

УДК 544.183.2

***Ab initio* ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ
MX–NdX₃ (M – Na, K, Rb, Cs; X – F, Cl)**© 2023 г. Ю. В. Стулов^{а, *}, С. В. Антипов^а, С. А. Кузнецов^а^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

*e-mail: iu.stulov@ksc.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 14.06.2023 г.

Принята к публикации 02.07.2023 г.

В работе представлены результаты *ab initio* исследований структуры модельных аналогов солевых расплавов, содержащих комплексы неодима. Актуальность этой работы определяется в основном необходимостью развития методов и технологий рециклинга электронных и магнитных материалов, которые являются вторичным источником редкоземельных металлов. Квантовохимические расчеты, в свою очередь, являются мощным инструментом для исследования структурных особенностей модельных аналогов реальных высокотемпературных солевых расплавов. Расчеты выполнены методами Хартри–Фока и теории функционала плотности при помощи квантовохимического пакета программ Firefly 8.20. Предложен подход, позволяющий рассчитывать энергии взаимодействия в трехкомпонентной модельной системе, состоящей из комплекса неодима, внешнесферной катионной оболочки и оставшейся части кластера. Определены энергии взаимодействия комплекса неодима с остальными фрагментами системы. Исследовано влияние количества внешнесферных катионов на рассчитанные энергии взаимодействия и установлены составы наиболее устойчивых частиц вида “комплекс неодима + внешнесферная оболочка”. Проведен сравнительный анализ данных, полученных с помощью квантовохимических расчетов, с результатами, имеющимися в мировой научной литературе. В том числе, включая прямые спектроскопические исследования расплавленных солей, содержащих комплексы неодима. Показано, что расчетные межатомные расстояния Nd–X (где X – F, Cl) хорошо согласуются с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Для модельных систем $18MCl + M_3NdCl_6$ (где M – Na, K, Rb, Cs) рассчитаны теоретические спектры комбинационного рассеивания и установлено хорошее согласие расчетного и экспериментального значения частоты самой интенсивной линии спектра. Полученные результаты позволяют утверждать, что выбранные нами модельные системы можно использовать в качестве минимально возможных для исследования структуры расплавленных солей с помощью квантовохимических методов.

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, метод Хартри–Фока, теория функционала плотности, стабильность комплексов неодима

DOI: 10.31857/S0235010623060099, **EDN:** YZPSXF

ВВЕДЕНИЕ

Стратегические металлы, такие как кобальт, литий, металлы платиновой группы, гафний, тантал, галлий и особенно редкоземельные металлы (РЗМ), на сегодняшний день являются основополагающими для разработки эффективных, высокотехноло-

гичных устройств и продуктов [1, 2]. В общем случае для получения редкоземельных металлов могут быть использованы два подхода. Первый — это разработка старых и новых месторождений РЗМ, их извлечение из донных океанских отложений или выделение из угольной золы. Второй подход — использование в качестве сырья электронных отходов, что может покрывать значительную часть спроса на РЗМ. По оценкам [1], ежегодно на свалках по всему миру размещается около 50 миллионов тонн электронных отходов.

Ценными редкоземельными элементами являются неодим и диспрозий, поскольку они необходимы для производства сильных постоянных магнитов, используемых во многих отраслях промышленности (например, жесткие диски, ветрогенераторы, электромобили, магнитные сепараторы и т.д.) [3]. Все это делает неодимовые магниты, перспективным вторичным сырьем для переработки и извлечения РЗМ [4].

Расплавленные соли являются перспективной средой для извлечения различных РЗМ, но для создания масштабируемой технологии переработки электронных и магнитных отходов в среде расплавленных солей электрохимическими методами необходимы систематические исследования как электрохимических свойств РЗМ, так и изучение структуры и физико-химических свойств расплавленных солей, содержащих комплексные ионы редкоземельных металлов [5]. Исследование структуры солевых расплавов, особенно содержащих анионы фтора, представляет собой непростую задачу, в частности для прямых спектроскопических исследований требуется сложное и дорогое оборудование. Наличие в составе расплава анионов F^- сильно ограничивает выбор материалов для изготовления экспериментальной ячейки, вследствие высокой химической активности фтора в расплавленных солях. В связи с этим квантовохимическое моделирование является эффективным методом для исследования структуры расплавленных солей.

В работе [6] были рассмотрены нециклические трехкомпонентные системы ABC, которые получаются за счет взаимодействия между фрагментами (молекулами, ионами и другими частицами) A, B и C. Авторами [6] было введено понятие “энергия стабилизации”, как разность энергий системы ABC или фрагментов AB, BC и AC и суммы энергий компонентов, взятых в геометрии ABC или AB, BC и AC, соответственно. энергия стабилизации показывает, насколько стабилизируется система, состоящая из двух или трех отдельных компонентов, в случае если эти компоненты образуют фрагменты AB, BC или AC или систему ABC, соответственно.

Подобный подход может быть использован как для сложных систем, включающих достаточно большие органические молекулы [7], так и для исследования процессов переноса протона [8] и изучения стабильности различных неорганических молекул [9]. В целом можно отметить, что подобный анализ является универсальным и не зависит от природы взаимодействующих частиц и числа фрагментов, на которые разбивается исходная система [10].

Ранее данный подход был использован для квантовохимического обоснования стабильности частиц вида “комплекс + внешнесферная оболочка” на примере систем, содержащих комплексы хрома [11], ниобия [12] и титана [13]. Кроме этого исследования модельных систем вида $18MX + M_3NdX_6$ является необходимым шагом для квантовохимического анализа процессов переноса электрона. Выбор модельных систем $18MX + M_3NdX$ в основном обусловлен требованием сферичной симметрии 3-ей координационной сферы (т.е. окружающих ионов электролита) комплексного иона. Меньшие по размеру модельные системы не могут удовлетворить требованиям симметрии, что может внести ошибку в определяемую величину энергии взаимодействия. Определение состава второй координационной сферы комплексов необходимо для корректного построения модели в соответствии с теорией Маркуса как было показано в предыдущих наших работах [14, 15], посвященных квантовохимическим оценкам энергии активации при электрохимическом переносе электрона. Структурные пара-

метры, такие, как расстояния неодим—лиганд и неодим—внешнесферный катион, являются необходимыми для построения модели комплекса рядом с двойным электрическим слоем у поверхности электрода для последующего исследования переноса электрона методом анализа граничных орбиталей, как это было продемонстрировано в работах [16–18].

Проведенный анализ показывает, что разработка подходов и методов компьютерной химии позволяет существенно снизить затраты на проведение исследований, а также расширить набор расплавленных систем доступных для изучения. Целью данной работы являлось квантовохимическое исследование систем $\text{MX}-\text{NdX}_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) для нахождения состава наиболее стабильных частиц вида “комплекс неодима + внешнесферная оболочка” и определения структурных параметров таких частиц.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчеты проведены с помощью пакета квантовохимических программ Firefly [19], частично основанного на исходных кодах программы GAMESS(US) [20], методами Хартри—Фока и теории функционала плотности DFT/B3LYP. Для неодима использовался базис ECP49MWB научной группы Stuttgart/Cologne [21, 22]. Базисные наборы для остальных элементов были получены с использованием базы данных “Basis Set Exchange” [23–25]. Для катиона Na^+ использовался базис Crenbl ECP [26], а для катионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ — базисы Stuttgart RCS 1997 ECP [27]. Анионы фтора и хлора описывались семейством базисов Stuttgart RLC ECP [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизированные структуры (оптимизация выполняется путем минимизации полной энергии системы) модельных систем $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdCl}_6$ представлены на рис. 1. Общий вид и структура модельных систем не претерпевает значительных изменений при переходе к модельным системам $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdF}_6$ и к $18\text{MF} + \text{M}_3\text{NdF}_6$ вследствие близости свойств ионов Cl^- и F^- . Комплекс неодима имеет 6-координированную октаэдрическую структуру с неравными длинами связей $\text{Nd}-\text{X}$. Минимальные ($r_{\min}(\text{Nd}-\text{X})$) и максимальные ($r_{\max}(\text{Nd}-\text{X})$) длины связей представлены в табл. 1. Из этих данных видно, что межионное расстояние “неодим—лиганд” увеличивается в ряду $\text{Na}-\text{K}-\text{Rb}-\text{Cs}$ по мере увеличения ионного радиуса щелочного металла.

Энергия образования внешней катионной оболочки E_{os} в наших системах, рассчитанная по уравнению:

$$E_{\text{os}} = E(\text{Sys}) - E(\text{com}) - n \cdot E(\text{M}^+), \quad (1)$$

где $E(\text{Sys})$, $E(\text{com})$ и $E(\text{M}^+)$ — энергии фрагментов $n\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$ модельной системы $18\text{MX} + \text{M}_3\text{NdX}_6$, свободного комплекса NdX_6^{3-} , и свободного катиона M^+ соответственно представлена на рис. 2. Величина энергии E_{os} характеризует энергию взаимодействия свободного комплекса NdX_6^{3-} с внешнесферной оболочкой. Эта зависимость всегда имеет минимум при некотором значении n [29–31]. Этот минимум обусловлен возрастающим отталкиванием внешнесферных катионов при увеличении их числа. Исходя из рис. 2 минимум энергии E_{os} наблюдается при $n = 4, 5$. Тем не менее, расчет энергии E_{os} сам по себе не доказывает стабильность таких частиц, поскольку не учитывается взаимодействие комплексных частиц с окружающими ионами электролита.

В предыдущих работах рассмотрена методика учета взаимодействия частицы “комплекс + внешнесферная оболочка” с окружающим электролитом [29–31], которая ос-

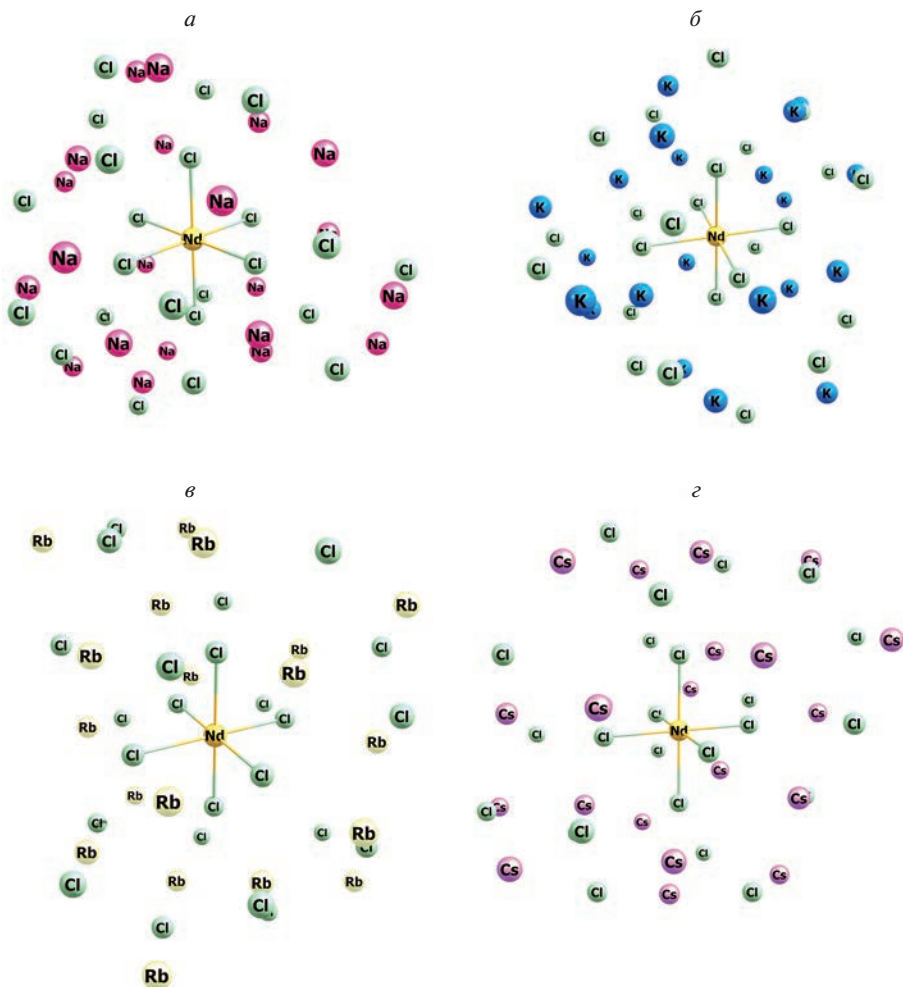


Рис. 1. Оптимизированные структуры модельных систем $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdCl}_6$: а – $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{NdCl}_6$; б – $18\text{KCl} + \text{K}_3\text{NdCl}_6$; в – $18\text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{NdCl}_6$; г – $18\text{CsCl} + \text{Cs}_3\text{NdCl}_6$.

нована на исследованиях взаимодействий в трехкомпонентных системах [6]. Если энергия взаимодействия внешнесферной оболочки с комплексом превышает энергию ее взаимодействия с окружающими ионами, то можно утверждать, что в системе существует достаточно устойчивые частицы вида “комплекс + внешнесферная оболочка” [6].

Рассмотрим равновесие:



где **A** – комплексная частица (NdX_6^{3-}), **B** – внешнесферная оболочка ($n\text{M}^+$), **C** – остальная часть системы, индекс ABC означает, что рассматривается соответствующий фрагмент полной системы ABC ($18\text{MX} + \text{M}_3\text{NdX}_6$) в соответствующих геометриях. Если энергия, характеризующая равновесие (2) (ΔE), меньше нуля, то равновесие смещено вправо и образование частицы “комплекс + внешнесферная оболочка” ма-

Таблица 1. Межионные расстояния “неодим–лиганд” и “неодим–внешнесферный катион” рассчитанные по оптимизированным модельным системам

Модельная система	$r_{\min}(\text{Nd}-\text{X}); r_{\max}(\text{Nd}-\text{X}), \text{\AA}$	$r_{\min}(\text{Nd}-\text{M}); r_{\max}(\text{Nd}-\text{M}), \text{\AA}$
18NaF–Na ₃ NdF ₆	2.2584; 2.4003	3.3918; 3.6381
18KF–K ₃ NdF ₆	2.2714; 2.3539	3.7238; 3.9696
18RbF–Rb ₃ NdF ₆	2.2857; 2.3671	3.9322; 4.1385
18CsF–Cs ₃ NdF ₆	2.2876; 2.3522	4.1851; 4.492
18NaCl–Na ₃ NdCl ₆	2.2897; 2.3270	3.2803; 3.7227
18KCl–K ₃ NdCl ₆	2.3094; 2.3455	3.7617; 3.9238
18RbCl–Rb ₃ NdCl ₆	2.2975; 2.3402	3.8668; 4.0388
18CsCl–Cs ₃ NdCl ₆	2.3091; 2.3438	4.0586; 4.2547
18NaCl–Na ₃ NdCl ₆	2.7423; 2.9329	4.1699; 4.4307
18KCl–K ₃ NdCl ₆	2.7485; 2.8402	4.2581; 4.543
18RbCl–Rb ₃ NdCl ₆	2.7631; 2.8481	4.7884; 4.9222
18CsCl–Cs ₃ NdCl ₆	2.7750; 2.8252	4.5459; 4.8601

ловоятно. В противном случае ($\Delta E > 0$) частица “комплекс + внешнесферная оболочка” стабильна. Величина ΔE определяется уравнением [6, 29–31]:

$$\Delta E_{\text{equilib}} = \Delta E(\text{B}-\text{C})^{\text{ABC}} - \Delta E(\text{A}-\text{B})^{\text{ABC}}, \quad (3)$$

где $\Delta E(\text{B}-\text{C})^{\text{ABC}}$ и $\Delta E(\text{A}-\text{B})^{\text{ABC}}$ – энергии взаимодействия соответствующих фрагментов:



Уравнения (4) и (5) характеризуются соответствующими энергиями:

$$\Delta E(\text{B}-\text{C})^{\text{ABC}} = E(\text{B}-\text{C})^{\text{ABC}} - E(\text{B})^{\text{ABC}} - E(\text{C})^{\text{ABC}}, \quad (6)$$

$$\Delta E(\text{A}-\text{B})^{\text{ABC}} = E(\text{A}-\text{B})^{\text{ABC}} - E(\text{A})^{\text{ABC}} - E(\text{B})^{\text{ABC}}, \quad (7)$$

где $E(\text{A})$, $E(\text{B})$, $E(\text{C})$, $E(\text{A}-\text{B})$, $E(\text{B}-\text{C})$ – полные энергии указанных фрагментов системы **ABC**, полученные с помощью прямого квантовохимического расчета фрагментов в оптимизированной геометрии исходной системы **ABC**.

Результаты расчетов по уравнению (3) представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, комплексные частицы с тремя катионами внешней сферы оказались наиболее устойчивыми и, следовательно, доминирующими во всех исследованных модельных системах. Следует также отметить, что энергии частиц с $n = 2$ и 4 отличаются от энергий наиболее стабильных фрагментов лишь на 10–12%, поэтому такие частицы также могут существовать в рассматриваемых системах. Такие фрагменты следует рассматривать как единую частицу, относительно слабо связанную с внешней средой. Как показано на рис. 2 и 3, экстремум смещается от составов с 4 или 5 внешнесферными катионами к составам с $n = 2$, 3 или 4. Таким образом, при учете взаимодействия комплекса неодима с окружающими ионами электролита состав наиболее устойчивых частиц определяется более точно. В табл. 1 приведены минимальные и максимальные (это расстояние до внешнесферного катиона $n = 4$) межионные расстояния “неодим–внешнесферный катион”.

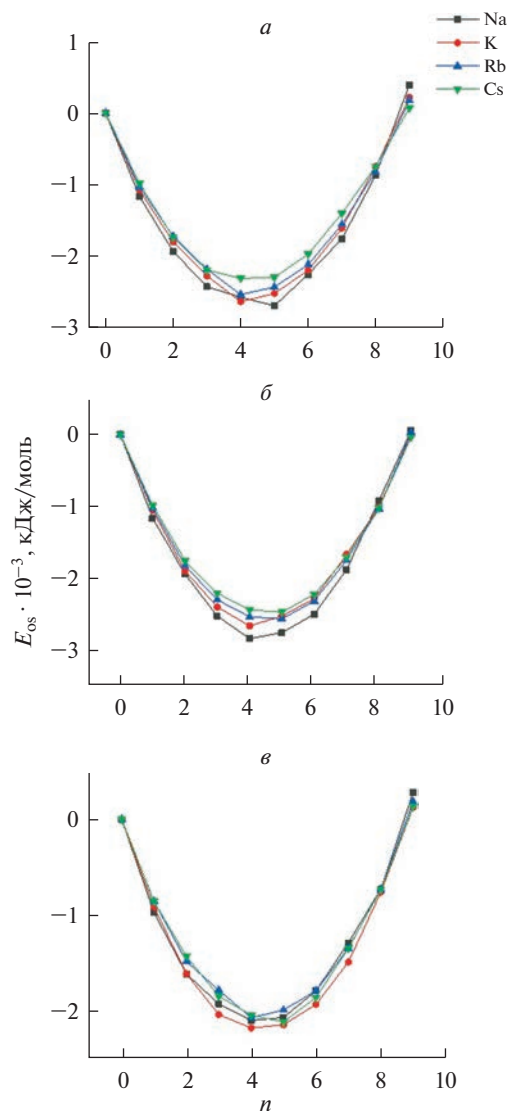


Рис. 2. Энергия E_{0S} частицы “комплекс + внешнесферная оболочка” в зависимости от числа внешнесферных катионов n в модельных системах: *a* – $18\text{NaF} + \text{Na}_3\text{NdF}_6$, *б* – $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{NdF}_6$, и *в* – $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{NdCl}_6$.

Все зависимости, представленные на рис. 3, имеют одинаковый качественный характер. Это объясняется близостью химических свойств щелочных металлов, входящих во вторую координационную сферу комплексов неодима. Переход от анионов F к анионам Cl в первой координационной сфере комплексов неодима также не приводит к существенному изменению состава электроактивных частиц. Частицы $2\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$, $3\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$ и $4\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$ являются наиболее стабильными в рассматриваемых модельных системах, поэтому можно предположить, что они будут участвовать в элек-

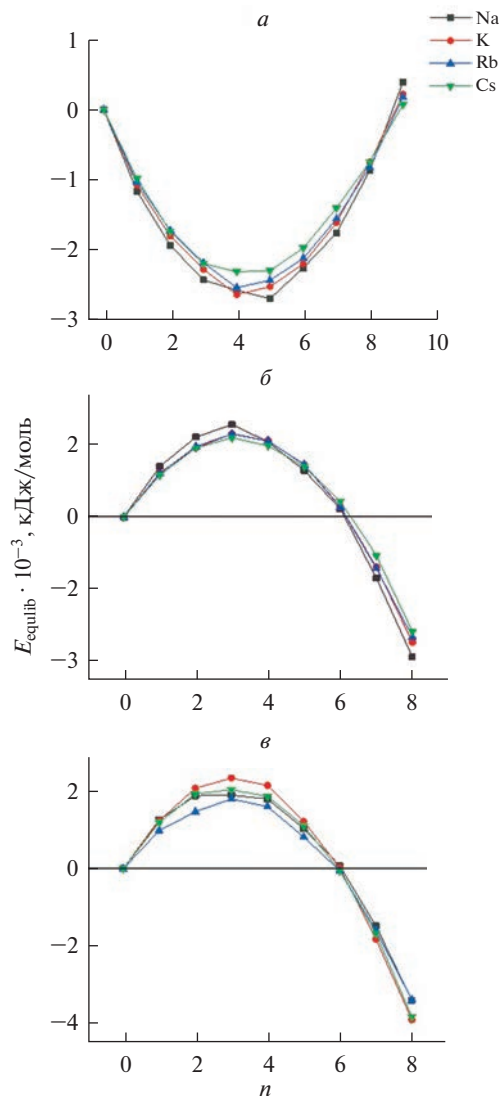


Рис. 3. Зависимости энергии ΔE_{equlib} от числа внешнесферных катионов n в модельных системах: *a* – $18\text{MF} + \text{M}_3\text{NdF}_6$, *б* – $18\text{MCl} + 18\text{M}_3\text{NdF}_6$, *в* – $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdCl}_6$.

трохимических процессах переноса электронов, т.е. будут являться электроактивными частицами в исследуемых системах.

Альтернативным методом определения состава вышеуказанных частиц, является анализ радиальных функций распределения пар “неодим–катион щелочного металла” полученных с помощью молекулярно-динамических симуляций. К сожалению, в литературе не встречаются данные молекулярно-динамического моделирования систем $\text{NdX}_3\text{—MX}$. Тем не менее косвенным подтверждением наших выводов могут служить данные, представленные в работе [32]. Анализ радиальных функций распределе-

Таблица 2. Сравнение рамановских частот наиболее интенсивной линий, по данным квантово-химического расчета ($\nu_{\text{расч}}$) для модельных систем $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdCl}_6$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) и экспериментально определенных ($\nu_{\text{эксп}}$) для расплавов $\text{MCl}-\text{NdCl}_3$, представленных в работах [32, 34–36]

Рамановская частота ν , см^{-1}	Внешнесферный катион (M)		
	Na^+	K^+	Cs^+
$\nu_{\text{расч}}$	271	264	256
$\nu_{\text{эксп}}$	258 ± 10	256 ± 10	254 ± 10

ния для пары $\text{Sm}-\text{Na}$ указывает на то, что 2–4 катиона натрия входит в состав второй координационной сферы, а учитывая, что ионный радиус неодима и его комплексообразующие свойства мало отличаются от таковых для самария [33], данные результаты могут служить косвенным подтверждением наших выводов.

Следует также отметить, что во всех случаях значения $\Delta E_{\text{equilib}}$ на два порядка выше значения RT при $T \sim 1000 \text{ K}$, т.е. при таких температурах расплава состав указанной частицы остается неизменным. Отметим, что речь не идет о существовании в расплаве частиц с жесткой геометрической структурой. Динамический процесс межионного энергообмена вызывает постоянные деформации, разрушение одних структурных связей и образование других. Тем не менее, средние составы частиц “комплекс + + внешнесферная оболочка” должны быть близки к приведенным выше.

Наши данные, полученные методами квантовой химии, хорошо согласуются с результатами изучения структуры неодимсодержащих расплавов спектроскопическими методами. Так в [32, 33] с помощью рентгенодифракционных исследований расплавленного NdCl_3 определены межатомные расстояния $\text{Nd}-\text{Cl}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$ и $\text{Nd}-\text{Nd}$ которые равны 2.77, 4.04 и 5.08 Å, соответственно. В результате квантовохимических расчетов в наших модельных системах межатомные расстояния $\text{Nd}-\text{Cl}$ составляли 2.74–2.81 Å (для модельных систем с различными внешнесферными катионами) и $\text{Cl}-\text{Cl}$ – 3.65–4.10 Å.

Для модельных систем $18\text{MCl}-\text{M}_3\text{NdCl}_6$ при помощи квантовохимического пакета Firefly 8.20 были рассчитаны теоретические рамановские спектры, которые хорошо согласуются с данными, приведенными в работах [32, 34–36]. Как в расчетных, так и в экспериментальных спектрах значения частоты (см^{-1}) наиболее интенсивной линии, смещается в сторону более низких значений при переходе от расплава $\text{NaCl}-\text{NdCl}_3$ к расплаву $\text{KCl}-\text{NdCl}_3$ и к $\text{CsCl}-\text{NdCl}_3$, а расчетные значения частот отличаются от экспериментальных на величину, не превышающую 5% (табл. 2).

Рассмотренные нами модельные системы вида $18\text{MX} + \text{M}_3\text{NdX}_6$ обеспечивают воспроизводимость как межионных расстояний “центральный атом–лиганд” и “центральный атом–внешнесферный катион”, так и самых интенсивных рамановских частот не только на качественном, но и на количественном уровне и, следовательно, могут использоваться в качестве минимально возможных систем для *ab initio* исследований структуры расплавленных солевых систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантовохимическими методами определены составы наиболее устойчивые частиц вида “комплекс неодима + внешнесферная оболочка” в модельных системах $18\text{MX} + \text{M}_3\text{NdX}_6$, где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$. Частицы $2\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$, $3\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$ и $4\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$ являются наиболее стабильными в рассматриваемых модельных системах. Вероятно, эти частицы будут участвовать в процессе переноса электронов, т.е.

являются электроактивными частицами в расплавленных солях, содержащих неодим. Характеристики расчетных структур хорошо согласуются с данными, полученными с помощью прямых рентгеновских и спектроскопических исследований расплавленных солей. Установлено, что модельные системы вида $18MX + M_3NdF_6$ могут использоваться в качестве минимально возможных для квантовохимических исследований структуры расплавленных солей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geosci. Front. Elsevier*. 2019. **10**. № 4. P. 1285–1303.
2. Goodenough K.M., Wall F., Merriman D. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations // *Nat. Resour. Res.* 2018. **27**. № 2. P. 201–216.
3. Sprecher B., Xiao Y., Walton A., Speight J., Harris R., Kleijn R., Visser G., Kramer G.J. Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets // *Environ. Sci. Technol.* 2014. **48**. № 7. P. 3951–3958.
4. Wübbike J. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry // *Resour. Policy*. 2013. **38**. № 3. P. 384–394.
5. Vander Hoogerstraete T., Blanpain B., Van Gerven T., Binnemans K. From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: A recycling process consuming only oxalic acid // *RSC Adv.* 2014. **4**. № 109. P. 64099–64111.
6. Salehzadeh S., Maleki F. New equation for calculating total interaction energy in one noncyclic ABC triad and new insights into cooperativity of noncovalent bonds // *J. Comput. Chem.* 2016. **37**. P. 2799–2807.
7. Alkorta I., Blanco F., Deyà P.M., Elguero J., Estarellas C., Frontera A., Quiñonero D. Cooperativity in multiple unusual weak bonds // *Theor. Chem. Accounts* 2009. **126**. № 1. P. 1–14.
8. Mó O., Yáñez M., Del Bene J.E., Alkorta I., Elguero J. Cooperativity and proton transfer in hydrogen-bonded triads // *Chem. Phys. Chem.* 2005. **6**. № 7. P. 1411–1418.
9. Solimannejad M. // *Chem. Phys. Chem., Ltd.* 2012. **13**. № 13. P. 3158–3162. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200333>
10. Li Q.Z., Hu T., An X.L., Gong B.A., Cheng J.B. Cooperativity between the dihydrogen bond and the N...HC hydrogen bond in LiH-(HCN)_n complexes // *Chem. Phys. Chem.* 2008. **9**. № 13. P. 1942–1946.
11. Kremenetsky V., Kuznetsov S. Comparison of model systems $(M^+)_{\eta} \cdot [CrX_6^{3-}]$ and $M_3CrX_6 + 18MX$ based on quantum-chemical calculations (X: F, Cl) // *J. Chem.* 2016. № 11. P. 1–5.
12. Kremenetsky V.G., Kremenetskaya O.V., Kuznetsov S.A. The stable complex species in melts of alkali metal halides: quantum-chemical approach // *Molten Salts Chemistry and Technology*. 2014. P. 193–201.
13. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S. A. Quantum-chemical study of the titanium complexes stability in the model System $M^{2+}[Ti(3F_6)^{3-} + 12MCl_2]$ // *ECS Trans.* 2018. **86**. P. 187–192.
14. Popova A.V., Kremenetsky V.G., and Kuznetsov S.A. Intervalence charge transfer of the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in alkali chloride melts: experiment and quantum-chemical calculations // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. P. H5001–H5006.
15. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Electrochemical and quantum-chemical studies of chromium (III, II) fluoride complexes in alkali chloride melts // *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**. P. 815–823.
16. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Quantum-chemical analysis of the electron transfer mechanism in model system $MgNbF_7 + 12MgCl_2$ by the method of frontier molecular orbitals // *Russ. J. Electrochem.* 2018. **54**. P. 676–682.
17. Kremenetsky V.G., Nikolaev A.I., Kuznetsov S.A. Analysis of electrochemical electron transfer mechanisms in molten salts by the frontier orbital method // *Dokl. Phys. Chem.* 2017. **475**. P. 122–125.
18. Stulov Y.V., Vetrova D.A., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Study of the electron transfer in titanium containing melts by electrochemical and quantum-chemical methods // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. P. 046507.
19. Granovsky A.A. Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
20. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. **14**. № 11. P. 1347–1363.
21. Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations // *J. Comput. Chem.* 1996. **17**. № 13. P. 1571–1586.

22. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. Basis Set Exchange: A community database for computational sciences // J. Chem. Inf. Model. 2007. **47**. № 3. P. 1045–1052.
23. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L. New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community // J. Chem. Inf. Model. 2019. **59**. № 11. P. 4814–4820.
24. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // Theor. Chim. Acta. 1993. **85**. P. 441–450.
25. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // Theor. Chim. Acta. 1989. **75**. № 3. P. 173–194.
26. Fernandez Pacios L., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. I. Li through Ar // J. Chem. Phys. 1985. **82**. № 6. P. 2664–2671.
27. Leininger T., Nicklass A., Küchle W., Stoll H., Dolg M., Bergner A. The accuracy of the pseudopotential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X = K, Rb, Cs) // Chem. Phys. Lett. 1996. **255**. № 4–6. P. 274–280.
28. Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preuß H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17 // Mol. Phys. 1993. **80**. № 6. P. 1431–1441.
29. Kuznetsov S.A., Kremenetsky V.G. Comparison of Some Structural Parameters of the Model Systems $nM^+[CrX_6]^{3-}$ and $3M^+[CrX_6]^{3-} + 18MCl$ (M – Na, K, Cs; X – F, Cl; $n = 1–6$) // ECS Trans. 2014. **64**. № 4. P. 183–188.
30. Kremenetsky V.G. and Kuznetsov S.A. Anomaly of the charge transfer rate in the CsCl–K₃CrF₆ melt: Quantum-chemical analysis // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. **10**. P. 6164–6174.
31. Stulov Y.V., Kuznetsov S.A. Quantum chemical investigation of samarium complexes stability in a model system $18MX + M_3SmX_6$ (X = F, Cl and M = Na, K, Rb, Cs) // ECS Trans. 2022. **109**. № 14. P. 135–142.
32. Iwade Y., Yamoto H., Fukushima K., and Takagi R. Molecular dynamics study of ionic aggregation in molten SmCl₃–NaCl system // J. Mol. Liq. 1999. **83**. P. 41–49.
33. Aspinall H.C. Chemistry of the *f*-Block Elements. London: Routledge, 2018.
34. Iwade Y. Structures and properties of rare-earth molten salts // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier B.V. 2014. **44**. P. 87–168.
35. Igarashi K., Kosaka M., Ikeda M., Mochinaga J. X-ray diffraction analysis of NdCl₃ melt // Zeitschrift für Naturforsch. Sect. A J. Phys. Sci. 1990. **45**. № 5. P. 623–626.
36. Photiadis G.M., Børresen B., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts: LnBr₃–KBr (Ln = La, Nd, Gd) and NdCl₃–ACl (A = Li, Na, K, Cs) // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.
37. Dracopoulos V., Gilbert B., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of lanthanide fluoride–potassium fluoride binary melts LnF₃–KF (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Dy, Yb) // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. **94**. № 17. P. 2601–2604.
38. Kalampounias A.G. Correlating changes in structure and dynamical properties in LnX₃ (Ln = Y, Ho, Dy, Gd, Nd, La and X = Cl, Br) ionic melts // Chem. Pap. 2017. **71**. № 8. P. 1529–1539.

STRUCTURE OF MOLTEN MX–NdX₃ (M – Na, K, Rb, Cs; X – F, Cl) SALTS: AN *ab initio* STUDY

Yu. V. Stulov¹, S. V. Antipov¹, S. A. Kuznetsov¹

¹Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

The paper presents an *ab initio* study of neodymium containing clusters modeling the structure of corresponding molten salts. The relevance of such study is dictated by development of new methodologies and technologies for processing electronic and magnetic wastes, which are a valuable source of rare earth metals. In turn, quantum chemical calculations provide a powerful tool for investigation of structural features of model systems mimicking high temperature molten salts. In the present study, the simulations are performed within the Hartree–Fock and density functional theory approaches using the Firefly 8.20 software package. We propose a methodology for calculation of interaction energies in ternary systems including the neodymium complex, the outer-sphere cation shell, and the rest of the cluster. The interaction energies between the neodymium complex and other parts of a system are calculated. The dependence of interaction energies on the number of outer-sphere cations is investigated and the most stable “neodymium complex + outer-sphere shell” structures are determined. The calculated data are compared to direct spectroscopic in-

vestigations available in literature. The obtained interatomic Nd–X (X = F, Cl) distances coincide with experimentally deduced values. The computed Raman spectra for the $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdCl}_6$ (M = Na, K, Rb, Cs) model systems demonstrate a good agreement between calculated and experimentally observed positions of the most intense peak. Therefore, the chosen systems provide a reliable minimalistic model for quantum chemical investigations of molten salts structure.

Keywords: quantum chemical calculations, hartree-fock method, density functional theory, stability of neodymium complexes

REFERENCES

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geosci. Front. Elsevier*. 2019. **10**. № 4. P. 1285–1303.
2. Goodenough K.M., Wall F., Merriman D. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations // *Nat. Resour. Res.* 2018. **27**. № 2. P. 201–216.
3. Sprecher B., Xiao Y., Walton A., Speight J., Harris R., Kleijn R., Visser G., Kramer G.J. Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets // *Environ. Sci. Technol.* 2014. **48**. № 7. P. 3951–3958.
4. Wübbike J. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry // *Resour. Policy*. 2013. **38**. № 3. P. 384–394.
5. Vander Hoogerstraete T., Blanpain B., Van Gerven T., Binnemans K. From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: A recycling process consuming only oxalic acid // *RSC Adv.* 2014. **4**. № 109. P. 64099–64111.
6. Salehzadeh S., Maleki F. New equation for calculating total interaction energy in one noncyclic ABC triad and new insights into cooperativity of noncovalent bonds // *J. Comput. Chem.* 2016. **37**. P. 2799–2807.
7. Alkorta I., Blanco F., Deyà P.M., Elguero J., Estarellas C., Frontera A., Quiñero D. Cooperativity in multiple unusual weak bonds // *Theor. Chem. Accounts* 2009. **126**. № 1. P. 1–14.
8. Mó O., Yáñez M., Del Bene J.E., Alkorta I., Elguero J. Cooperativity and proton transfer in hydrogen-bonded triads // *Chem. Phys. Chem.* 2005. **6**. № 7. P. 1411–1418.
9. Solimannejad M. // *Chem. Phys. Chem., Ltd.* 2012. **13**. № 13. P. 3158–3162. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200333>
10. Li Q.Z., Hu T., An X.L., Gong B.A., Cheng J.B. Cooperativity between the dihydrogen bond and the N...HC hydrogen bond in LiH-(HCN)_n complexes // *Chem. Phys. Chem.* 2008. **9**. № 13. P. 1942–1946.
11. Kremenetsky V., Kuznetsov S. Comparison of model systems $(\text{M}^+)_n \cdot [\text{CrX}_6^{3-}]$ and $\text{M}_3\text{CrX}_6 + 18\text{MX}$ based on quantum-chemical calculations (X: F, Cl) // *J. Chem.* 2016. № 11. P. 1–5.
12. Kremenetsky V.G., Kremenetskaya O.V., Kuznetsov S.A. The stable complex species in melts of alkali metal halides: quantum-chemical approach // *Molten Salts Chemistry and Technology*. 2014. P. 193–201.
13. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Quantum-chemical study of the titanium complexes stability in the model System $\text{M}^{2+}[\text{Ti}(3)\text{F}_6]^{3-} + 12\text{MCl}_2$ // *ECS Trans.* 2018. **86**. P. 187–192.
14. Popova A.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Intervalence charge transfer of the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in alkali chloride melts: experiment and quantum-chemical calculations // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. P. H5001–H5006.
15. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S. A. Electrochemical and quantum-chemical studies of chromium (III, II) fluoride complexes in alkali chloride melts // *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**. P. 815–823.
16. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Quantum-chemical analysis of the electron transfer mechanism in model system $\text{MgNbF}_7 + 12\text{MgCl}_2$ by the method of frontier molecular orbitals // *Russ. J. Electrochem.* 2018. **54**. P. 676–682.
17. Kremenetsky V.G., Nikolaev A.I., Kuznetsov S.A. Analysis of electrochemical electron transfer mechanisms in molten salts by the frontier orbital method // *Dokl. Phys. Chem.* 2017. **475**. P. 122–125.
18. Stulov Y.V., Vetrova D.A., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Study of the electron transfer in titanium containing melts by electrochemical and quantum-chemical methods // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. P. 046507.
19. Granovsky A.A. Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
20. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. **14**. № 11. P. 1347–1363.

21. Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations // *J. Comput. Chem.* 1996. **17**. № 13. P. 1571–1586.
22. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. Basis Set Exchange: A community database for computational sciences // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. **47**. № 3. P. 1045–1052.
23. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L. New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. **59**. № 11. P. 4814–4820.
24. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // *Theor. Chim. Acta.* 1993. **85**. P. 441–450.
25. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // *Theor. Chim. Acta.* 1989. **75**. № 3. P. 173–194.
26. Fernandez Pacios L., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. I. Li through Ar // *J. Chem. Phys.* 1985. **82**. № 6. P. 2664–2671.
27. Leininger T., Nicklass A., Küchle W., Stoll H., Dolg M., Bergner A. The accuracy of the pseudopotential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X = K, Rb, Cs) // *Chem. Phys. Lett.* 1996. **255**. № 4–6. P. 274–280.
28. Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preuß H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17 // *Mol. Phys.* 1993. **80**. № 6. P. 1431–1441.
29. Kuznetsov S.A., Kremenetsky V.G. Comparison of Some Structural Parameters of the Model Systems $nM^+[CrX_6]^{3-}$ and $3M^+[CrX_6]^{3-} + 18MCl$ (M – Na, K, Cs; X – F, Cl; $n = 1–6$) // *ECS Trans.* 2014. **64**. № 4. P. 183–188.
30. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Anomaly of the charge transfer rate in the CsCl–K₃CrF₆ melt: Quantum-chemical analysis // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. **10**. P. 6164–6174.
31. Stulov Y.V., Kuznetsov S.A. Quantum chemical investigation of samarium complexes stability in a model system $18MX + M_3SmX_6$ (X = F, Cl and M = Na, K, Rb, Cs) // *ECS Trans.* 2022. **109**. № 14. P. 135–142.
32. Iwade Y., Yamoto H., Fukushima K., and Takagi R. Molecular dynamics study of ionic aggregation in molten SmCl₃–NaCl system // *J. Mol. Liq.* 1999. **83**. P. 41–49.
33. Aspinall H. C. Chemistry of the *f*-Block Elements. London: Routledge, 2018.
34. Iwade Y. Structures and properties of rare-earth molten salts // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier B.V. 2014. **44**. P. 87–168.
35. Igarashi K., Kosaka M., Ikeda M., Mochinaga J. X-ray diffraction analysis of NdCl₃ melt // *Zeitschrift für Naturforsch. Sect. A J. Phys. Sci.* 1990. **45**. № 5. P. 623–626.
36. Photiadis G.M., Børresen B., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts: LnBr₃–KBr (Ln = La, Nd, Gd) and NdCl₃–ACl (A = Li, Na, K, Cs) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.
37. Dracopoulos V., Gilbert B., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of lanthanide fluoride–potassium fluoride binary melts LnF₃–KF (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Dy, Yb) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. № 17. P. 2601–2604.
38. Kalampounias A.G. Correlating changes in structure and dynamical properties in LnX₃ (Ln = Y, Ho, Dy, Gd, Nd, La and X = Cl, Br) ionic melts // *Chem. Pap.* 2017. **71**. № 8. P. 1529–1539.