

СИНТЕЗ И КВАНТОВОХИМИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ХАФНИЕВИ СЪЕДИНЕНИЯ

Р. Янкова, Н. Халачев, Г. Байкушева-Димитрова, С. Гениева

Университет "Проф. д-р Асен Златаров" – Бургас, Факултет по природни науки

Катедра "Неорганична и аналитична химия", 8010 Бургас, България

r_iankova@yahoo.com

SYNTHESIS AND QUANTUMCHEMICAL STUDY ON HAFNIUM COMPOUNDS

R. Iankova, N. Halachev, G. Baikusheva-Dimitrova, S. Genieva

Department of Inorganic and Analytical chemistry,

Assen Zlatarov University, 8010 Burgas, Bulgaria

ABSTRACT

Using hydrothermal synthesis $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$ are obtained, which are characterized by IR spectroscopy, X-ray and thermo-gravimetric analysis. The geometric and electronic structure parameters were calculated with the help of Density Functional Theory at the B3LYP level and 6-31G(d) basis set for O, S, Se and LANL2DZ for Hf. The data obtained for the selenate are reported for a first time.

Key words: *hydrothermal synthesis, hafnium sulfate and selenate, quantum-chemical calculations, density functional theory, geometry optimization*

ВЪВЕДЕНИЕ

Синтезирането и изследването на хафниеви съединения започва сравнително скоро (след 1950 г.), като за целта са разработени различни методи и технологии за разделяне на цирконий и хафний [1,3]. Много учени изследват получаването, структурата, луминесцентните характеристики и някои физикохимични свойства на алкални, алкалоземни и амониеви флуорохафнати от типа Me_2HfF_6 ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$, както и смесени флуоросулфатохафнати на алкалните метали от типа $\text{Me}_2\text{HfF}_2(\text{SO}_4)_2$ [7,10]. Рентгеновата луминесценция на тези съединения широко се използва за производство на луминофори. Получени са двойни сулфати на хафния и натрия със състав $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-3$, $y = 1-4$) и е изследвана тяхната структура [16-18]. В структурата на сулфатите и двойните сулфати на хафния хафниевият атом има координационно число 8 и координационният му полиедър е с форма на додекаедър или двойна тригонална призма. Хафниеви атоми в структурата на дисулфатите, $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ и някои от атомите в структурата на $\text{Hf}_{18}\text{O}_{11}(\text{OH})_{26}(\text{SO}_4)_{13}(\text{H}_2\text{O})_{22}$ имат по-малко характерното координационно число 7. Редукцията на координационното число в тези съединения вероятно се дължи на недостатъчния брой кислородни атоми спрямо хафниеви атом [12].

Поради химичната устойчивост на хафния и неговия оксид HfO_2 , от интерес за синтеза на различни по-сложни хафниеви съединения представляват простите му соли, получени при взаимодействие със съответните кислородсъдържащи минерални киселини. Използвайки подхода за получаване на циркониеви сулфати са получени и охарактеризирани различни хафниеви сулфати [2,12,16-18]. При изпаряване на сяроокисели разтвори на хафний до появата на пари от SO_3 и образуването на безцветни кристали е получен тетрахидрат $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4], който при обикновена температура е стабилен, но самата кристализация протича много бавно и в течение на месеци.

Съществуват оскъдни литературни данни за получаването на циркониев селенат тетрахидрат $\text{Zr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и изследване на неговата структура [14]. Поради известната изоструктурност на циркониевите сулфати с тези на хафния, може да се очаква, че

полученият $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ би имал същата симетрия и сходни кристалохимични характеристики с тези на аналогичния селенат на циркония.

Целта на настоящата работа е, използвайки техниката на хидротермалния синтез, да бъдат получени хафниев сулфат и хафниев селенат и чрез квантовохимични изчисления да се определят геометричната и електронна структура, да се пресметнат вибрационните спектри и анализират нормалните им вибрации.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

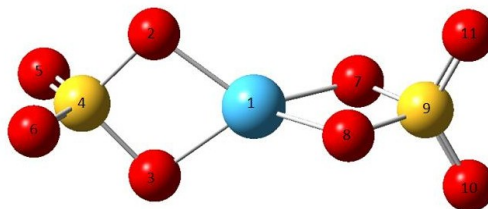
Хидротермалният синтез е проведен в метално-тефлонови автоклави с вместимост 20 cm^3 при 300°C за 6 часа, като към 1 g HfO_2 (Merck) са прибавени 5 cm^3 съответно 96-98% H_2SO_4 (Merck) и H_2SeO_4 (Merck). След приключване на синтеза твърдата фаза е промита с етилов алкохол и изсушена при 100°C . Получените образци са охарактеризирани чрез рентгеноструктурен, инфрачервен и термичен анализ, от което е ясно, че синтезираните съединения са $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$.

Освен класическите инструментални методи за анализ, в съвременната химия широко се прилагат и методите на квантовата химия [6,8,9,11,13]. Най-добри и точни резултати дават *ab initio* методите, чрез които могат да се определят геометрията и електронната структура на новосинтезираните съединения.

Квантовохимичните изчисления на безводните форми на получените съединения и HfO_2 са реализирани с трипараметричния хибриден потенциал на Becke, комбиниран с корелационен потенциал на Lee-Yang-Parr – B3LYP [6] от теорията на функционала на плътността и базис с добавени поляризационни функции за S, Se и O – 6-31G(d), LANL2DZ за Hf, с помощта на програмния продукт Gaussian 03 [9]. При всички изчисления е използван критерий за сходимост 10^{-8} а.у. За изследване природата на достигнатата стационарна точка в оптимизационната процедура за всяка оптимизирана молекула са изчислени нейните нормални вибрации, като за нито една от структурите не са открити имагинерни честоти, което означава, че отговарят на състояние с минимална потенциална енергия. За подготовката на изчисленията и визуализация на резултатите от тях са използвани програмните продукти HyperChem 5.0 [11] и Molekel 5.4 [21]. Инфрачервените спектри са снети в областта от 400 до 4000 cm^{-1} в таблетки от KBr.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Визуализацията на молекулата и номерацията на атомите на получените хафниев съединения е представена на фиг. 1.



Фиг. 1. Геометрична структура на $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$: O атоми – червен цвят, Hf атом – син цвят и S(Se) атоми – жълт цвят.

С цел проверка на избрания изчислителен подход, геометрията на молекулата на HfO_2 , както и инфрачервения спектър са изчислени и сравнени с експериментално получените.

Резултатите от геометричната оптимизация на $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$ и HfO_2 са представени в табл. 1.

Таблица 1. Изчислени дължини, ъгли и порядъци на връзките в $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$ и HfO_2

Дължини (Å) и ъгли (deg) на връзките	$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$	HfO_2 изч.	HfO_2 експ. [13]	Порядък на връзките $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$	Порядък на връзките $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$
Hf – O	1.9837	1.9820	1.7755	1.7764	1.229	1.273
$\text{O}^{2,3,7,8} - \text{S}(\text{Se})^{4,9}$	1.6608	1.8187			1.000	1.034
$\text{S}(\text{Se})^{4,9} - \text{O}^{5,6,10,11}$	1.4451	1.6133			1.934	2.005
O – Hf – O	74.3454	79.4520	107.69	107.51		
$\text{O}^7 - \text{Hf} - \text{S}(\text{Se})^4 - \text{O}^6$	180.00	180.00				
$\text{O}^5 - \text{S}^4 - \text{S}(\text{Se})^9 - \text{O}^{11}$	90.0	90.0				

Както се вижда от табл. 1, изчислените и експериментална дължина и ъгъл в хафниеви оксид се намират в добро съответствие.

Квантовохимичните изчисления дават възможност да се оценят чистите заряди- q (табл. 2), които са локализирани при съответните атоми в резултат на преразпределението на електроните в молекулата. Въпреки, че не се наблюдават експериментално и не са свързани с някакво физично свойство, те хвърлят светлина върху разпределението на електронната плътност в една система от свързани атоми, както и позволяват да се предскажат някои химични свойства на молекулата.

Таблица 2. Изчислени заряди на атомите – q , в $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$ и HfO_2 .

Вид атом	$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$	HfO_2
	q	q	q
Hf	1.563526	1.649250	1.092102
$\text{O}^{2,3,7,8}$	-0.700109	-0.673008	-0.546051
$\text{S}(\text{Se})^{4,9}$	1.511891	1.507461	
$\text{O}^{5,6,10,11}$	-0.446718	-0.493035	

Изчислените пълна енергия, диполен момент и енергията на HOMO- и LUMO-молекулните орбитали на изследваните съединения са представени в табл. 3.

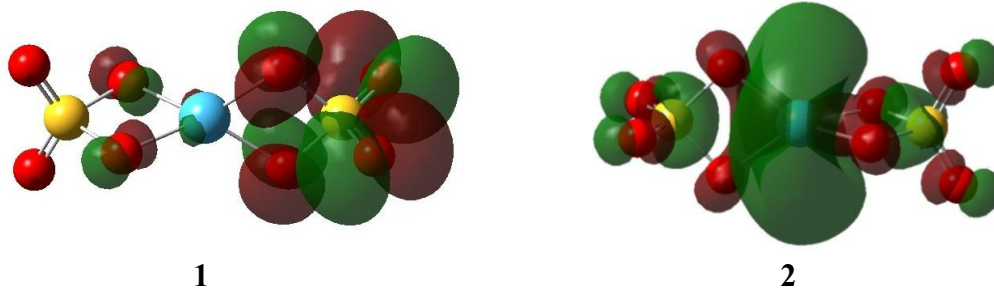
Таблица 3. Енергетични и електронни характеристики на изследваните съединения

Параметри	$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$	HfO_2
E_v , а.у.	-1447.0972	-5448.4679	-199.368
μ , D	0	0	7.56 (7.92 [13])
E_{HOMO} , а.у.	-0.3463	-0.34539	-0.23586
E_{LUMO} , а.у.	-0.1708	-0.16911	-0.14253

$$\Psi_{\text{HOMO}} = 16.7\% 2p_z(\text{O}^5) - 16.7\% 2p_z(\text{O}^6) - 10.0\% 3p_z(\text{O}^6) + 10.0\% 3p_z(\text{O}^5) + 8.1\% 2p_x(\text{O}^6) + 8.1\% 2p_x(\text{O}^5)$$

$$\Psi_{\text{LUMO}} = 41.8\% 7d_{z^2}(\text{Hf}) - 26.4\% 3s(\text{Hf}) - 9.7\% 2s(\text{Hf}) + 5.1\% 8d_{z^2}(\text{Hf}) - 1.8\% 4s(\text{S}^4) - 1.8\% 4s(\text{S}^9)$$

На фиг. 2 са показани визуализираните HOMO и LUMO молекулни орбитали (МО) на изследвания хафниев сулфат.



Фиг. 2. HOMO МО – (1) и LUMO МО – (2) на Hf(SO₄)₂.

От нея се вижда, че HOMO МО на Hf(SO₄)₂ е съставена от кислородните атоми, докато LUMO МО се състои от атомните орбитали на хафния, като най-съществен е приносът на *d*-орбиталите.

Изчислените вибрационни спектри на HfO₂, Hf(SO₄)₂ и Hf(SeO₄)₂ показват отсъствие на имагинерни честоти и за трите молекули. Това е доказателство, че оптимизационната процедура е завършила в стационарна точка с минимум енергия. Всички изчислени са скалирани с фактор 0.9613, който се прилага за метода B3LYP/6-31g(d). За сравнение, в табл. 4 са представени изчислените и експериментално намерените вибрационни честоти за HfO₂, от където се вижда едно много добро съвпадение.

Таблица 4. Изчислени и експериментално наблюдавани вибрационни честоти на HfO₂

ν, cm^{-1} (изчислено)	ν, cm^{-1} (експериментално [8])
824.5	814.0
896.8	883.4

Според броя на степените на свобода на вибрационното движение (3N-6), молекулите на Hf(SO₄)₂ и Hf(SeO₄)₂ имат по 27 нормални вибрации, тъй като са 11-атомни. Неразложимото представяне за тях в точкова група на симетрия *D*_{2d}, към която принадлежат молекулите, има вида $\Gamma_{(3N-6)} = 5A_1 + A_2 + 2B_1 + 5B_2 + 7E$. От тях, в инфрачервения спектър ще бъдат активни само тези вибрации, които променят диполния момент на молекулите (*B*₂ и *E*), тъй като само те принадлежат на компонентите на диполния момент – *T*_x, *T*_y и *T*_z. В табл. 5 са представени изчислените и експериментално наблюдаваните вибрационни честоти за Hf(SO₄)₂.

Таблица 5. Изчислени и експериментално наблюдавани вибрационни честоти на Hf(SO₄)₂

$\nu_{\text{изч.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{експ.}}, \text{cm}^{-1}$	вибрационни отнасяния
300.0 (<i>B</i> ₂)*	–	ν (Hf – O)
501.0(<i>E</i>), 713.7(<i>B</i> ₂), 722.7(<i>B</i> ₂), 744.1(<i>E</i>), 1178.3(<i>B</i> ₂)	591, 668, 885, 1055, 1201	ν (S – O)
1401.2 (<i>E</i>)	1511	ν (S = O)

* В скоби е посочена симетрията на съответната вибрация.

Теоретично изчисления инфрачервен спектър показва, че ивицата при 300.0(*B*₂) cm^{-1} съответства на трептенето на връзката Hf–O, ивиците при 501.0(*E*), 713.7(*B*₂), 722.7(*B*₂), 744.1(*E*) и 1178.3(*B*₂) cm^{-1} отговарят на вибрационните трептения на бидентатния сулфатен йон, координиран с Hf⁴⁺, а ивицата при 1401.2(*E*) cm^{-1} – на трептенето на връзката S=O. Експериментално наблюдаваните честоти в инфрачервения спектър на Hf(SO₄)₂ са близки до теоретично изчислените и до тези, съобщени за Zr(SO₄)₂ в литературата [19,20].

В табл. 6 са представени аналогични данни за инфрачервения спектър на $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$.

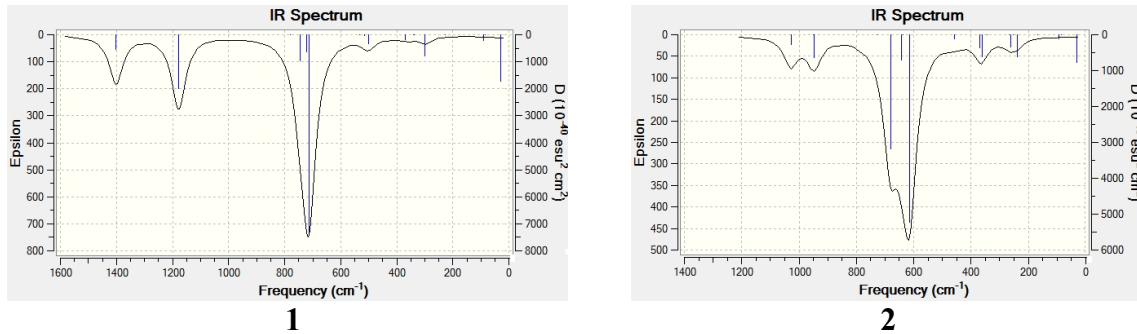
Таблица 6. Изчислени и експериментално наблюдавани вибрационни честоти на $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$

$\nu_{\text{изч.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{експ.}}, \text{cm}^{-1}$	вибрационни отношения
239.2(B ₂)*	–	$\nu(\text{Hf}-\text{O})$
614.6(B ₂), 642.0(B ₂), 681.0(E)	522, 712, 738	$\nu(\text{Se}-\text{O})$
947.6(B ₂), 1028.1(E)	825, 868, 906, 955, 1256	$\nu(\text{Se}=\text{O})$

* В скоби е посочена симетрията на съответната вибрация.

От теоретично изчислените данни е ясно, че ивицата при $239.2(\text{B}_2) \text{ cm}^{-1}$ съответства на вибрационните трептения на връзката $\text{Hf}-\text{O}$, ивиците при $614.6(\text{B}_2)$, $642.0(\text{B}_2)$ и $681.0(\text{E})$ отговарят на трептенията на бидентатния селенатен йон, координиран с Hf^{4+} , а тези при $947.6(\text{B}_2)$ и $1028.1(\text{E}) \text{ cm}^{-1}$ – на трептенията на връзката $\text{Se}=\text{O}$. Теоретично намерените и експериментално наблюдаваните ивици в инфрачервения спектър на $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$ са близки до тези, съобщени за селенатния йон в [5,15].

На фиг. 3 са представени теоретично изчислените инфрачервени спектри на $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$.



Фиг. 3. Теоретично изчислени инфрачервени спектри на $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ – (1) и $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$ – (2).

Наблюдаваното завишаване на честотите в изчислените спектри се дължи на разликата между условията за снемане на експерименталния инфрачервен спектър и тези, при които се изчислява. Грешките, които обикновено се натрупват при изчислителната процедура, се дължат на непълното отчитане на електронната корелация, дори и в метода на функционала на плътността, което налага и скалирането на получените честоти със съответен фактор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством хидротермален синтез при 300°C са получени $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Hf}(\text{SeO}_4)_2$, за които, заедно с HfO_2 , чрез *ab initio* методи са определени геометричните параметри – дължини, ъгли и порядъци на връзките, остатъчните заряди на атомите в молекулите, както и някои енергетични параметри. Теоретично са изчислени характеристичните ивици във вибрационния спектър на трите съединения и са сравнени с експериментално наблюдаваните.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елинсон, С.В., К.И.Петров, Аналитическая химия циркония и гафния, Изд. “Наука”, Москва, 1965.
2. Шека, И.А., К.Ф.Каллышева, Химия гафния, Изд. “Наукова думка”, Киев, 1973.
3. Adams, R.W., H.Holness, 1964. A Thermogravimetric study of the selenites of hafnium and zirconium, Analyst, 89, 31-35.

4. Ahmed, M.A.K., H.Fjellvag, A.Kjekshus, 1999. Synthesis and characterization of zirconium and hafnium sulfates, hydroxide sulfates and oxide sulfates, *Acta Chemica Scandinavica*, 53, 24-33.
5. Arndt, A., M.S.Wickleder, 2007. Pd(SeO₃), Pd(SeO₄), and Pd(Se₂O₅): The First Palladium Oxoselenates, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 27, 4335-4339.
6. Becke, A.D., 1993. Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652.
7. Boroznovskaya, N.N., M.M.Godneva, D.L.Motov, V.M.Klimkin, 2007. Synthesis and luminescent properties of alkali-metal and ammonium fluorosulfatozirconates and fluorosulfatohafnates, *Inorganic Materials*, 43(4), 425-429.
8. Chertihin, G.V., L.Andrews, 1995. Reactions of Laser Ablated Titanium, Zirconium, and Hafnium Atoms with Oxygen Molecules in Condensing Argon, *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 6356-6366.
9. 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.
10. Godneva, M.M., D.L.Motov, N.N.Boroznovskaya, V.M.Klimkin, 2007. Synthesis of zirconium (hafnium) fluoride compounds and their X-ray luminescence properties, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 52(5), 661-666.
11. HyperChem for Windows, Release 5.1, HyperCube, Inc.
12. Kuznetsov, V.Ya., L.M.Dikareva, D.L.Rogachev, V.P.Nikolaev, M.A. Porai-Kushits, 1983. Structure of the double sulfate of hafnium and rubidium, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 25(6), 140-143.
13. Lesarri, A., R.D.Suenram, D.Brugh, 2002. Rotational spectrum of jet-cooled HfO₂ and HfO, *The Journal of Chemical Physics*, 117, 9651-9662.
14. Nabar, M.A., R.Ajgaonkar, 1978. Studies on selenates.III. Crystal chemical data for zirconium and cerium selenate tetrahydrates, *Journal of Applied Crystallography*, 11, 56-57.
15. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1986.
16. Rogachev, D.L., V.Ya.Kuznetsov, L.M.Dikareva, G.G.Sadikov, M.A.Porai-Koshits, 1978. Structure of the double sulfate of hafnium and sodium Hf(SO₄)₂·3a₂SO₄·H₂O, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 22(1), 148-152.
17. Rogachev, D.L., L.M.Dikareva, V.Ya.Kuznetsov, G.G.Sadikov, 1981. Structure of the double sulfate of hafnium and sodium Hf(SO₄)₂·2Na₂SO₄·2H₂O, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 22(3), 191-194.
18. Rogachev, D.L., L.M.Dikareva, V.P.Nikolaev, V.Ya.Kuznetsov, 1981. Structure of the double sulfate of hafnium and sodium Hf(SO₄)₂·Na₂SO₄·3H₂O, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 22(3), 194-196.
19. Sohn J.R., D.H.Seo, S.H.Lee, 2004. Acid Properties and Catalytic Activities of Titanium Sulfate Supported on γ -Alumina, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10, 309-315.
20. Sohn, J.R., Y.T.Kim, D.C.Shin, 2005. NiSO₄ Supported on FeO-promoted ZrO₂ Catalyst for Ethylene Dimerization, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 26, 1749-1756.
21. Ugo Varetto, <MOLEKEL Version>; Swiss National Supercomputing Centre: Lugano (Switzerland)