

*На правах рукописи*

Чуйко Георгий Юрьевич

**Сольватация ионов f-элементов в расплавах хлоридов и фторидов  
щелочных и щелочноземельных металлов по данным квантовохимических  
расчетов и метода молекулярной динамики**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нальчик 2014

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), а также в лаборатории молекулярного моделирования химических процессов и соединений Регионального межотраслевого центра «Югтехинформ» (г. Краснодар)

Научный руководитель: Кушхов Хасби Билялович,  
доктор химических наук, профессор  
ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский  
государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Официальные оппоненты: Гельчинский Борис Рафаилович,  
доктор физико-математических наук, профессор  
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,  
заведующий лабораторией порошковых,  
композиционных и наноматериалов

Еняшин Андрей Николаевич,  
кандидат химических наук,  
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,  
старший научный сотрудник лаборатории  
квантовой химии и спектроскопии

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет» (г. Махачкала)

*Защита состоится 12 марта 2014 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при ФГБУН Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.*

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне

E-mail: [N.P.Kulik@ihte.uran.ru](mailto:N.P.Kulik@ihte.uran.ru). Факс +7(343)3745992.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20.

Автореферат разослан «    »                    2014 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Изучение сольватационного состояния ионов f-элементов в расплавленных фторидах и хлоридах щелочных металлов представляет интерес для описания процессов массопереноса и кинетики электродных процессов в этих системах для целей перспективного пирохимического репроцессинга облученного ядерного топлива в жидкосолевых расплавах. Понимание особенностей сольватационных и межчастичных взаимодействий с участием ионов лантаноидов и актиноидов во фторидных и хлоридных расплавах важно для развития нового поколения перспективных жидкосолевых трансмутационных ядерных реакторов на фторидных или хлоридных расплавах с солями делящихся элементов (уран, плутоний, торий).

Высокая селективная сольватирующая способность жидкосолевых ионных расплавов в сочетании с высокой радиационной устойчивостью, характерной для ионных соединений, позволила в последние годы разработать основные аспекты новых технологических пироэлектрхимических процессов разделения смесей ионов f-элементов и переработки отработанного ядерного топлива. В связи с этим очевидна полезность изучения и анализа возможности предсказания микродинамических характеристик ионов лантаноидов и актиноидов во фторидных и хлоридных расплавах, поскольку литературные данные по этим характеристикам ограничены и противоречивы.

Функциональные возможности квантовохимических программных пакетов и машинные вычислительные ресурсы, находящиеся в распоряжении исследовательских групп, позволяют на сегодняшний день теоретически изучать термодинамические и структурные особенности сольватации ионов металлов. Такие расчеты дают возможность во многих случаях верифицировать противоречивые предположения о структурах и типах образующихся сольватированных ионов, выдвигаемые разными исследователями на основании изучения структурного состояния ионов металлов различными экспериментальными методами. Кроме того, квантовохимические расчеты фторидных и хлоридных комплексов лантаноидов и актиноидов позволяют расширить имеющиеся теоретические представления об особенностях образования химических связей в соединениях f-элементов. Таким образом, изучение структурных, термодинамических и микродинамических свойств ионов лантаноидов и актиноидов в расплавах на основе фторидов и хлоридов щелочных металлов теоретическими квантовохимическими и молекулярно-динамическими методами представляет большой практический интерес.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ кафедры физической и неорганической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (№ гос.регистрации 01201154947), в рамках грантов Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (госконтракт 16.552.11.7045.) и «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» (госконтракт № 16.740.11.0523.).

**Цель работы** - определение сольватационных и микродинамических характеристик ионов ряда f-элементов во фторидных и хлоридных расплавах катионов щелочных и щелочноземельных металлов методами неэмпирической квантовой химии и методом молекулярной динамики.

#### **Научная новизна работы.**

- Методами неэмпирической квантовой химии и теории функционала плотности впервые изучены энергетические, структурные и электронные характеристики фторидных комплексов иона Ac(III), и хлоридных комплексов Pu(III) и Pu(IV).
- Методом функционала плотности впервые изучены энергетические, структурные и электронные характеристики гексафторидных комплексов трехзарядных ионов лантаноидов  $[Ln(III)F_6]^{3-}$  цериевой подгруппы.
- Методом молекулярной динамики в широком диапазоне температур впервые изучены структурные и микродинамические аспекты сольватации ионов La(III), Ac(III), U(IV) и Pu(III) в расплавах фторидов и хлоридов щелочных металлов (Li, K, Cs). Определены величины энергии активации процессов диффузии ионов f-элементов в этих расплавах.
- Методом молекулярной динамики впервые изучены структурные и микродинамические аспекты сольватации ионов La(III), Gd(III), Lu(III) в эвтектическом расплаве  $80LiF-20CaF_2$  и определены величины энергии активации процессов диффузии ионов f-элементов в данной химической системе.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

В теоретическом отношении результаты диссертационной работы расширяют существующие теоретические представления об особенностях сольватации и механизме комплексообразования ионов f-элементов в конденсированных средах. В практическом отношении полученные данные по сольватационным, структурным и микродинамическим характеристикам ионов La(III), Ac(III), U(IV) и Pu(III) могут найти применение при разработке методик репроцессинга ядерного топлива в расплавах солей.

Полученные величины энергии активации процессов диффузии ионов f-элементов могут являться ориентировочным справочным материалом для исследователей в области электрохимии ионов f-элементов в солевых расплавах.

#### **На защиту выносятся:**

- Результаты изучения энергетических, структурных и электронных характеристик фторидных и хлоридных сольваток комплексов ионов La(III), Lu(III), Ac(III), Pu(III) и Pu(IV) методами неэмпирической квантовой химии и теории функционала плотности.
- Результаты изучения энергетических, структурных и электронных характеристик гексафторидных комплексов трехзарядных ионов лантаноидов  $[Ln(III)F_6]^{3-}$  цериевой подгруппы методом теории функционала плотности.
- Результаты изучения сольватации и микродинамики ионов La(III), Y(III), Ac(III), U(IV) и Pu(III) в модельных расплавах фторидов и хлоридов щелочных металлов (Li, K, Cs) методом молекулярной динамики в широком диапазоне температур.
- Результаты молекулярно-динамического изучения сольватации и микродинамики ионов La(III), Gd(III), Lu(III) в модельном эвтектическом расплаве 80LiF-20CaF<sub>2</sub>.

#### **Апробация работы.**

Основные положения диссертационной работы докладывались:

- International Symposium and Summer School, 8th meeting: “NMR in Life Sciences” – Saint Petersburg, 2011.
- The 14th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. Kazan, October 2012.
- NMRCM 2012, Saint Petersburg, Russia, 2012.
- Международная конференция «Сигма», Казань, 2012.
- XVI Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, 2013.

**Вклад автора в проведенные исследования.** Выбор темы исследования, постановка задач, обсуждение полученных результатов выполнены автором совместно с научным руководителем Кушховым Х.Б. Результаты неэмпирических расчетов фторидных и хлоридных комплексов f-элементов получены при равном участии автора с к.х.н. Бузько В.Ю. Молекулярно-динамическое изучение модельных расплавов комплексов f-элементов во фторидных и хлоридных расплавах произведено автором. Обсуждение результатов МД-расчетов и расчеты соответствующих сольватационных характеристик ионов f-элементов в модельных расплавах проведено при равном участии автора с к.х.н. Бузько В.Ю.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей и 8 тезисов докладов, сделанных на международных и российских конференциях.

**Объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, включает 17 таблиц, 63 рисунка. Список литературы содержит 144 библиографических наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы актуальность и задачи диссертационной работы, отражена научная новизна и значимость работы, описана методология и методы исследования, представлены положения, выносимые на защиту, вместе с оценкой степени достоверности и апробации результатов.

**Первая глава** посвящена литературному обзору, где рассматриваются исследования сольватации ионов f-элементов в солевых ионных расплавах различными экспериментальными (колебательная и оптическая спектроскопия, ЯМР) и теоретическими (неэмпирическая квантовая химия и метод молекулярной динамики) методами. Выявлены отличия в описании процессов сольватации ионов металлов в расплавах солей на основании данных различных методов. Приведён анализ возможностей методов квантовой химии и молекулярной динамики для изучения характеристик сольватации ионов f-элементов в расплавах солей. Проанализированы экспериментальные работы, в которых изучены электрохимические характеристики ионов f-элементов в галогенидных расплавах, приводятся значения коэффициентов диффузии ионов актиноидов и лантаноидов во фторидных и хлоридных расплавах щелочных металлов.

На основании литературного обзора сформулированы цели и задачи работы.

**Во второй главе** приведены описания методик исследования сольватации рассмотренных ионов f-элементов в галогенидных расплавах методами неэмпирической квантовой химии, учитывающими индивидуальные особенности каждой из изученных систем, а также общим для всех исследованных кластеров методом молекулярной динамики.

**В третьей главе** приведены результаты изучения энергетических, структурных и электронных характеристик фторидных, хлоридных сольватоккомплексов ионов La(III), Lu(III), Ac(III), Pu(III) и Pu(IV) методами неэмпирической квантовой химии и теории функционала плотности.

Нами изучены хлоридные комплексы ионов La(III) и Lu(III) с общей формулой  $\text{LnCl}_n^{(n-3)-}$  (Ln = La и Lu, n=1-8). Для этих целей использованы метод Хартри-Фока в ог-

раниченном по спину приближении (RHF) и метод теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка в полном базисном пространстве (MP2(Full)). Энергия связывания хлорокомплексов  $\text{LnCl}_n^{(n-3)-}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  или  $\text{Lu}$ ) определялась в кластерном приближении для реакции  $\text{Ln}^{3+} + n\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{LnCl}_n^{(n-3)-}$  по следующей формуле:  $E_{cb} = E[\text{LnCl}_n^{(n-3)-}] - E(\text{Ln}^{3+}) - n \cdot E(\text{Cl}^-)$

Расчитанные усредненные расстояния Ln-Cl в хлорокомплексах иона La(III) больше в среднем на 0.21 Å соответствующих расстояний в хлорокомплексах Lu(III) (рис. 1).

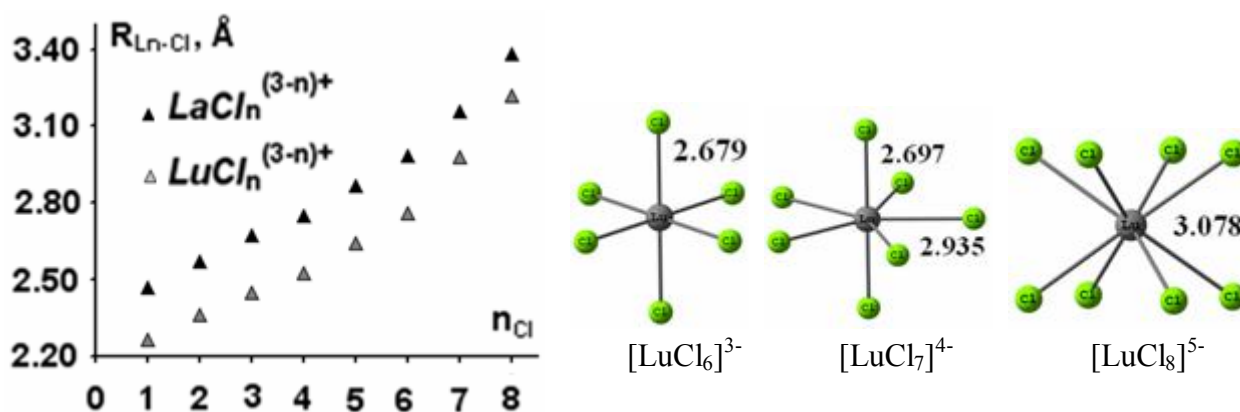


Рис. 1. Расстояния Ln-Cl в хлорокомплексах иона La(III) и Lu(III) (метод RHF/CEP-31G(\*)) и структуры оптимизированных методом MP2(Full)/CEP-31G(\*) высших хлорокомплексов иона Lu(III) (расстояния Ln-Cl в Å).

Из значений энергии связывания в хлорокомплексах  $\text{LnCl}_n^{(n-3)-}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  или  $\text{Lu}$ ) (рис. 2) следует, что для иона лантана (III) наибольшей устойчивостью характеризуются хлорокомплексы состава  $[\text{LaCl}_4]^-$  и  $[\text{LaCl}_5]^{2-}$ , тогда как для иона лутеция(III) наиболее устойчивыми являются структуры  $[\text{LuCl}_5]^{2-}$  и  $[\text{LuCl}_6]^{3-}$ . Обращает внимание значительный энергетический вклад учета электронной корреляции для хлорокомплексов иона лутеция(III). Выявлено различие в поведении обеих зависимостей при  $n > 4$ . Степень переноса заряда с p-орбиталей координированных хлорид-анионов на s, p, d-орбитали иона лантана непрерывно увеличивается при увеличении числа хлорид-ионов в комплексе до 6. Это вызывает уменьшение энергии связывания комплексов и маллиkenовского заряда на атоме лантана. Дальнейшее увеличение числа координированных ионов хлора приводит к увеличению энергии связывания. В случае лутеция максимальный перенос заряда с p-орбиталей координированных хлорид-анионов характерен для комплекса  $\text{LuCl}_4^-$ , а при дальнейшем увеличении числа координирован-

ных хлорид-ионов степень переноса заряда резко уменьшается. По-видимому, это явление связано с заметным различием в распределении электронной плотности в хлорокомплексах  $\text{LnCl}_n^{(n-3)-}$ , обусловленным стабилизирующим влиянием полностью заполненной 4f-электронной оболочки для иона лютеция.

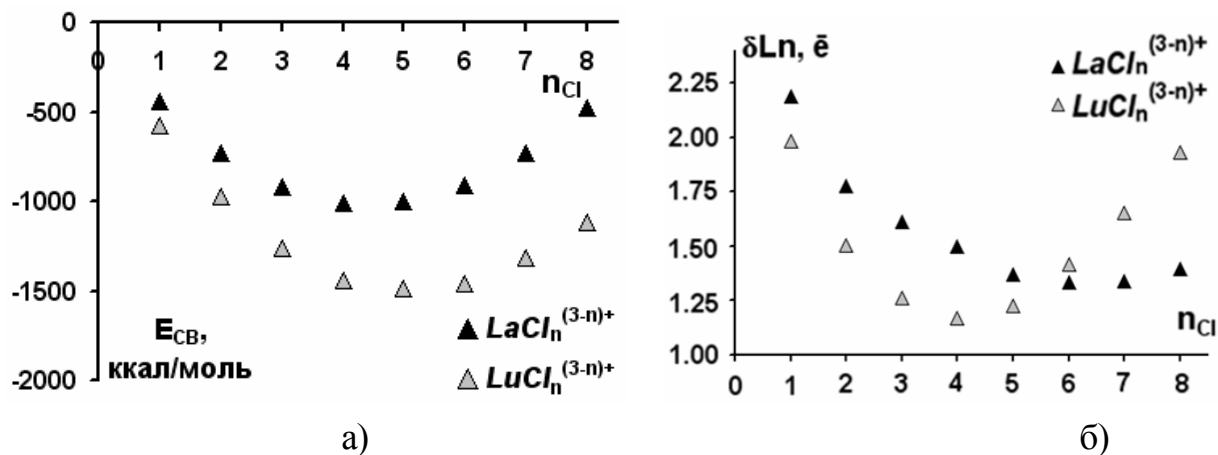


Рис. 2. Энергия связывания (а) и Малликеновский заряд (б) на атоме лантаноида в комплексах  $\text{LnCl}_n^{(n-3)-}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  или  $\text{Lu}$ ) по данным метода  $\text{MP2}(\text{Full})/\text{CEP-31G}^*$ .

Двугорбый характер зависимости энергии связывания во фторокомплексах  $[\text{Ln}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$  в ряду  $\text{Ce-Gd}$ , рассчитанные методом теории функционала плотности  $\text{DFT}(\text{SVWN5})/\text{CEP-31G}^*$  (рис. 3а), отражает влияние степени заполнения 4f-оболочки и соответствующих межэлектронных взаимодействий на энергетику образования фторокомплексов и наибольшую устойчивость имеют фторокомплексы  $[\text{Nd}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$  и  $[\text{Eu}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$ , характеризующиеся электронной конфигурацией иона лантаноида  $[\text{Xe}]f^2$  и  $[\text{Xe}]f^6$  соответственно.

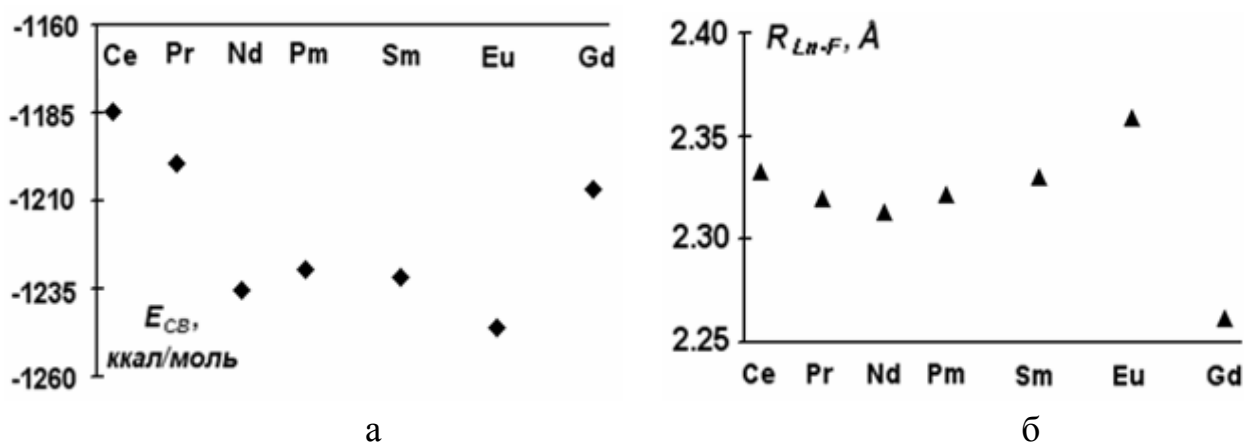


Рис. 3. Энергия связывания (а) и усредненное расстояние Ln-F (б) для фторокомплексов  $[\text{Ln}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$  в ряду  $\text{Ce-Gd}$



Зависимость усредненного расстояния Ln-F во фторокомплексах  $[\text{Ln}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$  в ряду от Ce до Gd (рис. 3б) показывает довольно неожиданное поведение для фторокомплексов  $[\text{Pm}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Sm}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Eu}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$ . По видимому, появление 4-го и последующих электронов в 4f-электронной оболочке лантаноидов приводит к заметному межэлектронному взаимодействию, в результате чего увеличивается эффективный ионный радиус лантаноида в гексафторокомплексах  $[\text{Ln}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$ . Анализ зарядов на атомах координированных фторид-анионов показал их значительную степень поляризации катионами Ln(III). Поскольку взаимодействия  $\text{Ln}^{3+}\text{-F}^-$  электростатические по своей природе, то перенос заряда дает значимый энергетический вклад в устойчивость гексафторокомплексов  $[\text{Ln}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$ .

Вычисленные нами величины избыточных атомных спиновых плотностей на атомах лантаноида и атомных спиновых плотностей по Малликену на атомах фтора во фторокомплексах  $[\text{Ln}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$  в ряду Ce-Gd линейно зависят от числа неспаренных электронов в ионе лантаноида (рисунок 4). Рассчитанная величина изотропного Ферми контактного взаимодействия на ядрах фтора во фторокомплексах  $[\text{Ln}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$  (рис. 4) увеличивается в ряду Ce-Gd, что указывает на возрастание степени ковалентности связей Ln-F с увеличением числа f-электронов в ионах лантаноидов, по-видимому, из-за увеличения степени перекрывания диффузных 4f-электронных орбиталей лантаноида и 2p-орбиталей фтора. Характер изменения величин избыточных атомных спиновых плотностей на атомах лантаноидов и атомных спиновых плотностей по Малликену на атомах фтора во фторокомплексах  $\text{LnF}_6^{3-}$  в ряду Ce-Gd отражает рост степени ковалентности связей Ln-F.

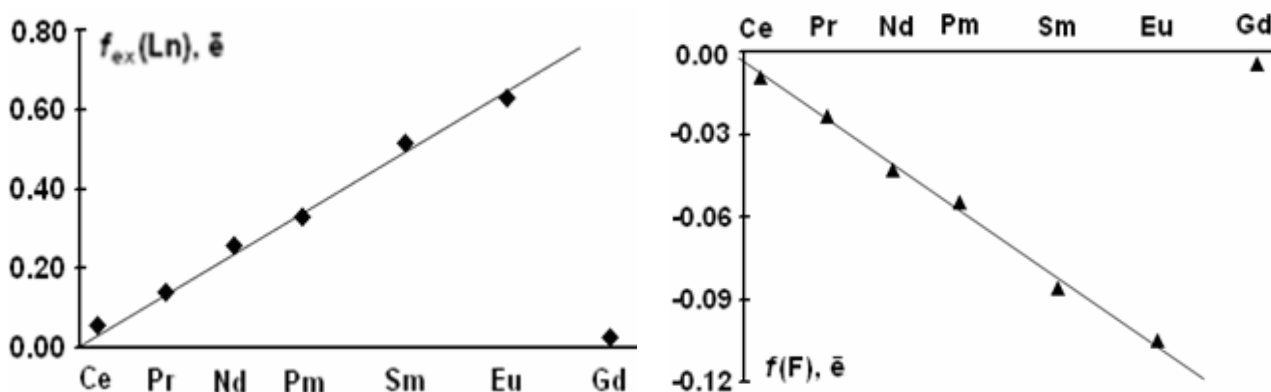


Рис. 4. Изменение величины избыточной атомной спиновой плотности на атоме лантаноида и усредненной величины атомной спиновой плотности на атоме фтора во фторокомплексах  $[\text{Ln}(\text{III})\text{F}_6]^{3-}$  в ряду Ce-Gd.

Анализ зависимости энергии связывания во фторокомплексах актиния  $\text{AcF}_n^{(n-3)-}$  от числа координированных фторид-ионов (рис. 5), рассчитанных методами RHF и (MP2(Full)) показывает, что наибольшей устойчивостью характеризуются фторокомплексы состава  $[\text{AcF}_4]^-$  и  $[\text{AcF}_5]^{2-}$ .

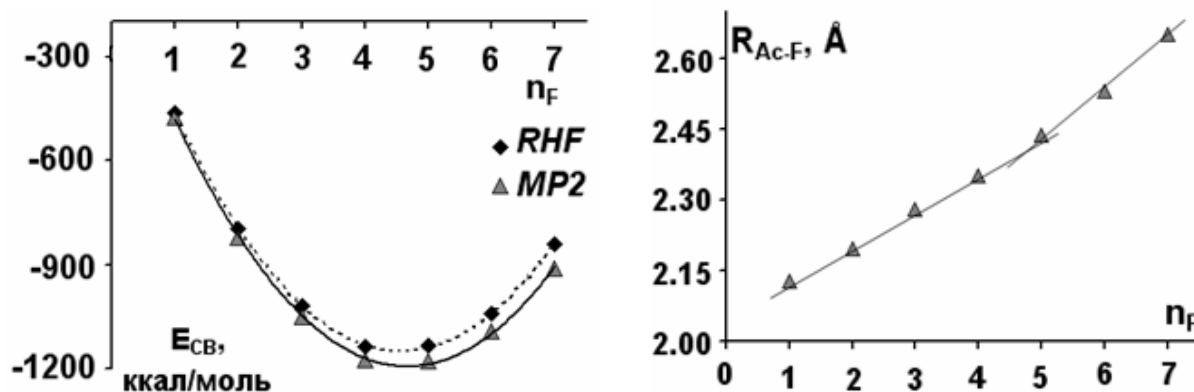


Рис. 5. Зависимость энергии связывания и среднего расстояния Ac-F ((MP2(Full))/CRENBL-D95\*\*) во фторокомплексах  $\text{AcF}_n^{(n-3)-}$  от числа координированных фторид-ионов.

Результаты выполненных расчетов свидетельствуют о закономерном увеличении расстояний Ac-F с увеличением числа фторид-ионов участвующих в сольватации катиона  $\text{Ac}^{3+}$  вследствие увеличения стерических взаимодействий между лигандами. Предсказываемые методами RHF и MP2(Full) структурные характеристики очень близки, но в комплексах  $\text{AcF}_n^{(n-3)-}$  при  $n < 4$  средняя длина связи Ac-F для метода RHF на 0.01 Å короче, а при  $n > 5$  практически одинаковые. Величины маллиkenовского заряда на атоме актиния и фтора в изученных фторокомплексах актиния показывают практически монотонное уменьшение с ростом числа координированных фторид-анионов. Этот факт свидетельствует о непрерывном увеличении степени переноса заряда с р-орбиталей координированных фторид-анионов на s, p, d-орбитали иона актиния при увеличении числа координированных фторид-ионов. Анализ зарядов на атомах координированных фторид-анионов показал их значительную степень поляризации катионом Ac(III). Поскольку взаимодействия  $\text{Ac}^{3+}\text{-F}^-$  электростатические по своей природе, то перенос заряда дает значимый энергетический вклад в устойчивость высших комплексов  $\text{AcF}_n^{(n-3)-}$ .

Результаты изучения структуры и устойчивости хлорокомплексов Pu(III) и Pu(IV) методом теории функционала плотности SWVN5/LANL2DZ представлены на рисунках 6-7.

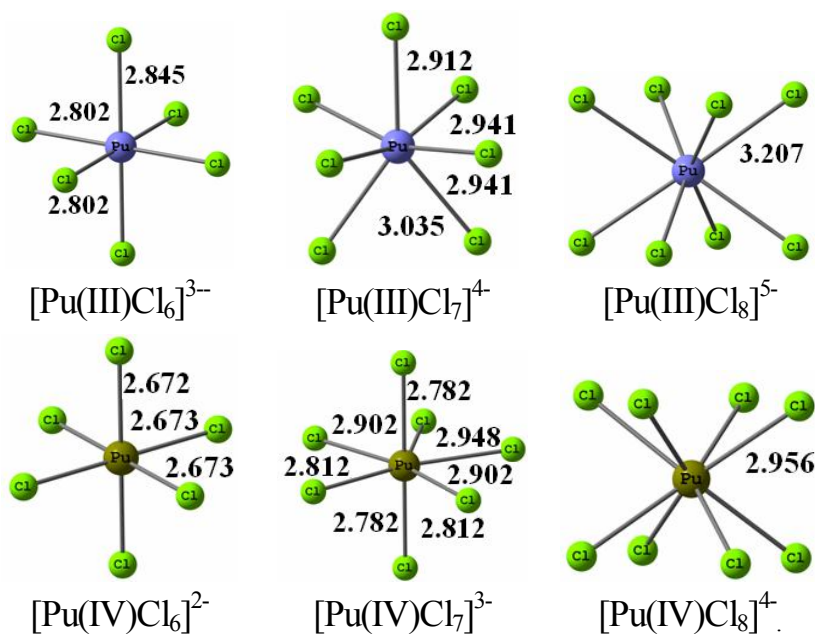


Рис. 6. Оптимизированные структуры высших хлорокомплексов Pu(III) и Pu(IV) (расстояния Pu-Cl приведены в Å).

Для иона Pu(III) наибольшей устойчивостью характеризуются хлорокомплексы состава  $[PuCl_4]^-$  и  $[PuCl_5]^{2-}$ , тогда как для иона Pu(IV) наиболее устойчивыми являются структуры  $[PuCl_5]$  и  $[PuCl_6]^{2-}$  (рис. 7). Следует отметить, что для средних расстояний Pu-Cl в комплексах  $[Pu(III)Cl_n]^{(n-3)-}$  и  $[Pu(IV)Cl_n]^{(n-4)-}$  при  $n=6$  происходит изменение наклона тренда обсуждаемых величин. По-видимому, сильные электростатические взаимодействия в высших хлорокомплексах Pu(III) и Pu(IV) приводят к более пространственно рыхлой структуре соединений. Результаты проведенных расчетов показывают закономерное увеличение расстояний Pu-Cl с увеличением числа хлорид-ионов, участвующих в сольватации катиона актиноида, вследствие увеличения стерических и межэлектронных взаимодействий между лигандами.

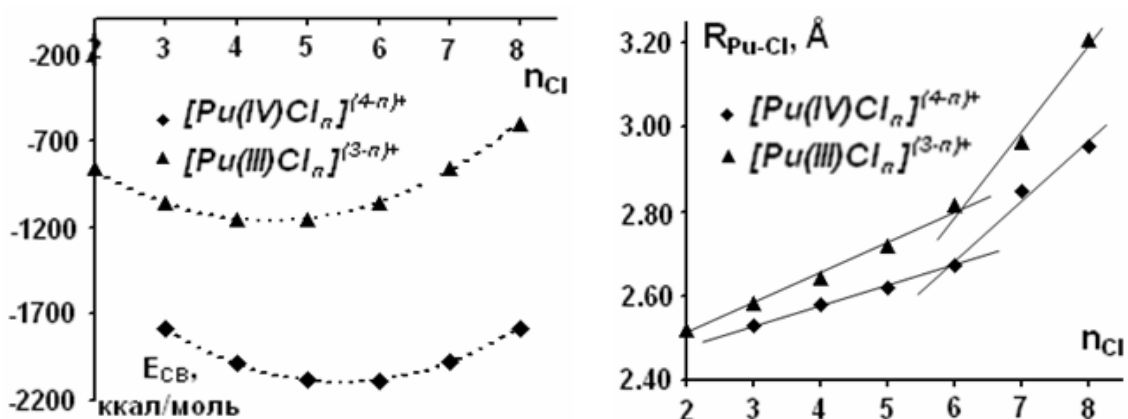


Рис. 7. Зависимость энергии связывания и среднего расстояния Pu-Cl в хлорокомплексах  $[Pu(III)Cl_n]^{(n-3)-}$  и  $[Pu(IV)Cl_n]^{(n-4)-}$  от числа координированных хлорид-ионов.

Для величин малликовенского заряда на атоме плутония в хлорокомплексах  $[Pu(III)Cl_n]^{(n-3)-}$  и  $[Pu(IV)Cl_n]^{(n-3)-}$  наблюдается различие в поведении обеих зависимостей

при  $n > 5$ . Анализ данных свидетельствует, о непрерывном увеличении степени переноса заряда с р-орбиталей координированных хлорид-анионов на s, p, d- орбитали иона плутония по достижению комплексов состава  $[\text{Pu(III)Cl}_5]^{2-}$  и  $[\text{Pu(IV)Cl}_6]^{2-}$ , а в высших комплексах наблюдается уменьшение степени переноса заряда. Для изученных хлоро-комплексов плутония наблюдается монотонное возрастание отрицательного заряда на атомах хлора при увеличении числа координированных хлорид-анионов.

Анализ данных молекулярного динамического моделирования сольватации иона Y(III) в расплавах фторидов щелочных металлов MF (M = Li, Na, K, Cs) при 1300 К позволил получить величину максимума  $R_{Y-F}$  парной корреляционной функции  $g_{Y-F}(r)$  и его ширину на полувысоте  $\omega$ , отражающую степень искаженности структуры тепловым движением (табл. 1). Можно видеть, что ион щелочного металла оказывает малое влияние на расстояние Y-F, но заметное влияние на степень искаженности сольватированных комплексов иона Y(III) тепловым движением.

Таблица 1

Максимум  $R_{Y-F}$  парной корреляционной функции  $g_{Y-F}(r)$ , его ширина на полувысоте  $\omega$ , среднее значение координационного числа  $KЧ_{cp}$ , доля существования комплексов  $[\text{YF}_6]^{3-}$ , среднее время жизни  $t^*([\text{YF}_6]^{3-})$  комплекса  $[\text{YF}_6]^{3-}$  и среднее время жизни  $t^*([\text{YF}_7]^{4-})$  комплекса  $[\text{YF}_7]^{4-}$ .

	$R_{Y-F}, \text{ \AA}$	$\omega, \text{ \AA}$	$KЧ_{cp}$	$KЧ=6, \%$	$t^*([\text{YF}_6]^{3-}), \text{ пс}$	$t^*([\text{YF}_7]^{4-}), \text{ пс}$
<b>LiF</b>	2.354	0.128	5.97	76.1	0.023	0.011
<b>NaF</b>	2.360	0.150	5.85	83.1	0.030	0.011
<b>KF</b>	2.350	0.112	6.06	91.4	0.226	0.026
<b>CsF</b>	2.354	0.094	6.00	97.5	0.367	0.026

Установлено, что комплекс состава  $[\text{YF}_6]^{3-}$  является основной структурной единицей в изученных модельных фторидных расплавах., а комплексы состава  $[\text{YF}_5]^{2-}$  и  $[\text{YF}_7]^{4-}$  встречаются в изученных расплавах с долями, достигающими 6-10%. Рассчитанное в диапазоне 5-25 пс среднее значение координационного числа KЧ и доля существования комплексов  $[\text{YF}_6]^{3-}$  для изученных систем приведены в таблице 1. Из которых следует, что среднее значение KЧ Y(III) близко к 6, но в случае LiF и NaF меньше 6, по причине большей доли комплексов  $[\text{YF}_5]^{2-}$  по сравнению с  $[\text{YF}_7]^{4-}$ . Доля существования комплексов  $[\text{YF}_6]^{3-}$  в расплаве фторида щелочного металла систематически возрастает в ряду  $\text{LiF} < \text{NaF} < \text{KF} < \text{CsF}$ .

Рассчитанные значения среднего времени жизни  $t^*$  преобладающих комплексов состава  $[YF_6]^{3-}$  в изученных модельных расплавах LiF, NaF, KF и CsF приведены в таблице 1. Также в таблице приведены значения среднего времени жизни высших комплексов  $[YF_7]^{4-}$ . Времена жизни комплексов общего состава  $[YF_n]^{(n-3)-}$  нами были оценены исходя из времени их существования до изменения координационного числа. Можно судить о крайне высокой лабильности комплексов  $[YF_6]^{3-}$  в расплавах LiF и NaF, и об умеренной лабильности комплексов  $[YF_6]^{3-}$  в расплавах KF и CsF в субпикосекундном диапазоне. Обращает на себя внимание факт, что комплексы состава  $[YF_7]^{4-}$  в расплавах LiF и NaF характеризуются одним ультракоротким временем жизни 0.011 пс, возрастающим до величины 0.026 пс при переходе к расплавам KF и CsF.

Анализ автокорреляционных функций углов  $F_n-Y-F_m$  показал, что для преобладающего в изученных расплавах комплекса  $[YF_6]^{3-}$  наблюдаются непрерывные динамические искажения по граням октаэдрической структуры. Степень искаженности октаэдрической структуры  $[YF_6]^{3-}$  была оценена используя распределение вероятностей усредненного на траектории 5-25 пс и по числу углов  $\angle F-Y-F$  в изученных модельных расплавах. Установлено, что степень искаженности координационного полиэдра  $[YF_6]^{3-}$  уменьшается в ряду фторидов LiF>NaF>KF>CsF. На основании результатов выполненного молекулярно-динамического моделирования можно сделать вывод, что в ряду расплавов LiF, NaF, KF и CsF возрастает тенденция кинетической стабилизации комплексов  $[YF_6]^{3-}$  при увеличении их содержания.

Результаты молекулярно-динамического моделирования сольватационного состояния иона La(III) и Ac(III) в модельных фторидных расплавах показывают широкое разнообразие комплексов состава  $[LaF_n]^{(n-3)-}$  и  $[AcF_n]^{(n-3)-}$  различного состава, реализующихся в данных системах. Температурная зависимость средневзвешенного координационного числа иона La(III) и Ac(III) в расплавах фторидов щелочных металлов (рис. 8) свидетельствуют о возрастании доли комплексов с меньшими КЧ с ростом температуры.

Температурная зависимость рассчитанных величин коэффициентов диффузии  $D$  иона La(III) в модельном расплаве фторидов щелочных металлов приведена на рисунке 8. Возрастание доли низших комплексов La(III) с ростом температуры согласуется с имеющимися литературными данными по состоянию иона La(III) в расплавах фторидов щелочных металлов. Полученные данные свидетельствуют о преобладании фторокомплексов La(III) с высокими значениями КЧ в расплавах LiF и KF, однако для расплава CsF предсказывается основной формой существования комплекс  $[LaF_6]^{3-}$ ,

преобладающий во всей изученной области температур. Для иона Ac(III) в модельных фторидных расплавах наблюдаются схожие закономерности.

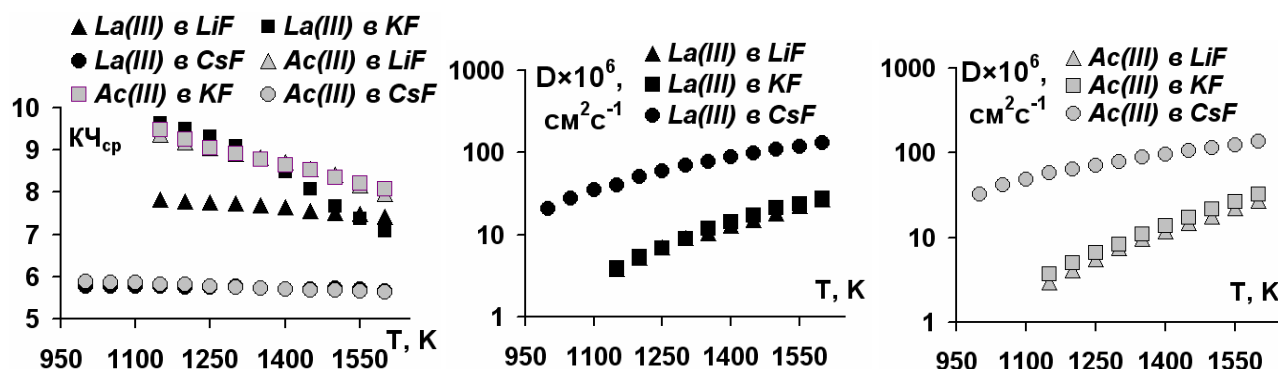


Рис. 8. Температурная зависимость средневзвешенного координационного числа и коэффициента диффузии ионов La(III) и Ac(III) в расплавах фторидов щелочных металлов.

Результаты молекулярно-динамического моделирования сольватного состояния иона U(IV) в модельных фторидных расплавах показывают широкое разнообразие комплексов  $[UF_n]^{(n-4)-}$  различного состава, реализующихся в данных системах. Рассчитанная зависимость средневзвешенного координационного числа иона U(IV) в расплавах фторидов с ростом температуры показывает закономерное уменьшение  $KЧ_{ср}$  с ростом температуры за счет преобладания комплексов с меньшими координационными числами (рис. 9).

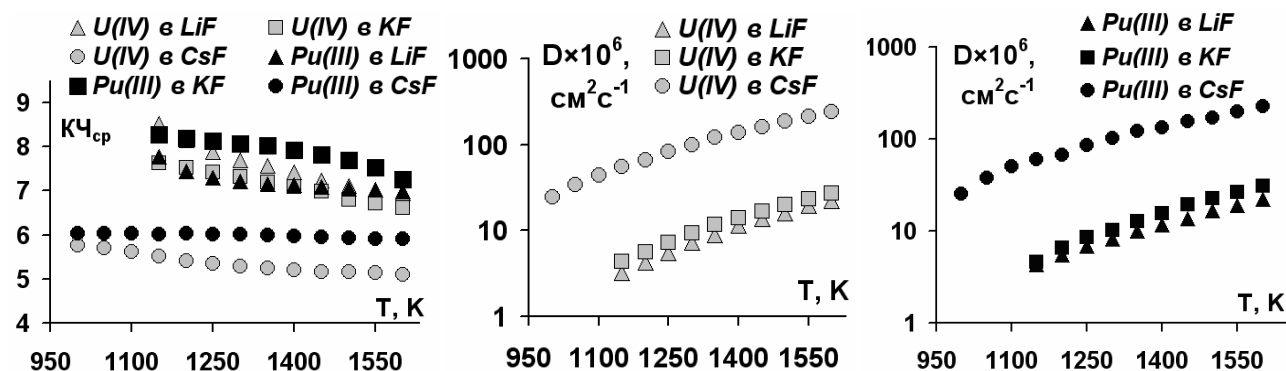


Рис. 9. Температурная зависимость средневзвешенного координационного числа и коэффициента диффузии ионов Pu(III) и U(IV) в модельных фторидных расплавах

Наибольшее разнообразие фторокомплексов U(IV) характерно для расплавов на основе LiF и KF (рис. 10). Преобладающим комплексом в модельных расплавах LiF и KF в области низких температур является  $[UF_8]^{4-}$ , тогда как в области высоких температур превалирует  $[UF_7]^{3-}$ . Для расплава на основе CsF преобладающими комплексами являются  $[UF_6]^{2-}$  и  $[UF_5]^{-}$ . С ростом температуры доли низших комплексов U(IV)

заметно возрастает, а высших снижается, что согласуется с имеющимися литературными данными по состоянию иона U(IV) в расплавах фторидов щелочных металлов.

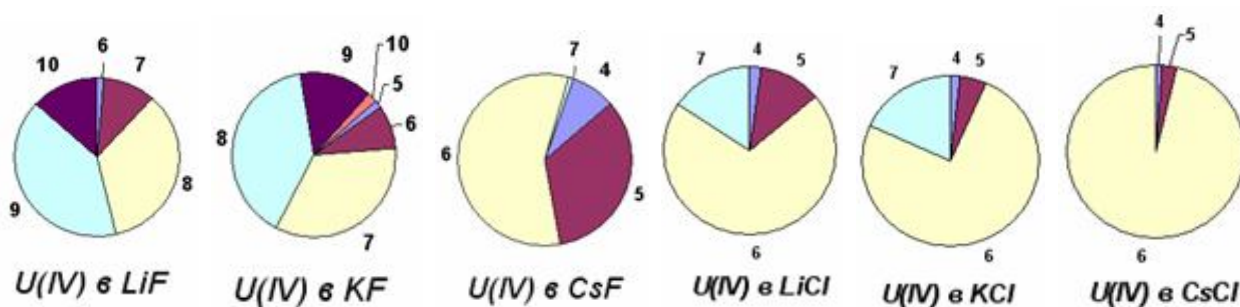


Рис. 10. Распределение комплексов U(IV) в модельных фторидных и хлоридных расплавах при 1150 К

Полученные данные о сольватационном состоянии иона Pu(III) в фторидных расплавах (рис. 9) свидетельствуют о преобладании фторокомплексов с высокими значениями КЧ, равными 8 и 9, для расплавов на основе LiF. Соответственно, для расплавов на основе KF преобладают фторокомплексы  $[Pu(III)F_8]^{5-}$  и  $[Pu(III)F_7]^{4-}$ . В свою очередь, во всей изученной области температур для расплава CsF преобладающей формой существования иона Pu(III) предсказывается комплекс  $[Pu(III)F_6]^{3-}$ .

Рассчитанные величины энергии активации диффузии f-элементов в изученных фторидных расплавах приведены в таблице 2.

Таблица 2

Энергии активации диффузии ионов f-элементов в фторидных расплавах

система	$\Delta E^\ddagger$ , кДж/моль	система	$\Delta E^\ddagger$ , кДж/моль
La(III)F <sub>3</sub> —LiF	63.7±0.6	Pu(III)F <sub>3</sub> —LiF	55.3±0.4
La(III)F <sub>3</sub> —KF	66.6±0.5	Pu(III)F <sub>3</sub> —KF	61.8±0.7
La(III)F <sub>3</sub> —CsF	40.3±0.3	Pu(III)F <sub>3</sub> —CsF	46.0±0.6
Ac(III)F <sub>3</sub> —LiF	73.0±0.5	U(IV)F <sub>4</sub> —LiF	67.4±0.4
Ac(III)F <sub>3</sub> —KF	74.1±0.5	U(IV)F <sub>4</sub> —KF	64.8±0.5
Ac(III)F <sub>3</sub> —CsF	33.8±0.4	U(IV)F <sub>4</sub> —CsF	50.1±0.3

В целом, рассчитанные методом МД величины энергии активации диффузии ионов f-элементов в расплавах LiF и KF хорошо согласуются с известными литературными данными. Однако, предсказываемые энергии активации диффузии ионов f-элементов в расплаве CsF является заниженными по сравнению с завышенными значениями коэффициентов диффузии ионов f-элементов. Возможно, это связано с коли-

чественной недооценкой используемым нами силовым полем  $MM^+$  прочности связей  $Ln-F \cdots Cs$  в соответствующих комплексах  $\{[LnF_n] \cdots mCs\}^{(3+m-n)+}$ , определяющих диффузию ионов f-элементов в расплавах  $CsF$ .

Из проведенного молекулярно-динамического изучения сольватационных и микродинамических характеристик ионов f-элементов ( $La(III)$ ,  $Ac(III)$ ,  $U(IV)$  и  $Pu(III)$ ) в модельных фторидных расплавах следует, что между наблюдаемыми значениями средневзвешенного координационного числа ионов f-элементов и рассчитанными величинами энергии активации диффузии изученных ионов f-элементов имеется прямая связь. В ионных расплавах, в которых характерны меньшие значения средневзвешенного координационного числа ионов f-элементов наблюдаются меньшие величины энергии активации процесса диффузии. Причем, наименьшие значения, как наблюдаемых средневзвешенных координационных чисел ионов f-элементов, так и величин энергии активации диффузии изученных ионов характерны для ионного расплава на основе  $CsF$ . Причиной этого явления, вероятно, является особенность построения сетки ионного расплава фторидной матрицы, т.е. в ионном расплаве с большими пустотами вынужденно реализуются комплексы ионов f-элементов с малыми значениями КЧ, но это одновременно облегчает их процесс диффузионного движения. Можно видеть, что предсказываемые значения энергии активации диффузии трехзарядных ионов в ионном расплаве на основе  $CsF$  лежат в диапазоне 34-46 кДж/моль. Соответственно, для расплавов на основе  $LiF$  и  $KF$  высокие координационные числа образующихся фторокомплексов ионов f-элементов приводят к высоким затратам энергии, необходимой на разрыв нескольких химических связей типа  $Me-F \cdots M$  ( $M = Li, K$ ), что выражается в высоких значениях величин энергии активации диффузии (55-74 кДж/моль).

Рассчитанная температурная зависимость средневзвешенного координационного числа ионов лантаноидов в расплаве  $80LiF-20CaF_2$ , содержащий  $LnF_3$  6.5-7.6% (масс.) (рис. 11), свидетельствует о меньших координационных числах фторокомплексов ионов  $Gd(III)$  и  $Lu(III)$  по сравнению с ионом  $La(III)$  и о закономерном уменьшении КЧ с ростом температуры. Для расплавленной смеси  $80LiF-20CaF_2$ , содержащей ион  $La(III)$  в области низких температур преобладающей комплексной формой является фторокомплекс  $[La(III)F_8]^{5-}$ , тогда как при высоких температурах доминирует комплекс  $[La(III)F_7]^{4-}$ . В свою очередь, для расплавов на основе ионов  $Gd(III)$  и  $Lu(III)$  в смеси  $80LiF-20CaF_2$  преобладающей частицей во всей области изученных температур является фторокомплекс  $[Lu(III)F_7]^{4-}$ .



Температурные зависимости коэффициентов диффузии трехзарядных ионов лантаноидов во фторидных расплавах на основе  $80\text{LiF}-20\text{CaF}_2$  показывают закономерное возрастание коэффициентов диффузии с ростом температуры, причем для фторокомплексов ионов  $\text{Gd(III)}$  и  $\text{Lu(III)}$  характерна более выраженная тенденция к росту коэффициентов диффузии. Также можно отметить, что при низких температурах коэффициенты диффузии иона  $\text{Lu(III)}$  наименьшие, а с ростом температуры превышает таковые для ионов  $\text{La(III)}$  и  $\text{Gd(III)}$ .

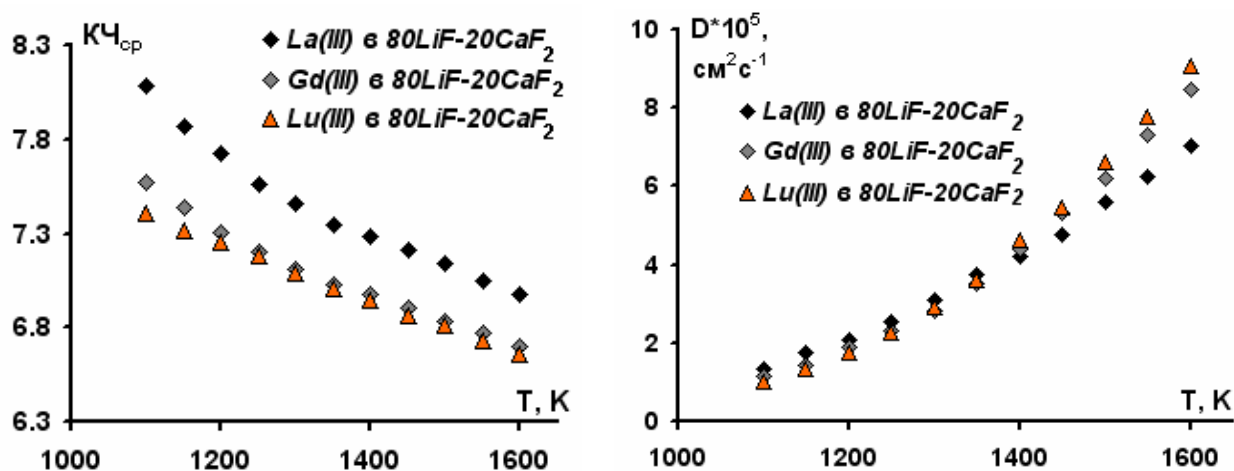


Рис. 11. Зависимость средневзвешенного координационного числа и коэффициента диффузии трехзарядных ионов лантаноидов от температуры в модельном фторидном расплаве  $80\text{LiF}-20\text{CaF}_2$

Температурные зависимости коэффициентов диффузии изученных ионов актиноидов во фторидных расплавах на основе  $80\text{LiF}-20\text{CaF}_2$  (рис. 12) показывают закономерное возрастание коэффициентов диффузии с ростом температуры, причем для фторокомплексов ионов  $\text{Ac(III)}$  и  $\text{Pu(III)}$  характерна более выраженная тенденция к росту коэффициентов диффузии. Также можно отметить, что для иона  $\text{U(IV)}$  в расплавах на основе  $80\text{LiF}-20\text{CaF}_2$  предсказывается более низкое КЧ и более низкие величины коэффициентов диффузии, чем для ионов  $\text{Ac(III)}$  и  $\text{Pu(III)}$ .

Анализ температурных зависимостей коэффициентов диффузии  $D$  ионов f-элементов в расплаве  $80\text{LiF}-20\text{CaF}_2$  позволил получить величины энергии активации диффузии (табл. 3). Можно предполагать, что преобладание фторокомплексов иона  $\text{Lu(III)}$  и  $\text{Gd(III)}$  с более низкими координационными числами облегчает процесс трансляционной диффузии ионов  $\text{Lu(III)}$  и  $\text{Gd(III)}$  в расплаве  $80\text{LiF}-20\text{CaF}_2$ . Из данных таблицы следует, что значения энергии активации изученных ионов f-элементов в расплаве  $80\text{LiF}-20\text{CaF}_2$  лежат в диапазоне 45-60 кДж/моль и возрастают с уменьшением ионного радиуса ионов f-элементов.

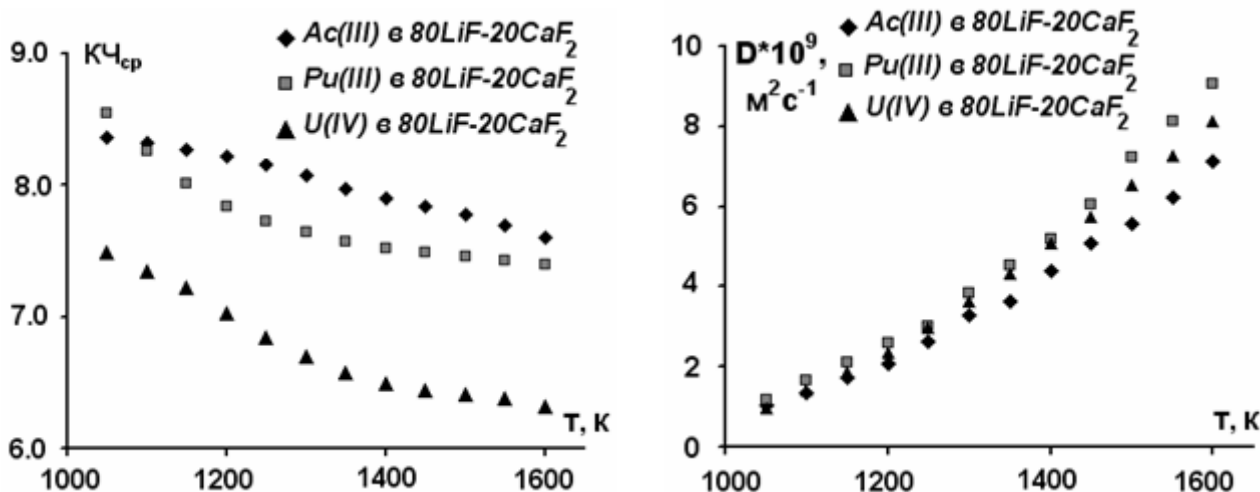


Рис. 12. Зависимость средневзвешенного координационного числа и коэффициента диффузии ионов актиноидов от температуры в модельном фторидном расплаве 80LiF-20CaF<sub>2</sub>

Таблица 3

Рассчитанные величины энергии активации диффузии ионов f-элементов в расплаве 80LiF-20CaF<sub>2</sub>

система	$\Delta E^\ddagger$ , кДж/моль	система	$\Delta E^\ddagger$ , кДж/моль
La(III)—(80LiF-20CaF <sub>2</sub> )	44.5±0.3	Ac(III)—(80LiF-20CaF <sub>2</sub> )	48.6±0.5
Gd(III)—(80LiF-20CaF <sub>2</sub> )	55.2±0.4	Pu(III)—(80LiF-20CaF <sub>2</sub> )	50.8±0.4
Lu(III)—(80LiF-20CaF <sub>2</sub> )	59.9±0.4	U(IV)—(80LiF-20CaF <sub>2</sub> )	52.9±0.8

Результаты изучения сольватации и микродинамики трехзарядных ионов La(III) и Ac(III) в модельных хлоридных расплавах на основе LiCl, KCl, CsCl методом молекулярной динамики (рис. 13) свидетельствуют о преобладании хлорокомплексов с высокими значениями КЧ, равными 7 и 6, для расплавов на основе LiCl и KCl. В расплаве CsCl основной формой существования ионов La(III) и Ac(III) является комплекс [MeCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, преобладающий во всей изученной области температур.

Результаты изучения сольватации и микродинамики четырехзарядного иона U(IV) в модельных хлоридных расплавах на основе LiCl, KCl, CsCl методом молекулярной динамики, приведены на рисунке 13.

Полученные данные о сольватационном состоянии четырехзарядного иона U(IV) в модельных хлоридных расплавах свидетельствуют о преобладании хлорокомплексов со значениями КЧ, равными 7 и 6, для расплавов на основе LiCl и KCl при низких температурах, однако для расплава на основе CsCl основной формой существ-

воваия иона  $U(IV)$  во всей области изученных температур является комплекс  $[U(IV)Cl_6]^{2-}$ .

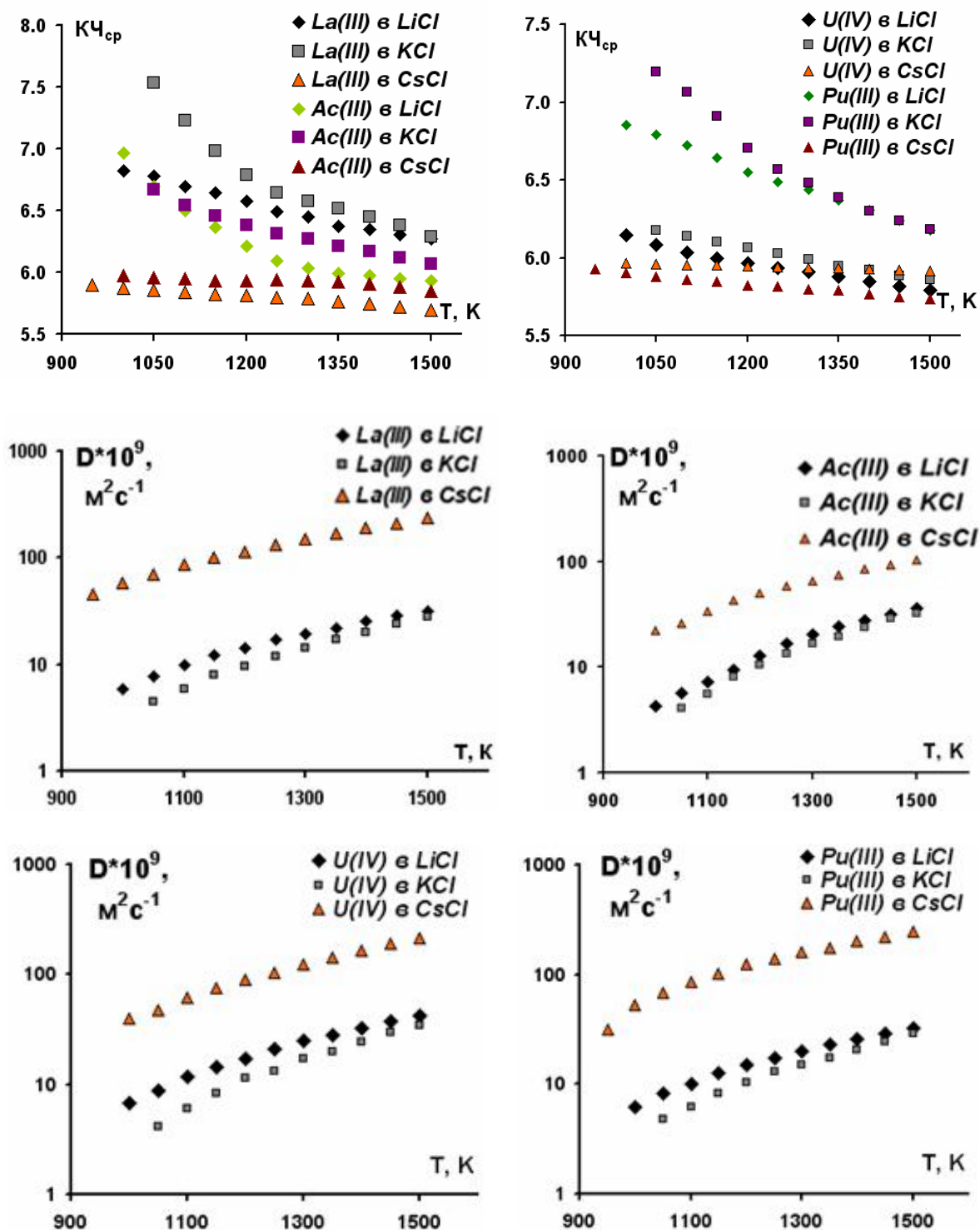


Рисунок 13. Зависимость средневзвешенного координационного числа и коэффициента диффузии ионов  $La(III)$ ,  $Ac(III)$ ,  $U(IV)$  и  $Pu(III)$  от температуры в модельных хлоридных расплавах

Температурная зависимость рассчитанных коэффициентов диффузии иона  $U(IV)$  в модельных хлоридных расплавах свидетельствует о схожем сольватационном

и микродинамическом поведении иона U(IV) в расплавах на основе хлоридов лития и калия, тогда как для расплава на основе хлорида цезия наблюдается заметное отличие, как по коэффициентам диффузии, так и по среднему координационному числу. Можно предполагать, что преобладание хлорокомплексов иона U(IV) с более высокими координационными числами в расплаве на основе KCl приводит к большему энергетическому барьеру для реализации процесса трансляционной диффузии U(IV).

Полученные данные о сольватационном состоянии трехзарядного иона Pu(III) в модельных хлоридных расплавах (рис. 13) свидетельствуют о преобладании хлорокомплексов с высокими значениями КЧ, равными 7 и 6, для расплавов на основе LiCl и KCl, однако для расплава на основе CsCl основной формой существования иона Pu(III) предсказывается комплекс  $[Pu(III)Cl_6]^{3-}$ , преобладающий во всей изученной области температур. В общем, сольватационное поведение иона Pu(III) в модельных хлоридных расплавах напоминает поведение иона La(III) в них.

На основании анализа температурных зависимостей коэффициента диффузии ионов f-элементов в хлоридных расплавах были рассчитаны величины энергии активации диффузии ионов f-элементов (табл. 4).

Таблица 4

Рассчитанные величины энергии активации диффузии ионов f-элементов в хлоридных расплавах

система	$\Delta E^\ddagger$ , кДж/моль	система	$\Delta E^\ddagger$ , кДж/моль
La(III)Cl <sub>3</sub> —LiCl	41.3±0.3	Pu(III)Cl <sub>3</sub> —LiCl	40.9±0.3
La(III)Cl <sub>3</sub> —KCl	52.9±0.4	Pu(III)Cl <sub>3</sub> —KCl	51.4±0.4
La(III)Cl <sub>3</sub> —CsCl	35.6±0.3	Pu(III)Cl <sub>3</sub> —CsCl	37.5±0.5
Ac(III)Cl <sub>3</sub> —LiCl	52.9±0.6	U(IV)Cl <sub>4</sub> —LiCl	44.5±0.3
Ac(III)Cl <sub>3</sub> —KCl	60.4±0.4	U(IV)Cl <sub>4</sub> —KCl	60.2±0.6
Ac(III)Cl <sub>3</sub> —CsCl	38.9±0.4	U(IV)Cl <sub>4</sub> —CsCl	42.2±0.3

В целом, рассчитанные методом молекулярной динамики величины энергии активации диффузии ионов f-элементов в хлоридных расплавах хорошо согласуются с известными литературными данными, за исключением расплава CsCl. В расплаве CsCl энергии активации диффузии ионов f-элементов занижены, а значения коэффициентов диффузии ионов f-элементов завышены. Мы предполагаем, что это связано с количественной недооценкой используемым нами силовым полем MM+ прочности

связей Ln-Cl...Cs в соответствующих комплексах  $\{[\text{LnCl}_n] \cdots m\text{Cs}\}^{(3+m-n)+}$ , определяющих диффузию ионов f-элементов в расплаве CsCl.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С помощью неэмпирических квантовохимических расчетов фторидных и хлоридных сольваток комплексов ионов La(III), Ac(III), Pu(III) и Pu(IV) доказана возможность существования в галогенидных расплавах высокозаряженных комплексных ионов  $\text{LnHal}_n^{(n-3)-}$  и  $\text{AnHal}_n^{(n-3)-}$  ( $n = 7-8$ ), для которых преобладающим вкладом в энергетику образования является ионная составляющая, а ковалентная составляющая возрастает с увеличением числа f-электронов.

2. На основании выполненных молекулярно-динамических расчетов установлено, что при сольватации f-элементов в расплавленных фторидах и хлоридах лития и калия реализуются высокие значения координационных чисел (от 8 до 10). Показано, что в галогенидах цезия основной формой существования ионов f-элементов являются гексагалидные комплексы  $[\text{Me(III)Hal}_6]^{3-}$ , что согласуется с литературными данными, полученными методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и ядерно-магнитного резонанса.

3. Показано, что, рассчитанные методом молекулярной динамики, коэффициенты диффузии ионов f-элементов в фторидных расплавах, возрастают в ряду  $\text{LiF} < \text{KF} \ll \text{CsF}$ , тогда как в хлоридных расплавах характерна другая последовательность:  $\text{KCl} < \text{LiCl} \ll \text{CsCl}$ . Рассчитанные значения энергии активации диффузии ионов f-элементов в расплавах фторидов и хлоридов щелочных металлов возрастают в ряду  $\text{CsHal} < \text{LiHal} < \text{KHal}$ . Значения энергии активации находятся в диапазоне 55-74 кДж/моль для расплавов фторидов, 41-61 кДж/моль - для расплавов хлоридов лития и калия и уменьшаются до 34-50 кДж/моль в галогенидах цезия. Мы предполагаем, что используемое нами силовое поле MM+ недооценивает прочность связей Ln-F(Cl)...Cs в соответствующих сольваток комплексах  $\{[\text{LnF(Cl)}_n] \cdots m\text{Cs}\}^{(3+m-n)+}$ , определяющих диффузию ионов f-элементов в расплавах CsF и CsCl, что приводит к завышению предсказываемых коэффициентов диффузии ионов f-элементов и заниженным значениям их энергии активации диффузии по сравнению с имеющимися экспериментальными данными.

4. Установлено, что по данным выполненных МД-расчетов в эвтектическом расплаве 80LiF-20CaF<sub>2</sub> реализуются высокие значения КЧ (от 8 до 11) ионов f-

элементов. Значения энергии активации диффузии ионов лантаноидов в эвтектическом расплаве  $80\text{LiF}-20\text{CaF}_2$  возрастает при переходе от La к Lu и находятся в согласии с имеющимися экспериментальными данными. Для ионов f-элементов в эвтектическом расплаве  $80\text{LiF}-20\text{CaF}_2$  значения коэффициентов диффузии ионов относительно высокие ( $10^{-9}-10^{-8} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ ) и энергии активации диффузии ионов f-элементов находятся в диапазоне 43-60 кДж/моль.

5. Перспективы дальнейшего подробного теоретического изучения особенностей сольватации ионов f-элементов в солевых галогенидных ионных расплавах, на наш взгляд, связаны с возможностью будущего использования для этих целей методов неэмпирической молекулярной динамики с использованием неэмпирических квантовохимических подходов к описанию межэлектронных и межчастичных взаимодействий.

**Результаты диссертационной работы изложены в следующих статьях в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:**

1. Бузько, В.Ю. Изучение структуры и устойчивости хлорокомплексов  $\text{Pu(III)}$  и  $\text{Pu(IV)}$  методом DFT / В.Ю. Бузько, Г.Ю. Чуйко, Х.Б. Кушхов // Журнал неорганической химии.- 2012.- том 57.- № 1.- С. 68-73.

2. Бузько, В.Ю. Диффузия иона  $\text{Y(III)}$  в расплавах  $\text{CsCl}$  по данным МД-моделирования / В.Ю. Бузько, Г.Ю. Чуйко, Х.Б. Кушхов // Журнал физической химии.- 2012.- т. 86.- № 2.- с. 385-387.

3. Бузько, В.Ю. Ab initio изучение структуры и устойчивости комплексов  $\text{AcF}_n^{(3-n)+}$  ( $n = 1-7$ ) / В.Ю. Бузько, Г.Ю. Чуйко, Х.Б. Кушхов // Журнал неорганической химии.- 2012.- том 57.- № 6.- С. 908-912.

4. Бузько, В.Ю. Квантовохимическое изучение фторидных комплексов  $\text{LnF}_6^{3-}$  цериевой подгруппы / В.Ю. Бузько, Г.Ю. Чуйко, Х.Б. Кушхов // Журнал неорганической химии.- 2012.- том 57.- № 11.- С. 1687-1691.

5. Бузько, В.Ю. Структура сольватов в расплавах иттрий трифторид – фторид щелочноземельного металла при 1300 К по данным молекулярно-динамического моделирования / В.Ю. Бузько, Г.Ю. Чуйко, А.А. Полушин, Х.Б. Кушхов // Журнал физической химии.- 2013.- Т. 87.- № 3.- С.536-538.

### Статьи и материалы конференций:

1. *Бузько, В.Ю.* Некоторые особенности сольватации ионов La(III) и Lu(III) в хлоридных расплавах по данным *ab initio* расчетов / *В.Ю. Бузько, Г.Ю. Чуйко, Х.Б. Кушхов* // Известия Кабардино-Балкарского Государственного Университета.- 2010.- № 1.- С. 109-119.
2. *Чуйко Г.Ю., Бузько В.Ю., Кушхов Х.Б.* Молекулярно-динамическое изучение структуры и микродинамики Y(III) в расплавах CsF. Международная конференция «Сигма», Казань. 2-4 июля 2012. С. 230.
3. *Чуйко Г.Ю., Бузько В.Ю., Кашаев Д.В., Кушхов Х.Б.* Изучение хлоридных комплексов Gd(III) методом теории функционала плотности. Международная конференция «Сигма», Казань. 2-4 июля 2012. С. 228-229.
4. *Чуйко Г.Ю., Бузько В.Ю., Кашаев Д.В., Кушхов Х.Б.* Изучение комплексов  $\text{LnF}_6^{3-}$  (Ln = Gd-Yb) методом DFT(SVWN5). Международная конференция «Сигма», Казань. 2-4 июля 2012. С. 229-230.
5. *Chuiiko G., Buzko V.* The DFT calculations of  $^{139}\text{La}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR chemical shifts in molten  $\text{LaF}_3$ . Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter: abstracts of the International Symposium and Summer School, 8th meeting: “NMR in Life Sciences” – Saint Petersburg: “Solo” Publisher, 2011. – 120 p. P. 53
6. *Chuiiko G., Buzko V., Sukhno I., Kushkhov K.* The MP2 calculations of  $^{139}\text{La}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR chemical shifts in molten  $\text{LaF}_3$ . NMRCM 2012, Saint Petersburg, Russia, june 28 – jule 2, 2012. P. 74.
7. *Chuiiko G.Yu., Buzko V.Yu., Sukhno I.V., Kashaev D.V., Polyshin A.A.* The *ab initio* and DFT Study of Gd(III) Chloride Complexes. The 14th V.A.Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. Kazan, October 2012. Book of Abstracts. P.56.
8. *Бузько В.Ю., Чуйко Г.Ю., Полушин А.А., Кушхов Х.Б.* Изучение сольватации и микродинамики иона U(IV) в расплавах фторидов щелочных металлов методом молекулярной динамики. XVI Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, 2013, 12-20 сентября, С. 31-32.
9. *Чуйко Г.Ю., Бузько В.Ю., Полушин А.А., Кушхов Х.Б.* Изучение сольватации и микродинамики ионов La(III), Gd(III) и Lu(III) в расплаве  $80\text{LiF}-20\text{CaF}_2$  методом молекулярной динамики. XVI Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург, 2013, 12-20 сентября, С. 379-380.