



где  $n$  – координаційне число по катиону,  $m$  – заряд катиона, а в качестве катионов наиболее эффективного действия были выбраны:  $M=Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ .

Квантовохимические *ab initio* расчеты проводились в рамках программного пакета GAMESS/Firefly (базис SBK и MINI+ndfunc) [3].

Относительная устойчивость частиц  $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$  оценивалась на основе анализа рассчитанных пофрагментным методом величин энергий образования  $\Delta E$ , которые определяли как разность полной энергии катионизированной частицы и энергий аниона и катионов:

$$\Delta E = E\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+} - E[NbF_7]^{2-} - E[M_n^{m+}]. \quad (2)$$

Результаты проведенного анализа полученных результатов указали на возможность образования частиц  $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$  с широким спектром координационных чисел вплоть до  $n=6$  при наличии максимума взаимодействия для  $n=3-4$  в случае однозарядных и  $n=2$  – в случае двухзарядных катионов (табл. 1). В результате проведенных расчетов было установлено, что значения  $\Delta E$  возрастают с увеличением удельного заряда катиона.

**Таблица 1** – Полная энергия катион-анионных взаимодействий ( $E$ ) и энергия связи ( $\Delta E$ ) анион – катионы (выборочные данные, полученные с использованием базиса SBK)

Взаимодействие	$n$	$-E \cdot 10^{-4}$ , кДж/моль			$-\Delta E \cdot 10^{-3}$ , кДж/моль
		{a} <sup>1</sup>	{б}	{в}	
$nLi^+ \dots [NbF_7]^{2-}$	3	58,682	58,866	58,767	1,837
	4	58,682	58,858	58,767	1,766
$nCa^{2+} \dots [NbF_7]^{2-}$	2	58,682	58,937	58,822	2,548
$nMg^{2+} \dots [NbF_7]^{2-}$	2	58,682	58,959	58,839	2,774

Таким образом, проведенные квантовохимические расчеты позволяют сделать вывод о том, что взаимодействие структурных частиц ниобийсодержащего расплава в рамках модели катион-анионных взаимодействий приводит к образованию катионизированных частиц вида:  $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$  с широким спектром координационных чисел. Однако при достижении определенной концентрации катионов по отношению к аниону, равновесие (1) может смещаться по механизму (в), указывая на зависимость стехиометрии реакции катион-анионного взаимодействия от удельного заряда и концентрации катионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> При расчете энергии образования продуктов реакции в валентно-расщепленном базисе SBK энергия катиона принимается за ноль.