

УДК 544.183

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФТОРКИСЛОТНОСТИ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСЛОВИЙ СТАБИЛИЗАЦИИ СУБВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ВИСМУТА ВО ФТОРИДНЫХ СТЕКЛАХ

О. А. Кондакова^{1,2}, А. Н. Романов^{1,2}, Е. Д. Масленников², В. Б. Сулимов^{1,2}

На основе квантово-химических вычислений предложена методика теоретической оценки фторкислотности неорганических соединений. Проведены расчеты фторкислотности для ряда фторидов, используемых для приготовления стекол. Полученные данные могут быть использованы для дизайна стекол, расплавы которых обладают максимальной фторкислотностью. Такие материалы пригодны для изготовления оптических сред, стабилизирующих люминесцентные субвалентные соединения висмута.

Ключевые слова: фторкислотность, кислоты Льюиса, квантовая химия, параллельные вычисления, субвалентный висмут.

1. Введение. Оптические материалы (в том числе, фторидные стекла), содержащие центры на основе субвалентных соединений висмута (Bi^+ , Bi_5^{3+} , Bi_8^{2+}), обладают широкополосной инфракрасной (ИК) люминесценцией в диапазоне длин волн 1000–2500 нм и являются новыми перспективными материалами для фотоники [1–5]. Одним из условий, благоприятствующих образованию высоких концентраций субвалентных соединений висмута в расплаве стекла, является его высокая кислотность [5, 6]. В частном случае фторидных расплавов под кислотностью следует понимать так называемую фторкислотность, связанную с активностью в расплаве аниона фтора, играющего в данной системе роль основания. Экспериментально измеряемая фторкислотность определяется как минус десятичный логарифм активности аниона фтора. Чем ниже активность фторид-аниона, тем выше фторкислотность этой среды. Понижению активности иона фтора способствует введение в расплав сильных кислот Льюиса, образующих со фторид-ионом прочные комплексы, например



Подобные реакции можно рассматривать как реакции нейтрализации основания (анион F^-) кислотой Льюиса. Для достижения максимальных концентраций люминесцирующих субвалентных состояний висмута во фторидных стеклах необходимо увеличивать концентрацию компонент — кислот Льюиса. Однако для получения стабильных по отношению к кристаллизации стекол или кристаллов заданного состава необходимо присутствие и иных компонентов.

Экспериментально фторкислотность расплавов измерялась в концентрационной электрохимической ячейке с никелевыми электродами, погруженными в расплав, содержащий добавки фторида никеля [7]. Подобные измерения достаточно громоздки, поскольку требуют проведения эксперимента при высокой температуре в сильно коррозионной среде и контролируемой атмосфере. В отсутствие экспериментальных данных по кислотности фторидных расплавов недостающую информацию можно заменить квантово-химическими расчетами. То, как введение тех или иных фторидных компонентов в расплав будет влиять на его кислотность, можно оценить исходя из энергии сродства аниона фторида к фторидам различных элементов. Считается, что сродство фторидов к аниону F^- в расплаве хорошо коррелирует с соответствующей величиной в вакууме [8], поэтому под расчетной фторкислотностью обычно понимают рассчитанную энергию сродства кислоты Льюиса к основанию — аниону фтора. Расчет ведется для элементарных газофазных реакций нейтрализации типа (1) и (2).

Первые попытки регулярным образом рассчитать энергию сродства к аниону фтора (энтальпию реакции нейтрализации (1) и (2)) были сделаны в начале 2000-х годов [8, 9]. По данным [8] энергия сродства к

¹ Научно-исследовательский вычислительный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992, Ленинские горы, д. 1, стр. 4, Москва; О. А. Кондакова, ст. науч. сотр., e-mail: olga.kondakova@srcc.msu.ru; А. Н. Романов, вед. науч. сотр., e-mail: alexey.romanov@list.ru; В. Б. Сулимов, зав. лабораторией, e-mail: vladimir.sulimov@gmail.com

² ООО «Димонта», ул. Нагорная, д. 15, корп. 8, 117186, Москва; Е. Д. Масленников, программист, e-mail: em@dimonta.com

аниону фтора была рассчитана в вакууме методом MP2 (Möller–Plesset Perturbation method) и с использованием псевдопотенциала для тяжелых элементов. Метод расчета, примененный в [9], к сожалению, описан не был. В обеих работах приводится список соединений, для которых была рассчитана фторкислотность. В качестве кислот Льюиса рассматривались фториды, оксиды и хлориды. Для формирования удобной шкалы оценки фторкислотности pF полученные значения энергии сродства к аниону фтора (в ккал/моль) делятся на 10 (во избежание появления больших чисел).

2. Материалы и методы. Расчеты кислотно-основных свойств (фторкислотности) проводились для следующих фторидов, применяемых при изготовлении фторидных стекол, легированных висмутом:

Li, Na, Rb (I группа периодической системы химических элементов);

Mg, Ca, Sr, Ba (II группа периодической системы химических элементов);

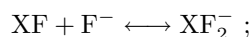
B, Al, Sc, Ga, Y, In (III группа периодической системы химических элементов);

Ti, Zr (IV группа периодической системы химических элементов);

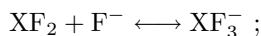
P, As, Sb (V группа периодической системы химических элементов).

В соответствии с электронным строением рассмотренных элементов моделировались следующие реакции нейтрализации основания кислотой Льюиса:

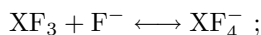
для элементов I группы



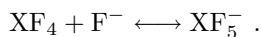
для элементов II группы



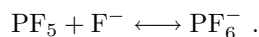
для элементов III и V групп



для элементов IV группы



Кроме того, для фосфора рассчитывалась также реакция



Для определения методов моделирования фторкислотных свойств разных элементов были проведены тестовые расчеты для двух элементов: алюминия и скандия (Al и Sc). Для этих двух элементов оптимизация геометрии реагентов проводилась тремя разными методами: методом Меллера–Плессета теории возмущения второго порядка (MP2) [10], методом функционала плотности (на уровне B3LYP) [11–13] и методом связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений (CCSD) [14]. При проведении оптимизации геометрии реагентов для атомов фтора использовался базис aug-cc-pVTZ [15], а для алюминия и скандия использовались псевдопотенциалы [16], в которых только валентные электроны моделируются явным образом, тогда как влияние внутренних электронов остова учитываются при помощи псевдопотенциала.

Использование псевдопотенциала для всех элементов кроме фтора сокращает время расчета, а также позволяет учитывать релятивистские эффекты, что особенно важно для элементов начиная с третьего периода периодической системы. Чтобы проверить, насколько точно псевдопотенциал позволяет воспроизводить энтальпию образования фторидных комплексов, были проведены тестовые расчеты для элементов P и As как с использованием базисного набора с псевдопотенциалом, так и в полноэлектронном приближении. В данном случае в качестве полноэлектронного базиса использовался aug-cc-pVTZ. При моделировании все молекулярные комплексы имели симметрию C_1 .

Расчеты проводились программой MOLPRO version 2006.1 и version 2010.1 [17]. Рассчитанные энтальпии образования комплексов сравнивались с экспериментальными результатами по термохимическим данным реакций различных молекул с ионом фтора, взятым из базы данных NIST [18].

3. Результаты и обсуждение. Для обоих элементов Al и Sc трифториды имеют плоскую геометрию, причем атомы фтора располагаются в вершинах равностороннего треугольника. Присоединение аниона фтора к ним дает тетраэдрические анионы AlF_4^- и ScF_4^- . Результаты расчета энтальпии присоединения аниона F^- к фторидам AlF_3 и ScF_3 с образованием тетраэдрических комплексных анионов при оптимизации геометрии реагентов разными квантово-химическими методами приведены в табл. 1.

Таблица 1

	Метод B3LYP	Метод MP2	Метод CCSD	Эксперимент
ΔH_{Al} , ккал/моль	113.456	111.423	116.70	120.0 ± 20.0
ΔH_{Sc} , ккал/моль	105.422	106.750	107.622	113.3 ± 3.6

Из результатов табл. 1 видно, что оптимизация геометрии методом связанных кластеров (CCSD — Coupled Cluster Single and Double excitation) позволяет получить значения энтальпии образования комплексных анионов AlF_4^- и ScF_4^- , наиболее близкие к экспериментальным величинам, хотя для Sc значения энтальпии образования, полученные разными методами, отличаются не более чем на 2.2 ккал/моль. Таким образом, при последующем моделировании реакций нейтрализации для оптимизации геометрии реагентов был выбран метод связанных кластеров CCSD. В то же время оптимизация геометрии в рамках метода связанных кластеров приводит к значительному увеличению времени расчета. Для комплекса ScF_4^- время расчета на 8 ядрах одного узла вычислительного кластера МГУ “Ломоносов” составило: для метода MP2 — 22 минуты, метода B3LYP — 11 минут, метода CCSD — 18 часов. Поэтому для расчета систем, содержащих элементы, следующие за четвертым периодом периодической системы элементов, количество вычислительных ядер было увеличено до 128.

Элементы P и As, для фторидов которых проводились тестовые расчеты с полноэлектронным базисом, принадлежат к V группе периодической системы элементов. Они также образуют трифториды, но в отличие от трифторидов алюминия и скандия, геометрия молекул PF_3 и AsF_3 представляет собой правильную треугольную пирамиду, причем атомы фосфора и мышьяка находятся в ее вершине. Комплексный анион XF_4^- , так же как и для предыдущих элементов, имеет тетраэдрическую геометрию. В табл. 2 представлены результаты расчета энтальпии образования комплексов XF_4^- при моделировании системы с полноэлектронным базисом в сравнении с расчетами с базисным набором с использованием псевдопотенциала и экспериментальными данными.

Таблица 2

	Базисный набор с псевдопотенциалом	aug-cc-pVTZ	Эксперимент
ΔH_{P} , ккал/моль	43.538	47.433	40.2 ± 2.0
ΔH_{As} , ккал/моль	57.253	58.138	48.2 ± 2.0

Для обоих элементов квантовая химия переоценивает энтальпию связывания по сравнению с экспериментальными значениями, причем в случае использования базисного набора с псевдопотенциалом эта переоценка меньше, чем для полноэлектронного базиса. Для мышьяка, так же как и ранее для скандия (при анализе различных методов оптимизации), разница между двумя базисными наборами не превышает 1 ккал/моль; это позволяет предположить, что для всех элементов, начиная с четвертого периода, такая тенденция сохранится. Поэтому дальнейшие расчеты для остальных элементов проводились с применением псевдопотенциалов.

Фторкислотность rF определялась путем деления значения энтальпии образования (в ккал/моль) на 10. Результаты расчета фторкислотности представлены в табл. 3, фторидные комплексы в которой расположены по убыванию значения фторкислотности.

Результаты табл. 3 показывают, что расчет энтальпии образования позволяет получить хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений. В некоторых случаях экспериментальные измерения, проводимые различными группами исследователей, демонстрируют значительный разброс значений энтальпии. Поскольку фторкислотность в расплаве хорошо коррелирует с фторкислотностью в вакууме [8], то полученные значения фторкислотности в вакууме могут быть распространены и на значение фторкислотности в расплаве. Таким образом, могут оцениваться кислотно-основные свойства расплавов соответствующих фторидов.

Предыдущие исследования показали [5, 6], что для стабилизации в структуре материалов, необходимых для получения люминесценции субвалентных соединений висмута, среда должна быть как можно более кислой. Поэтому при выборе составов создаваемых фторидных материалов следует ориентироваться на расплавы фторидов, обладающих наибольшей фторкислотностью. По данным приведенных в настоящей статье расчетов лидером среди рассмотренных элементов оказался алюминий. При сравнении таких элементов, как цирконий и барий, большей фторкислотностью обладает расплав циркония; следовательно, его присутствие в составе оптически активного висмутосодержащего материала предпочтительнее. Среди других элементов, присутствие которых во фторидных материалах более предпочтительно, можно выделить Ga, Sc, Ti и В.

4. Выводы. Было проведено моделирование кислотно-основных свойств расплавов ряда фторидов, используемых при изготовлении стеклянных и кристаллических матриц, содержащих висмутовые оптически активные центры. Для стабилизации оптически активных центров, содержащих субвалентный висмут, наиболее пригодными являются фторкислотные расплавы. Из представленных данных следует, что наиболее перспективными с этой точки зрения являются фторидные стекла на основе фторида алюминия, фторида галлия, фторида скандия и фторида циркония. Поскольку наиболее стабильные составы фторидных и фторфосфатных стекол включают в себя фториды циркония и алюминия, то на основе проведенных

Таблица 3

Фторидный комплекс	Рассчитанная ΔH в вакууме, ккал/моль	Экспериментальная ΔH , ккал/моль	Фторкислотность
AlF_4^-	116.702	120.0 ± 20.0	11.67
GaF_4^-	109.911	110.3 ± 4.1	10.99
ScF_4^-	109.911	113.3 ± 3.6 112.3 ± 2.4 116.5 ± 2.3 118.2 ± 2.5	10.76
YF_4^-	106.131	114.0 ± 5.0	10.61
ZrF_5^-	94.574	96.3 ± 1.0 99.3 ± 2.0	9.46
MgF_3^-	91.591	—	9.16
PF_6^-	91.517	78.6 ± 3.3 85.3 ± 10.0 101.0 ± 8.0	9.15
CaF_3^-	87.732	—	8.77
TiF_5^-	86.295	86.3 ± 3.8 86.0 ± 5.3	8.63
BF_4^-	83.614	82.0 ± 20.0	8.36
SrF_3^-	79.614	—	7.96
LiF_2^-	70.887	—	7.09
BaF_3^-	70.838	—	7.08
NaF_2^-	62.235	—	6.23
InF_4^-	58.272	—	5.83
AsF_4^-	57.253	48.2 ± 2.0	5.72
PF_4^-	43.538	40.2 ± 2.0 50.0 ± 5.0	4.35
SbF_4^-	37.95	—	3.79
AsF_4^-	25.156	—	2.51

вычислений можно сделать вывод о целесообразности практической разработки люминесцирующих висмутосодержащих материалов на их основе. Поскольку фторид фосфора (V) также обладает значительной фторкислотностью, можно также сделать вывод о целесообразности разработки фторфосфатных стекол для стабилизации люминесцирующих субвалентных соединений висмута.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту от 12.10.2011 г. № 07.514.11.4059 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Optical amplification in bismuth-doped silica glass // Appl. Phys. Lett. 2003. **82**, N 19. 3325–3326.
2. Dianov E.M. Bi-doped glass optical fibers: is it a new breakthrough in laser materials? // J. Non-Cryst. Solids. 2009. **355**, N 37–42. 1861–1864.
3. Cao R., Peng M., Wondraczek L., Qiu J. Superbroadband near-to-mid-infrared luminescence from Bi_5^{3+} in $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ // Opt. Express. 2012. **20**, N 3. 2562–2571.
4. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Usovich O.V., Haula E.V., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (II). Subvalent monocation Bi^+ and cluster Bi_5^{3+} luminescence in $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{BiCl}_3$ chloride glass // Opt. Express. 2012. **20**, N 7. 7212–7220.
5. Romanov A.N., Haula E.V., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Tsvetkov V.B., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. Near-IR luminescence from subvalent bismuth species in fluoride glass // Opt. Mater. 2011. **34**, N 1. 155–158.
6. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (I). Generation of low-valence bismuth species by Bi^{3+} and Bi^0 synproportionation // Opt. Mater. 2011. **33**, N 2. 631–634.
7. Jaskierowicz S., Delpech S., Slim C., Picard G. Attempt to classify various molten fluoride mixtures according to their solvation powers regarding metal fluorides // Proc. of the First ACSEPT Int. Workshop. Lisbon, Portugal, 31 March – 2 April 2010 (<http://www.acsept.org>).

8. *Christe K.O., Dixon D.A., McLemore D., Wilson W.W., Sheehy W.W., Boatz J.A.* On a quantitative scale for Lewis acidity and recent progress in polynitrogen chemistry // *J. Fluorine Chem.* 2000. **101**, N 2. 151–153.
9. *Alsasser R., Riedel E., Meyer H.J.* *Moderne Anorganische Chemie.* Berlin: Walter de Gruyter, 2007.
10. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. Москва: Мир, 1983.
11. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A.* 1988. **38**, N 6. 3098–3100.
12. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. A.* 1988. **37**, N 2. 785–789.
13. *Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H.* Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr // *Chem. Phys. Letters.* 1989. **157**, N 3. 200–206.
14. *Hampel C., Peterson K.A., Werner H.-J.* A comparison of the efficiency and accuracy of the quadratic configuration interaction (QCISD), coupled cluster (CCSD), and Brueckner coupled cluster (BCCD) methods // *Chem. Phys. Lett.* 1992. **190**, N 2–3. 1–12.
15. *Prascher B., Woon D.E., Peterson K.A., Dunning Jr. T.H., Wilson A.K.* DK-contracted correlation consistent basis sets for Li, Be; Na, Mg // *Theor. Chem. Acc.* 2011. **128**, N 60 (DOI: 10.1007/s00214-010-0764-0).
16. Pseudopotentials, ECPs / Institute for Theoretical Chemistry (<http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials>).
17. *Werner H.-J., Knowles P.J., Lindh R., Manby F.R., et al.* MOLPRO, version 2006.1 and 2010.1 (<http://www.molpro.net>).
18. NIST — Chemistry webBook, Fluorine Anion / NIST, MML (<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C16984488&Units=CAL&Mask=8>).

Поступила в редакцию
15.04.2012
