

FRI-21-P-CT(R)-17

STUDY ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SAMARIUM SELENITE
BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Rumiana Yankova, Svetlana Genieva, Miluvka Stancheva, Ginka Dimitrova

ИЗСЛЕДВАНЕ СТРУКТУРАТА И СВОЙСТВАТА НА САМАРИЕВ СЕЛЕНИТ ЧРЕЗ
ТЕОРИЯТА НА ФУНКЦИОНАЛА НА ПЛЪТНОСТТА

Румяна Янкова

Катедра "Неорганична и аналитична химия"
Университет "Проф. д-р Асен Златаров"-Бургас
E-mail: r_iankova@yahoo.com

Светлана Гениева

Катедра "Неорганична и аналитична химия"
Университет "Проф. д-р Асен Златаров"-Бургас
E-mail: sgenieva@btu.bg

Милувка Станчева

Русенски университет "Ангел Кънчев" Филиал Разград
Катедра "Химия и химични технологии"
E-mail: mstancheva@uni-ruse.bg

Гинка Димитрова

Катедра "Неорганична и аналитична химия"
Университет "Проф. д-р Асен Златаров"-Бургас
E-mail: g_baikusheva@abv.bg

Study on the structure and properties of samarium selenite by Density Functional Theory: Samarium selenite was obtained and characterized by IR spectroscopy and thermo-gravimetric analysis. The composition of the obtained phase was established as $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The geometry optimization of this molecule was done by Density Functional Theory (DFT/B3LYP) method with 6-31G(d) basis set and MWB51 for Sm. The experimental infrared spectrum was compared with calculated and complete vibrational assignment was provided. The bond orders and the electronic properties of the molecule were calculated. The calculated highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) with frontier orbital gap were presented. The LUMO molecular orbital shows that the Sm^{+3} play the key role in the molecule.

Key words: Density Functional Theory calculations, Electronic properties

ВЪВЕДЕНИЕ

След откриването на редкоземните селенити от Берцелиус през 1818 година [1] са положени много усилия за тяхното охарактеризиране и изучаване на свойствата им. Първите данни относно селенитите на самарий могат да се намерят в трудовете на Espil и Cleve, които получават съединения с различен състав [2,3]. $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ е синтезиран от различни автори [4,5]. При взаимодействието между разтвори на селенова киселина и самариев нитрат е получен $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ [6]. Синтезирани са $\text{SmH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmH}(\text{SeO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [7-9]

Селенитите на редкоземните елементи намират приложения като нови материали в приборостроенето, за получаване на луминофори, пигменти за стъкла, емайли и керамични материали.

Целта на настоящата работа е да бъде синтезиран самариев селенит, който да се охарактеризира чрез химични и квантовохимични изчислителни методи, като се определят геометричната и електронна структура на съединението и се пресметнат вибрационните спектри и анализират нормалните вибрации.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Чрез хидротермален синтез, по методика описана в литературата [10], е получен самариев селенит със състав $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Направен е химичен анализ, като количественото определяне на самарий под формата на Sm_2O_3 е извършено чрез пряко комплексонометрично титруване с 0.05 М разтвор на комплексон III при индикатор ксиленолоранж [11], а количественото определяне на SeO_2 – чрез използването на йодометричните методи за определяне на селен [12].

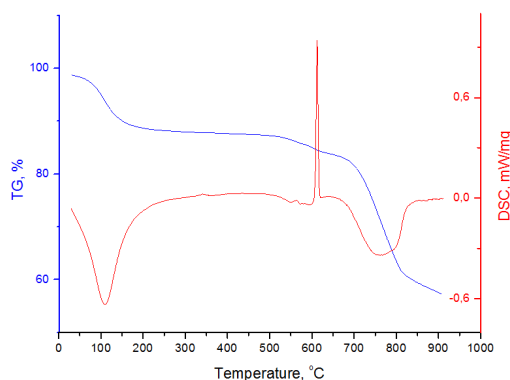
Термогравиметричният анализ е проведен на апарат STA 449 F3 JUPITER (Netzsch) с отчитане на TG-DTG/DSC криви при скорост на нагриване $10^\circ\text{C min}^{-1}$, от стайна температура до 900°C в поток от въздух ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Инфрочервеният спектър на синтезирания самариев селенит е снет на FT-IR спектрофотометър Bruker Tensor 27, Германия в диапазон $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, с вграждане на образците в KBr матрица.

Освен класическите инструментални методи за анализ, в съвременната химия широко се прилагат и методите на квантовата химия. Установено е, че за съединения на преходни метали е най-добре да се използва Теорията на функционала на плътността.

Полученият самариев селенит е охарактеризиран квантовохимично с помощта на програмния пакет Gaussian 03 [13]. При теоретичните изчисления е използван трипараметричният хибриден функционал на Becke, комбиниран с корелационния функционал на Lee-Yang-Parr – B3LYP [14] от теорията на функционала на плътността в комбинация с базисен набор за Se и O – 6-31G(d), а за Sm е използван квази-релативистичния псевдопотенциал на Dolg и др. [15] MWB51. Използваният критерий за сходимост при всички изчисления е 10^{-8} а.у. След оптимизиране на молекулата са изчислени нормалните вибрации, не са открити имагинерни честоти, което означава, че отговаря на състояние с минимум потенциална енергия. Вибрационният спектър е модифициран чрез емпиричен скалиращ фактор 0.9613. За подготовката на изчисленията и визуализация на резултатите от тях е използван програмния продукт GaussView, Version 5 [16].

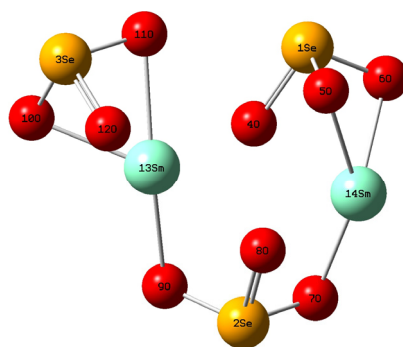
На фигура 1 са представени експерименталните резултати от проведения термогравиметричен анализ на синтезирания самариев селенит в неизотермен режим на нагриване и въздушна среда.



Фиг. 1 TG/DSC криви на дехидратация и разлагане на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

От фигурата се вижда, че изчислената обща загуба на маса от ТГ кривата съответства на стехиометричен състав на полученото съединение – самариев селенит с пет молекули вода. Водните молекули се отделят около $100\text{--}110^\circ\text{C}$, което означава, че се получава кристалохидрат (водните молекули не са координативно свързани със самария). Безводният самариев селенит е стабилен до около 600°C , след което започва да се разлага. Ясно изразения екзотермен пик в хода на DSC кривата при тази температура говори за преминаването в кристално състояние на аморфизирания при дехидратацията безводен $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$.

Теоретичното моделиране на молекулната структура на самариевият селенит е направено в газова фаза с B3LYP метода, с базис добавени поляризационни функции – 6-31G(d) за кислородните и селеновите атоми и MWB51 псевдопотенциал за самария. Всички изчислени дължини на връзките и големини на валентните ъгли са в добро съвпадение с данните от рентгеноструктурния анализ [17] (Таблица 1). Разликите между изчислените и експериментално получени стойности се дължат на това, че в газова фаза междумолекулните взаимодействия са слаби и молекулата попада в най-близкия локален минимум от повърхността на потенциалната енергия. На фиг. 2 е представена оптимизираната молекула на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$ със съответната номерация на атомите.



Фиг. 2. Геометрична структура и номерация на атомите в молекулата на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$.

Табл.1 Изчислени и експериментално получени геометрични параметри $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$

Параметър	Дължина на връзките (Å)		Параметър	Ъгли (градус)	
	Изчислени	Експериментални [17]		Изчислени	Експериментални [17]
Se^1-O^4	1.801	1.734	$\text{O}^4-\text{Se}^1-\text{O}^5$	92.7	103.4
Se^1-O^5	1.727	1.671	$\text{O}^5-\text{Se}^1-\text{O}^6$	96.2	104.2
Se^1-O^6	1.738	1.691	$\text{O}^4-\text{Se}^1-\text{O}^6$	91.7	94.6
Se^2-O^7	1.745	1.696	$\text{O}^7-\text{Se}^2-\text{O}^8$	93.4	93.7
Se^2-O^8	1.791	1.725	$\text{O}^7-\text{Se}^2-\text{O}^9$	107.6	108.0
Se^2-O^9	1.692	1.646	$\text{O}^8-\text{Se}^2-\text{O}^9$	96.8	103.3
$\text{Se}^3-\text{O}^{10}$	1.752	1.703	$\text{O}^{10}-\text{Se}^3-\text{O}^{11}$	95.4	96.1
$\text{Se}^3-\text{O}^{11}$	1.736	1.680	$\text{O}^{11}-\text{Se}^3-\text{O}^{12}$	95.6	105.6
$\text{Se}^3-\text{O}^{12}$	1.754	1.711	$\text{O}^{10}-\text{Se}^3-\text{O}^{12}$	95.2	95.5
$\text{Sm}^{13}-\text{O}^9$	2.454	2.475	$\text{O}^9-\text{Sm}^{13}-\text{O}^{10}$	114.0	–
$\text{Sm}^{13}-\text{O}^{10}$	2.363	2.362	$\text{O}^9-\text{Sm}^{13}-\text{O}^{11}$	159.2	–
$\text{Sm}^{13}-\text{O}^{11}$	2.451	2.472	$\text{O}^{10}-\text{Sm}^{13}-\text{O}^{11}$	64.8	–
$\text{Sm}^{14}-\text{O}^5$	2.406	2.414	$\text{O}^7-\text{Sm}^{14}-\text{O}^6$	129.2	–
$\text{Sm}^{14}-\text{O}^6$	2.366	2.369	$\text{O}^7-\text{Sm}^{14}-\text{O}^5$	145.0	–
$\text{Sm}^{14}-\text{O}^7$	2.299	2.318	$\text{O}^5-\text{Sm}^{14}-\text{O}^6$	65.4	–

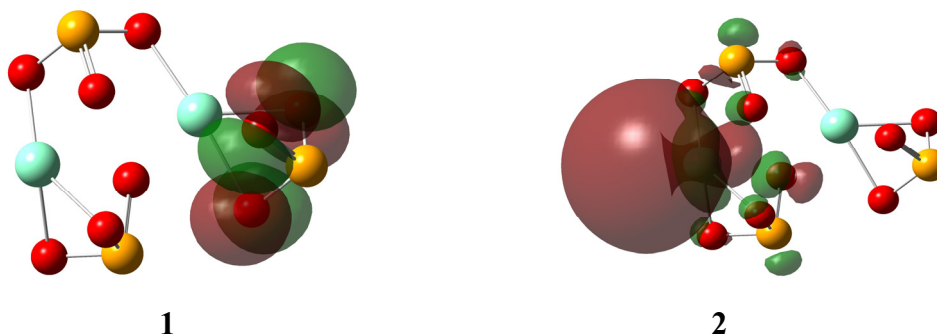
В резултат на преразпределението на електроните в молекулата при атомите се локализира чист заряд (ядрен заряд минус сумата от заселеността на орбиталите принадлежащи на същия атом), който може да бъде определен чрез кватовохимичните изчисления. От стойностите на тези заряди могат да се предскажат някои химични свойства на съединенията. Чистите атомни заряди, изчислени по Маликен [18] и порядъка на връзките в изследваното съединение са представени в табл. 2.

Таблица 2. Чисти заряди на атомите по Маликен и порядък на връзките в $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$

Атом	Чисти заряди по Маликен	Връзка	Порядък на връзката
Se^1	1.183	Se^1-O^4	0.924
Se^2	1.156	Se^1-O^5	1.165
Se^3	1.068	Se^1-O^6	1.157
O^4	-0.754	Se^2-O^7	1.110
O^5	-0.649	Se^2-O^8	0.964
O^6	-0.665	Se^2-O^9	1.307
O^7	-0.693	$\text{Se}^3-\text{O}^{10}$	1.112
O^8	-0.740	$\text{Se}^3-\text{O}^{11}$	1.158
O^9	-0.648	$\text{Se}^3-\text{O}^{12}$	1.093

O ¹⁰	-0.670	Sm ¹³ -O ⁹	0.426
O ¹¹	-0.685	Sm ¹³ -O ¹⁰	0.605
O ¹²	-0.675	Sm ¹³ -O ¹¹	0.499
Sm ¹³	1.318	Sm ¹⁴ -O ⁵	0.532
Sm ¹⁴	1.454	Sm ¹⁴ -O ⁶	0.571
		Sm ¹⁴ -O ⁷	0.610

Важна роля при определяне реактивоспособността на една молекула имат стойностите на енергиите на граничните молекулни орбитали (най-високата заета молекулно орбитална – Номо и най-ниската незаета молекулно орбитална – Lumo). На фиг. 3 са представени визуализираните Номо- и Lumo-молекулни орбитали (МО) на безводния Sm₂(SeO₃)₃.



$$\psi_{\text{Homo}} = 20.0\%2p_z(\text{O}^{11}) - 14.6\%2p_y(\text{O}^{12}) + 12.6\%3p_z(\text{O}^{11}) + 11.2\%2p_y(\text{O}^{10}) - 9.1\%3p_y(\text{O}^{12}) - 8.2\%2p_z(\text{O}^{10})$$

$$\psi_{\text{Lumo}} = 22.4\%5s(\text{Sm}^{14}) + 18.0\%4s(\text{Sm}^{14}) + 11.9\%9p_x(\text{Sm}^{14}) + 9.2\%8p_x(\text{Sm}^{14}) + 4.2\%9p_z(\text{Sm}^{14}) + 3.9\%11d_{x^2-y^2}(\text{Sm}^{14})$$

Фиг. 3 Номо МО – (1) и Lumo МО – (2) на Sm₂(SeO₃)₃.

От фиг. 3 се вижда, че Номо МО е делокализирана над едната селенитна група, като приносът е от *p*-орбиталите на кислородните атоми, докато Lumo МО е основно над самариевият атом, като най-съществен е приносът на *s* и *p*-орбиталите му. Стойностите на енергиите на Номо и Lumo МО и разликата между тях е съответно:

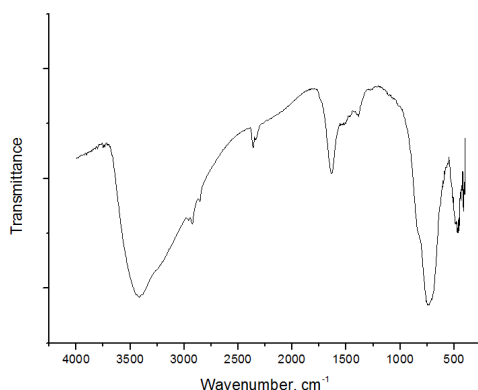
$$E_{\text{Homo}} = -627.127 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{Lumo}} = -255.277 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_{\text{Lumo-Homo}} = 371.85 \text{ kJ/mol}$$

Способността на молекулата за отдаване на електрон се характеризира от енергията на Номо МО, докато енергията на най-ниската незаета Lumo МО характеризира способността на молекулата да приема електрон. Високата стойност на разликата между енергиите на двете орбитали ($\Delta E_{\text{Lumo-Homo}}$) предполага слаба реактивоспособност на молекулата. Използвайки теоремата на Коопман могат да бъдат определени йонизационния потенциал (*I*) и електронното сродство (*A*) [19]. Валидността на тази теорема е приета и за Теорията на функционала на плътността: $I = -E_{\text{Homo}} = 627.127 \text{ kJ/mol}$; $A = -E_{\text{Lumo}} = 255.277 \text{ kJ/mol}$.

Изчисленият вибрационен спектър на Sm₂(SeO₃)₃ показва отсъствие на имагинерни честоти, т.е. оптимизационната процедура е завършила в стационарна точка с минимум потенциална енергия. Всички изчислени стойности са скалирани с фактор 0.9613, който се прилага за B3LYP/6-31g(d). За сравнение, в табл. 3 са представени изчислените и експериментално получени (фиг. 4) вибрационни честоти за молекулата на самариевия селенит. Наблюдава се добро съвпадение.



Фигура 4. Инфрачервен спектър на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3. Изчислени и експериментално получени вибрационни честоти на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$\nu_{\text{изч.}}, \text{cm}^{-1}$	Интензитет	$\nu_{\text{експ.}}, \text{cm}^{-1}$	Вибрационни отнасяния
274	29	–	$\nu(\text{SeO}_3^{2-})$
355	17	–	$\nu(\text{SeO}_3^{2-})$
367	24	–	$\nu(\text{SeO}_3^{2-})$
429	35	413	$\nu(\text{SeO}_3^{2-})$
448	129	438	$\nu(\text{SeO}_3^{2-})$
491	270	471	$\nu(\text{Sm-O})$
521	150	513	$\nu(\text{Sm-O})$
638	85	611	$\nu(\text{Se=O})$
654	153	–	$\nu(\text{Se=O})$
695	112	697	$\nu(\text{Se=O})$
709	105	–	$\nu(\text{SeO}_3^{2-})$
729	183	736	$\nu(\text{SeO}_3^{2-})$
732	212	746	$\nu(\text{Se=O})$
764	61	–	$\nu(\text{Se=O})$
777	36	–	$\nu(\text{SeO}_3^{2-})$
829	142	–	$\nu(\text{SeO}_3^{2-})$
–	–	1384	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
–	–	1632	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
–	–	2924	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
–	–	3417	$\delta(\text{H}_2\text{O})$

Теоретично изчисленият инфрачервен спектър показва, че ивиците при 491 и 521 cm^{-1} съответстват на трептенето на връзките Sm–O, ивиците при 429, 448, 709, 729, 777 и 829 cm^{-1} отговарят на вибрационните трептения на бидентатния селенитен йон, а ивиците при 638, 654, 695, 732, 764 – на трептенето на връзките Se=O. Експериментално получените честоти в инфрачервения спектър на $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ са близки до теоретично изчислените. Наблюдаваните разлики между експерименталните и изчислени стойности, се дължи на факта, че теоретичните са получени на базата на единична (изолирана) молекула в газообразно състояние. Натрупват се и грешки при изчислителната процедура, които се дължат на непълното отчитане на електронната корелация, дори и по метода на функционала на плътността, което налага и скалирането на получените честоти със съответен фактор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезиран е самариев селенит със състав $\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, който е подложен на термогравиметричен анализ в неизотермен режим на нагряване. Установена е пълна дехидратация на съединението при около 110°C. Прилагайки ВЗЛУР нивото от Теорията на функционала на плътността са изчислени геометрията и електронната структура, чистите заряди по Маликен и порядъка на връзките в молекулата. Експериментално получените

вибрационни честоти са сравнени с теоретично изчислените и е направен анализ на тяхното отнасяне.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Berzelius J.J, *Acad. Handl. Stockholm*, 39 (1818) 13.
[2] Espil R.L., *Compt. Rend.*, 152 (1911) 378.
[3] Cleve P.T., *Bull. Soc. Chim.*, 43 (1885) 162.
[4] Giesbrecht, E. M. Perrier and W. W. Wendland, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 34 (1962) 37.
[5] Majer A.I., Iu. L. Suponickij and M. H. Karapetijnc, *Izv. Vuzov. Khimia i Khim. Tekhnologiya*, 14 (1971) 3.
[6] Koskenlinna M. and J. Valkonen, *Acta Chem. Scand.*, A31 (1977) 457.
[7] Giesbrecht E., G. Vicentini, L. Barbieri, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 40 (1968) 453.
[8] Immonen E, M. Koskenlinna, L. Niinisto and T. Pakkanen, *Finn. Chem. Lett.*, 3 (1976) 67.
[9] Koskenlinna M., I. Mutikanen, M. Leskeld L. Niinisto, *Acta Crystallogr.*, C50 (1994) 1384.
[10] Станчева М. и колектив, Отчет по договор ТН-ВУ-206/2006.
[11] Umland V., A. Jansen, P. Tierg, G. Winsch, *Theorie und Practische Anwendung von Complexbilduer*, Dechema, Frankfurt am Main, 1971
[12] Назаренко И. И., Е. М. Ермаков, *Аналитическая химия селена и телура*, Наука, Москва, 1977
[13] Gaussian 03, Revision B.04, Frisch, M.J., G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, J.A.Montgomery Jr., T.Vreven, K.N.Kudin, J.C.Burant, J.M.Millam, S. S.Iyengar, J.Tomasi, V.Barone, B.Mennucci, M.Cossi, G.Scalmani, N.Regga, G.A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, M.Klene, X.Li, J.Knox, H.Hratchian, J.Cross, V.Bakken, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts, R.Stratmann, O.Yazyev, A.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J.Ochterski, P.Y.Ayala, K.Morokuma, G.A.Voth, P.Salvador, J.Dannenberg, J.Foresman, J.Ortiz, Q.Cui, A.Baboul, S.Clifford, J.Cioslowski, B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.Martin, D.Fox, T.Keith, M.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, C.Gonzalez, J.A.Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
[14] Becke, A.D., 1993. Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652.
[15] Dolg M, Stoll H, Savin A, Preuss H (1989) *Theor Chim Acta* 75:173-194
[16] Dennington R., T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
[17] Krügermann, I., Wickleder, M. S., Wontcheu, J., Schleid, T. (2006). The Unique Crystal Structure of the Triclinic Samarium (III) Oxoselenate (IV) Sm₂ [SeO₃] 3. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632(5), 901-904.
[18] Mulliken, R. S.. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 1955, 23, 1833-1840.
[19] Sastri VS, Perumareddi JR (1997) *Corros Sci*, 53, 617-622.

За контакти:

Ас. д-р инж. Румяна Златинова Янкова, Катедра “Неорганична и аналитична химия”,
Университет “Проф. д-р Асен Златаров”-Бургас, тел.: 056/716830, e-mail:
r_iankova@yahoo.com