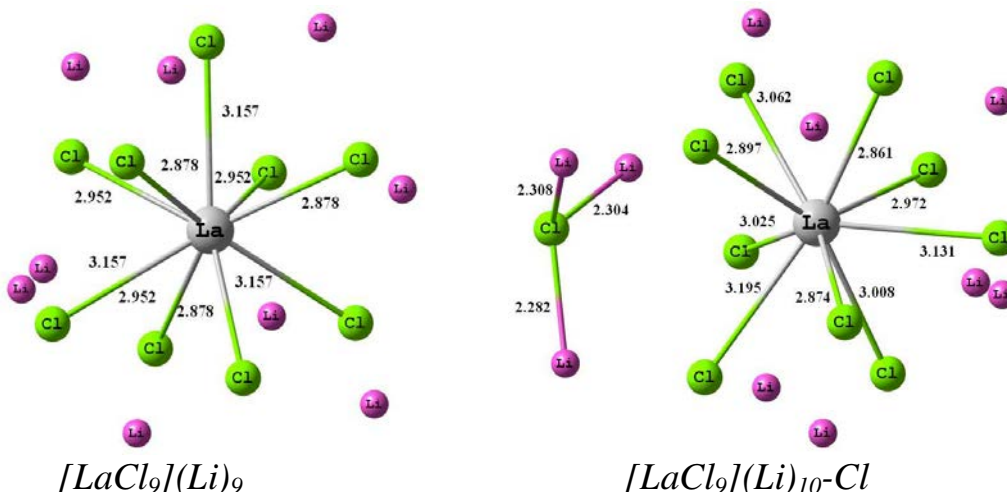
³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия
*e-mail: buzkonmr@mail.ru

Сольватационное состояние иона La(III) в расплавах его хлоридных солей и бинарных хлоридных системах изучается на протяжении долгих лет, однако согласованного мнения о типе основных частиц La(III) в структуре расплавов типа $\text{LaCl}_3\text{-MCl}$ до сих пор нет. Расплавы солевой системы $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ являются перспективными средами для пироэлектрoхимического репроцессинга облученного ядерного топлива [1], также как и солевая система $\text{LaCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ [2-6]. Таким образом, представляет интерес изучение сольватационного состояния иона La(III) в хлоридных расплавах на основе LiCl .

Нами была изучена сольватация иона La(III) в модельных кластерах $(\text{LiCl})_n$ ($n=6-12$) с использованием квантовохимического подхода теории функционала плотности в локальном приближении функционала SVWN5 и дубль-зета базисного набора LANL2DZdp с соответствующим псевдопотенциалом LANL2DZ. Производилось моделирование по 3-4 структуры различных составов кластеров $[\text{LaCl}_n](\text{Li})_n$ с полной оптимизацией геометрии без каких либо ограничений в симметрии. Для определения средних значений расстояний La-Cl , La-Li и углов Cl-La-Cl использовались наиболее энергетически устойчивые структуры.

Обнаружено, что в модельных кластерах $[\text{LaCl}_n](\text{Li})_n$ наибольшее координационное число (КЧ) иона La(III) составляет 9. Для кластеров $[\text{LaCl}_n](\text{Li})_n$ ($n = 10-12$) характерна структура мостиковых комплексов типа $[\text{LaCl}_9](\text{Li})_9\text{-Cl}_x\text{-Li}_x$. Рассчитанное среднее расстояние La-Cl в наиболее устойчивом кластере состава $[\text{LaCl}_9](\text{Li})_9$ (рисунок) составляет $2,995 \pm 0,144 \text{ \AA}$, среднее расстояние La-Li $3,788 \pm 0,238 \text{ \AA}$, а средний угол Cl-La-Cl между связями La-Cl составляет $70,78 \pm 6,2^\circ$. Для наиболее устойчивого кластера мостикового строения $[\text{LaCl}_9](\text{Li})_9\text{-Cl-Li}$ (рисунок) среднее расстояние La-Cl составляет $3,003 \pm 0,115 \text{ \AA}$, среднее расстояние La-Li $3,927 \pm 0,441 \text{ \AA}$, при этом наиболее удаленный хлорид-анион из второй координационной сферы находится на расстоянии $1,45 \text{ \AA}$ далее хлорид-анионов из первой координационной сферы комплексного аниона $[\text{LaCl}_9]^{6-}$.

Рассчитанные средние расстояния La-Cl в наиболее устойчивых кластерах состава $[\text{LaCl}_n](\text{Li})_n$ приведены в таблице. Анализ данных таблицы 1 позволяет сделать вывод, что по достижению КЧ иона La(III) равного 9 дальнейшее дополнение десятого хлорид-аниона практически не приводит к увеличению среднего расстояния La-Cl в сольватокомплексе.



$[LaCl_9](Li)_9$

$[LaCl_9](Li)_{10-Cl}$

Рисунок. Структуры наиболее устойчивых комплексов состава $[LaCl_9](Li)_9$ и $[LaCl_9](Li)_{10-Cl}$.

Таблица. Рассчитанные средние расстояния La-Cl в модельных кластерах $[LaCl_n](Li)_n$.

n	6	7	8	9	10
$R(La-Cl)_{cp}, \text{ \AA}$	2,867	2,876	2,919	2,996	3,003

Согласно экспериментальным данным работы [7] на основании XAFS изучения расплавов системы $(LaCl_3)_{0,3}-(LiCl-KCl)_{0,7}$ при 1023 К среднее расстояния La-Cl составляет $2,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$ при среднем значении КЧ = 6,8, что хорошо согласуется с данными таблицы 1.

Таким образом, проведенные квантовохимические расчеты структуры и энергетики образования модельных кластеров $[LaCl_n](Li)_n$ с помощью теории функционала плотности показывают, что в солевых расплавах на основе LiCl структурной единицей с максимальной величиной КЧ для иона La(III) может являться комплексный анион $[LaCl_9]^{6-}$.

Список литературы

1. Sakamura Y. // *Electrochimica Acta*. 2012. V. 80. P. 308–315.
2. Kurata M., Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K. // *Journal of Nuclear Materials*. 1995. V. 227. P. 110–121.
3. Castrillejo Y., Bermejo M. R., Martínez A. M., Díaz Arocas P. // *Journal of Mining and Metallurgy*. B. 2003. V. 39. № 1-2. P. 109–135.
4. Shirai O., Yamana H., Arai Y. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. № 408–412. P. 1267–1273.
5. Yamada D. Murai T., Moritani K., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H., Kinoshita K., Yamana H. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. № 444–445. P. 557–560.
6. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Prabhakara Reddy B., Nagarajan K. // *Electrochimica Acta*. 2012. V. 59. P. 245–255.
7. Okamoto Y., Suzuki S., Shiwaku H., Ikeda-Ohno A., Yaita T., Madden P.A. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 4664–4671.