

Изследване структурата и свойствата на хафниев селенит чрез рентгенографски анализ и теорията на функционала на плътността

Румяна Янкова, Светлана Гениева, Ненко Халачев, Гинка Димитрова

Study on the structure and properties of hafnium selenite by X-ray analysis and Density Functional Theory: Hfmium selenite was obtained and characterized by X-ray, IR spectroscopy and thermo-gravimetric analysis. The geometry optimization of this molecule was done by Density Functional Theory (DFT/B3LYP) method with 6-31G(d) basis set and LANL2DZ for Hf. 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 electrostatic potential was calculated in order to investigate the reaction properties of the molecule. The LUMO molecular orbital shows that the Hf^{4+} play the key role in the molecule.

Key words: X-ray analysis, Density Functional Theory calculations, Electrostatic potential

ВЪВЕДЕНИЕ

Известна е голяма аналогия между съединенията на хафний и цирконий, но за разлика от тези на циркония, хафниевите съединения са слабо изучени. Налице са оскъдни данни за получаването на основни хафниев селенити, които се явяват аморфни и в излишък от селениста киселина преминават в средни соли. Свежоуаен хафниев селенит със състав $Hf(SeO_3)_2 \cdot 0.5H_2O$ се образува при стайна температура в присъствие на десетократен излишък от H_2SeO_3 . Безводен хафниев селенит може да се получи при продължително задържане на основния селенит в матерния разтвор, съдържащ излишък на селениста киселина при 80 – 90°C. Рентгенографските изследвания на $Hf(SeO_3)_2$ и $Zr(SeO_3)_2$ показват, че съединенията са изоморфни [1]. В разтвор, при стайна температура, е получен кристален циркониев селенит $Zr(SeO_3)_2$, който е охарактеризиран посредством рентгеноструктурен анализ и FTIR- спектроскопия [5]. Може да се очаква, че $Hf(SeO_3)_2$ би имал аналогична симетрия и сходни кристалохимични характеристики с тези на циркониевия селенит.

Посредством технологията на хидротермалния синтез, от изходен HfO_2 и H_2SeO_3 при 250°C, е получен хафниев селенит със състав $Hf(SeO_3)_2 \cdot n(H_2O)$. Получената светло виолетова кристална маса е охарактеризирана чрез рентгенографски и термогравиметричен анализи и инфрачервена спектроскопия. Термогравиметричният анализ показва, че процесът на дехидратация протича в температурния интервал 80 – 300°C, а разлагането на безводния $Hf(SeO_3)_2$ започва при 550°C.

Използвайки подходът описан в [4,11], са получени тетраакво комплекси на смесеновалентен хафниев селенит-селенат $Hf(SeO_3)(SeO_4)(H_2O)_4$, хафниев сулфат $Hf(SO_4)_2(H_2O)_4$ и хафниев селенат $Hf(SeO_4)_2(H_2O)_4$, за които е приложено B3LYP нивото от Теорията на функционала на плътността и са изчислени геометрията и електронната структура, чистите заряди по Маликен и порядъка на връзките в съединенията. Установено е, че избраният изчислителен подход – Теорията на функционала на плътността, при използване на хибридният трипараметричен функционал на Беке - B3LYP и 6-31G(d) базисни функции за H, O, S, Se и LANL2DZ за Hf показва добри резултати.

Целта на настоящата работа е, да бъдат анализирани експерименталните данни от рентгенографския анализ на получения при дехидратация на $Hf(SeO_3)_2 \cdot n(H_2O)$ безводен $Hf(SeO_3)_2$ и прилагайки избрания изчислителен подход от Теорията на функционала на плътността, да се определят геометричната и електронна структура, да се пресметнат вибрационните спектри, анализират нормалните вибрации и изчисли електростатичния потенциал на молекулата.

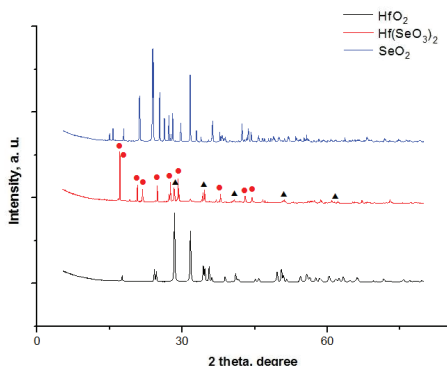
ИЗЛОЖЕНИЕ

Хидротермалният синтез е проведен в метално-тефлонови автоклави с вместимост 15 cm^3 при температура 250°C за 12 часа и реагенти 1 g HfO_2 (Merck, $\geq 99.95\%$) и 10 cm^3 $70\% \text{ H}_2\text{SeO}_3$. След бавно охлаждане автоклава е отворен, получената кристална фаза $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ е промита с етилов алкохол и е изсушена при 100°C .

Термогравиметричният анализ е проведен на апарат STA 449 F3 JUPITER (Netzsch) с отчитане на TG-DTG/DSC криви при скорост на нагряване $10^\circ\text{C min}^{-1}$ от стайна температура до 350°C в поток от въздух ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). След протеклата пълна дехидратация на изходния $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, остатъчната фаза от $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ е подложена на рентгенографски анализ и ИЧ-скопско изследване.

Рентгенографският анализ на безводния $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ е проведен на прахов дифрактометър с $\text{Cu-K}\alpha$ мишена и записване на стойностите на θ - 2θ и ω -криви [12], а ИЧ-спектър е снет на спектрофотометър Bruker Tensor 27 FTIR в диапазона $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ с KBr матрица. В спектрите се регистрират ивици, характерни за валентните колебания характерни за връзките $\text{Se}^{+4}=\text{O}$, $\text{Se}^{+4}-\text{O}$, $\text{Hf}-\text{O}$.

Експерименталните данни от рентгенографския анализ на изходните реагенти HfO_2 и SeO_2 , и полученият след дехидратация безводен хафниев селенит $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ са представени на фиг. 1.



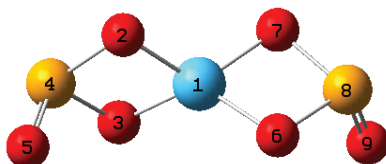
Фиг. 1. Рентгенографски анализ на HfO_2 , $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ и SeO_2
 ▲ – HfO_2 , ● – $\text{Hf}(\text{SO}_3)_2$

В рентгенограмата на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ се регистрират пикове (означени с ▲ на фиг. 1), които са характерни за HfO_2 , което означава, че фазата $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, получена при хидротермалния синтез съдържа нереагирал HfO_2 . Експерименталните данни показват, че хафниевия селенит притежава орторомбична симетрия (група $Fddd$) и параметри на кристалната решетка $a = 8.5600 \text{ \AA}$, $b = 6.4640 \text{ \AA}$, $c = 15.2600 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$. Полученият безводен $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ се явява изоструктурен на съответния циркониев селенит $\text{Zr}(\text{SeO}_3)_2$ с параметри на кристалната решетка $a = 8.5549 \text{ \AA}$, $b = 6.479 \text{ \AA}$, $c = 15.2317 \text{ \AA}$ [5].

Използвайки програмния продукт Gaussian 03 [3] чрез Теорията на функционала на плътността и трипараметричния хибриден потенциал на Веске, комбиниран с корелационния функционал на Lee-Yang-Parr – B3LYP [2] и базис с добавени поляризационни функции за Se и O – 6-31G(d) и LANL2DZ за Hf, е направена пълна оптимизация на геометрията на молекулата на $\text{Hf}(\text{SO}_3)_2$. Критерият за сходимост е 10^{-8} а.у. при всички проведени изчисления. За оптимизираната молекула не са

получени имагинерни честоти в изчисления вибрационен спектър, което показва, че се намира в състояние на минимум на потенциалната енергия. При подготовката на изходните файлове и за визуализиране на получените резултати са използвани програмните продукти HyperChem 5.0 [6] и Molekel 5.4 [7]. За да бъдат изследвани реакционните свойства на молекулата, чрез избрания изчислителен подход, е изчислен техният електростатичен потенциал [8].

На фиг. 2 е представена визуализираната молекула на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ със съответната номерация на атомите: 2,3,5,6,7,9 – O-атоми в червен цвят; 1 – Hf-атом в син цвят; 4,8 – Se-атоми в жълт цвят.



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

Резултатите от направената геометрична оптимизация на молекулата са представени в табл. 1.

Таблица 1. Оптимизирани геометрични параметри на $\text{Hf}(\text{SO}_3)_2$

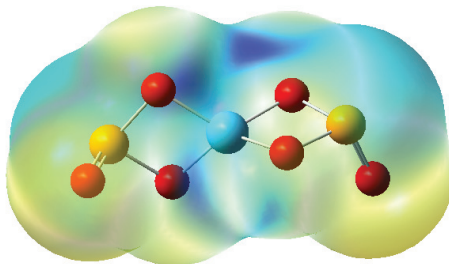
Параметър	Дължина на връзките (Å)	Параметър	Ъгли (degree)
Hf-O ²⁽⁷⁾	1.965	O ²⁽⁶⁾ -Hf-O ³⁽⁷⁾	81.7
Hf-O ³⁽⁶⁾	1.983	O ² -Hf-O ⁷	120.6
Se ⁴⁽⁸⁾ -O ²⁽⁷⁾	1.873	O ³ -Hf-O ⁶	129.3
Se ⁴⁽⁸⁾ -O ³⁽⁶⁾	1.854	O ²⁽⁶⁾ -Se ⁴⁽⁸⁾ -O ³⁽⁷⁾	87.7
Se ⁴⁽⁸⁾ -O ⁵⁽⁹⁾	1.619	Se ⁴⁽⁸⁾ -O ²⁽⁷⁾ -Hf	94.8
		Se ⁴⁽⁸⁾ -O ³⁽⁶⁾ -Hf	94.8
		O ³⁽⁶⁾ -Se ⁴⁽⁸⁾ -O ⁵⁽⁹⁾	105.8
		O ²⁽⁷⁾ -Se ⁴⁽⁸⁾ -O ⁵⁽⁹⁾	105.4
		O ⁷⁽²⁾ -Hf-Se ⁴⁽⁸⁾ -O ⁵⁽⁹⁾	175.9
		O ⁵ -Se ⁴ -Se ⁸ -O ⁹	90.0

Електроните и ядрата на молекулата създават във всяка точка електрически потенциал в околното пространство, наречен електростатичен потенциал [8]. Електростатичният потенциал, $V(r)$, е реално физично свойство, отразяващо ефекта от взаимодействието между ядрата и електроните в една молекула и може да бъде определен експериментално чрез дифракционни методи или да бъде изчислен по уравнението:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|} \quad (1)$$

където Z_A е заряда на ядрото A , локализиран на разстояние R_A , а $\rho(r)$ е функцията на електронната плътност, която се изчислява от молекулната вълнова функция. Знакът на $V(r)$ в дадена част от молекулната повърхност зависи от това дали на това място е доминиращ ефектът на ядрата или този на електроните. Електростатичният потенциал осигурява много полезна информация за обясняване на водородните връзки, реактивността, структурната-активност на молекулите и корелира с диполния момент, електроотрицателността, чистите атомни заряди и химичната

активност на молекулата. Чрез него се визуализира нейната относителна полярност. Изчисленият молекулен електростатичен потенциал на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ е представен на фиг. 3. В жълт цвят са представени отрицателните стойности, а в син цвят положителните.



Фиг. 3. Електростатичен потенциал на повърхността на $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$.

Намерено е, че най-отрицателната стойност на молекулярния електростатичен потенциал за $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$ е -0.03437 a.u., а най-положителната стойност е 0.06028 a.u.

Квантовохимичните изчисления дават възможност да се оценят чистите заряди (q), които се локализиращат при съответните атоми в резултат на преразпределението на електроните в молекулата. Въпреки, че не са свързани с физичните свойства и не могат да се наблюдават експериментално, те позволяват да се разбере разпределението на електронната плътност в една система от свързани атоми и предскажат някои химични свойства на молекулите. Чистите атомни заряди, изчислени по Маликен [7] 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 $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$

Атом	Чисти заряди по Маликен	Връзка	Порядък на връзката
Hf	1.539	Hf–O ²⁽⁷⁾	1.374
O ²⁽⁸⁾	1.124	Hf–O ³⁽⁶⁾	1.308
O ²⁽⁷⁾	-0.686	Se ⁴⁽⁸⁾ –O ²⁽⁷⁾	1.025
O ³⁽⁶⁾	-0.687	Se ⁴⁽⁸⁾ –O ³⁽⁶⁾	1.072
O ⁵⁽⁹⁾	-0.520	Se ⁴⁽⁸⁾ –O ⁵⁽⁹⁾	2.108
Se ⁴⁽⁸⁾	1.124		

Граничните молекулни орбитали (най-високата заета молекулярна орбитална – Номо и най-ниската незаета молекулярна орбитална – Лумо) са много важни при определянето на реактивоспособността на молекулата. На фиг. 4 са представени визуализираните Номо- и Лумо-молекулярни орбитали (МО) на безводния $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$.



Фиг. 4. Номо МО – (1) и Лумо МО – (2) на $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$.

$$\Psi_{\text{Homo}} = 10.5\% 2p_y(\text{O}^5) + 10.5\% 2p_y(\text{O}^6) + 6.9\% 3p_y(\text{O}^6) + 6.9\% 3p_y(\text{O}^5) + 6.7\% 2p_x(\text{O}^6) + 6.7\% 2p_x(\text{O}^5)$$

$$\Psi_{\text{Lumo}} = 17.4\% 3s(\text{Hf}) + 12.5\% 7d_{z^2}(\text{Hf}) - 11.0\% 7d_{xy}(\text{Hf}) + 8.0\% 7d_{z^2}(\text{Hf}) + 6.4\% 1s(\text{Hf}) - 5.6\% 10p_x(\text{Se}^4)$$

От фиг. 4 се вижда, че HOMO MO е делокализирана над SeO₃ групи, като приносът е от орбиталите на кислородните атоми, докато LUMO MO е основно над хафниеви атом, като най-съществен е приносът на d-орбиталите. Стойностите на енергията на HOMO и LUMO MO и разликата между тях е съответно:

$$E_{\text{Homo}} = - 820.443 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{Lumo}} = - 275.284 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_{\text{Lumo-Homo}} = 545.159 \text{ kJ/mol}$$

Енергията на HOMO MO характеризира способността на молекулата за отдаване на електрон, докато енергията на най-ниската незаета LUMO MO 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*) [9]. Валидността на тази теорема е приета и за Теорията на функционала на плътността: $I = - E_{\text{Homo}} = 820.443 \text{ kJ/mol}$; $A = - E_{\text{Lumo}} = 275.284 \text{ kJ/mol}$.

Изчисленият вибрационен спектър на Hf(SeO₃)₂ показва отсъствие на имагинерни честоти. Това е доказателство, че оптимизационната процедура е завършила в стационарна точка с минимум 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 намерените вибрационни честоти за молекулата на Hf(SeO₃)₂, от където се вижда много добро съвпадение.

Таблица 3. Изчислени и експериментално наблюдавани вибрационни честоти на Hf(SeO₃)₂

$\nu_{\text{изч.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{експ.}}, \text{cm}^{-1}$	вибрационни отнасяния
300.15	–	$\nu(\text{Hf-O})$
366.22, 394.46, 575.51, 624.99, 685.63, 732.34	416, 493, 666, 702, 751, 864,	$\nu(\text{Se-O})$
1003.88, 1005.64	1059, 1122	$\nu(\text{Se=O})$

Теоретично изчисленият инфрачервен спектър показва, че ивицата при 300.15 cm⁻¹ съответства на трептенето на връзката Hf-O, ивиците при 366.22, 394.46, 575.51, 624.99, 685.63 и 732.34 cm⁻¹ отговарят на вибрационните трептения на бидентатния селенитен йон, координиран с Hf⁴⁺, а ивиците при 1003.88, 1005.64 cm⁻¹ – на трептенето на връзката Se=O. Експериментално наблюдаваните честоти в инфрачервения спектър на Hf(SeO₃)₂ са близки до теоретично изчислените, както и до тези, намерени за изоструктурния безводен циркониев селенит Zr(SeO₃)₂ [5], а именно 491 cm⁻¹ за връзката Zr-O, 739, 885 cm⁻¹ за трептенята на бидентатния селенитен йон, координиран с Zr⁴⁺ и 1100 cm⁻¹ – за връзката Se=O. Всяко несъответствие, наблюдавано между експерименталните и изчислени честоти, се дължи на факта, че теоретичните стойности са изчислени на базата на единична (изолирана) молекула в газообразно състояние. Известната разлика в честотите на изчислените и експериментални спектри се дължи на различните условия при снемане на експерименталния инфрачервен спектър и тези, при които той се изчислява. Евентуалните грешки, които е възможно да се натрупат при изчислителната процедура, 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

Чрез хидротермален синтез е получен хафниев селенит със състав $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, който е подложен на термогравиметричен анализ в неизотермен режим на нагриване. Установена е пълна дехидратация при 300°C на изходния хафниев селенит и наличие на остатъчна фаза от безводен $\text{Hf}(\text{SeO}_3)_2$. Последният е охарактеризиран чрез рентгенографски и термогравиметричен анализи и FTIR-спектроскопия. Определена е кристалографската симетрия и параметрите на елементарната клетка на безводния хафниев селенит. Прилагайки B3LYP нивото от Теорията на функционала на плътността са изчислени геометрията и електронната структура, чистите заряди по Маликен и порядъка на връзките в молекулата. Анализирани са теоретично изчислените вибрационни честоти и са сравнени с експериментано получените. Изчислен е молекулярният електростатичен потенциал, който предоставя важна информация за реактивоспособността на молекулата.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шека, И.А., К.Ф.Калышева, Химия гафния, Изд. "Наукова думка", Киев, 1973.
- [2] Becke, A.D., 1993. Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652.
- [3] 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.E.Knox, H.P.Hratchian, J.B.Cross, V.Bakken, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts, R.E.Stratmann, O.Yazyev, A.J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J.W.Ochterski, P.Y.Ayala, K.Morokuma, G.A.Voth, P.Salvador, J.J.Dannenberg, V.G.Zakrzewski, S.Dapprich, A.D.Daniels, M.C.Strain, O.Farkas, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.V.Ortiz, Q.Cui, A.G.Baboul, S.Clifford, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.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.
- [4] Genieva, Svetlana, Romyana Yankova, Ginka Baikusheva-Dimitrova, Nenko Halachev. Kinetics of non-isothermal decomposition of mixed valence selenite-selenate Se(IV)/Se(VI) of the hafnium. *Science & Technologies*, 2015, 5(3), p. 108 – 114.
- [5] Henry, J., Mohanraj, K., Kannan, S., Barathan, S., & Sivakumar, G. Morphological and optostructural studies on hydrazine hydrate assisted Zr (SeO_3)₂ nanoparticles. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2013, 58(2), 1759-1762.
- [6] HyperChem for Windows, Release 5.1, HyperCube, Inc.
- [7] Mulliken, R. S.. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 1955, 23, 1833–1840.
- [8] Politzer P, J. S. Murray. Molecular Electrostatic Potentials and Chemical Reactivity. *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Eds., VCH Publishers, New York, 1991, 2, 273-312.
- [9] Sastri VS, Perumareddi JR (1997) *Corros Sci*, 53, 617–622.
- [10] Ugo Vareto, <MOLEKEL Version>; Swiss National Supercomputing Centre: Lugano (Switzerland).
- [11] Yankova, R., S. Genieva, N. Halachev, G. Dimitrova, Synthesis and Quantumchemical Study on $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ complexes, *American journal of Chemistry*, 2014, 4(4), pp. 166-120.
- [12] Лаборатория "Кристалохимия на композитни материали, ИОНХ-БАН" <http://www.igic.bas.bg/>

За контакти:

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

Докладът е рецензиран