

# АНИОННАЯ СТРУКТУРА ФТОРФОСФАТНЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕТАФОСФАТА НАТРИЯ ПО РАСЧЕТАМ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов, И.А. Бабина

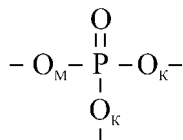
Приведены результаты по структуре расплавов  $\text{NaPO}_3$  -  $\text{NaF}$ , полученные молекулярно-статистическим расчетом на основе метода Монте-Карло. Показана близость результатов двух моделей, основанных на полуэмпирическом и неэмпирическом квантовохимических методах. Проведено сопоставление экспериментальных и расчетных данных.

*Ключевые слова:* анионная структура, неупорядоченные цепные комплексы, тетраэдрический  $\text{PO}_4$  комплекс, расплавы, молекулярно-статистические расчеты.

Наиболее перспективными твердыми электролитами являются стеклообразные композиции [1], к ним относятся в частности стекла на основе метафосфатов лития, натрия и калия. Важным фактором, влияющим на их электрические и механические свойства, является анионный состав [1, 2]. Установление анионного состава этих объектов сложная экспериментальная задача, решаемая с привлечением спектроскопии ЯМР высокого разрешения [3], двумерной гомоядерной корреляционной спектроскопии ЯМР [4], ИК-спектроскопии [3, 5] и др.

В связи с этим представляет интерес решение данной задачи с использованием методов моделирования неупорядоченных оксидов. Структура щелочных метафосфатов, согласно [6], представляет собой соединенные в цепочки (посредством мостиковых атомов кислорода  $\text{O}_m$ ) тетраэдры  $[\text{PO}_4]$ , в которых ионы щелочного металла связаны с не мостиковыми (концевыми  $\text{O}_k$ ) атомами кислорода.

В структурном фрагменте



имеются наряду с  $\text{O}_m$  и  $\text{O}_k$  атомы кислорода, связанные с атомами фосфора двойной связью. По этой причине применение для моделирования данных объектов методов молекулярной динамики (МД) и метода Монте-Карло (МК) в реальном пространстве, предполагающих использование универсального потенциала для каждого из типа атомов остается проблематичным.

В данной работе использован комплексный метод моделирования, объединяющий квантовохимические расчеты, решеточную модель, и метод Монте-Карло для решеточной модели. Подробное описание метода дано, например, в работах [7, 8]. При сопоставлении модельных данных с экспериментальными полагалась близость анионных составов в расплаве и стекле.

При расчете методом Монте-Карло использовано два набора энергетических параметров. Один из них, как и в большинстве опубликованных нами работ, например [2], получен расчетом полуэмпирическим квантовохимическим методом РМ-3. Второй же набор, также как это впервые было сделано в работе [9] получен в результате неэмпирических расчетов с базисом STO-3G.

Для изучения выбраны те же составы, определяемые значением  $R = [\text{Me}]/[\text{P}]$ , что и в экспериментальных работах [2-4].

Анализировался ряд данных, характеризующих анионную структуру. Первое, это состав комплексов и их распределение по размерам (размер характеризуется числом  $n$  атомов фосфора в составе комплекса, связанных через мостиковые атомы кислорода). Далее определялось относительное число атомов кислорода и атомов фтора в комплексах с различными значениями  $n$ . Анализировалось также распределение атомов кислорода по типам, в зависимости от связей, в которые эти атомы входят: мостиковые атомы кислорода в связях  $\text{P}-\text{O}_m-\text{P}$ , концевые атомы кислорода в связях  $\text{P}-\text{O}_k-\text{Na}$ , атомы кислорода с двойной связью  $\text{P}=\text{O}$ ; свободные атомы кислорода в связях  $\text{Na}-\text{O}_{\text{св}}-\text{Na}$ . Аналогично, для атомов фтора определялось два типа  $\text{P}-\text{F}_k$  и  $\text{Na}-\text{F}_{\text{св}}$ .

До обсуждения закономерностей изменения структурных характеристик в зависимости от состава отметим, что в моделях с полуэмпирическими и неэмпирическими энергетическими параметрами зафиксированы все те же виды фосфат- и фторфосфат анионов, что и в экспериментальных работах [2–4]. Кроме того, дополнительно к натурному эксперименту установлено, что все высокомолекулярные ионы являются цепными, так как их состав практически точно описывается формулой  $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ , предложенной в [6]. Так, например, при  $R = 1,026$  состав «среднего» высокомолекулярного иона для модели с неэмпирическими параметрами  $P_{162}O_{483}(Me+F)_{163}$ . Для второй модели при том же  $R$  состав «среднего» высокомолекулярного иона  $P_{164}O_{487}(Me+F)_{164}$ .

Общие закономерности изменения структурных характеристик в зависимости от  $R$  также близки для двух моделей. Они сводятся к следующему. В чистом  $NaPO_3$  весь объем пронизан непрерывной сеткой мостиковых связей, в которой задействовано  $\approx 81\%$  атомов кислорода. Распределение же по комплексам малого размера ( $n < 50$ ) примерно равномерное. Добавление в расплав  $NaF$  приводит к его деполимеризации. Об этом свидетельствует изменение отношения числа мостиковых атомов кислорода к числу концевых атомов от 1 до 0,42 в интервале  $R = 1 \div 1,43$ .

С ростом содержания  $NaF$  происходит последовательное разделение комплексов на более мелкие части. Этот процесс проиллюстрирован данными, приведенными на рисунках 1–4. Как видно из рис. 1а, число наиболее простых комплексов с  $n = 1 \div 4$  увеличивается во всем интервале изученных значений  $R$  от 1 до 1,43. Начиная с  $n = 5$  при некотором  $R$  достигается наибольшее число комплексов данного размера, а далее происходит уменьшение их относительного числа (рис. 1а,б). Относительное число комплексов с  $n > 20$  убывает во всем указанном интервале  $R$ , как следует из рис. 1в.

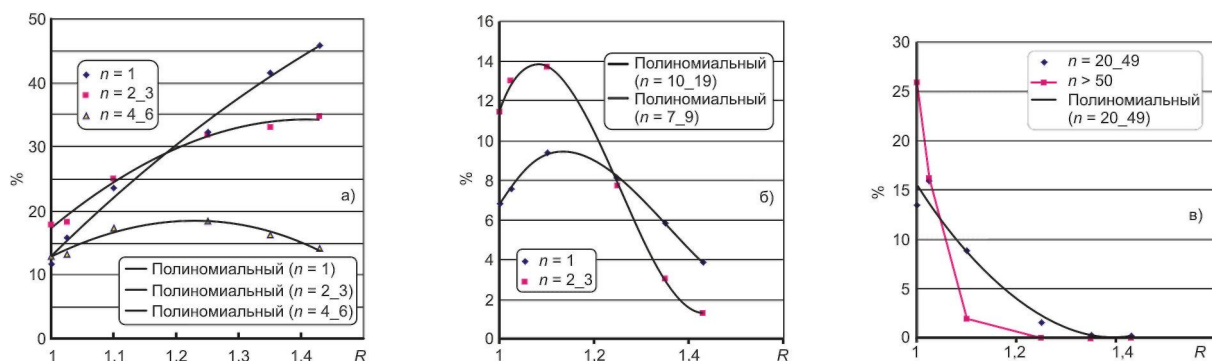


Рис. 1. Распределение по размерам комплексов для системы  $NaPO_3 - NaF$ , неэмпирический расчет с базисом STO-3G

Рис. 2 показывает, что этот результат одинаково следует, как из анализа распределения по размерам комплексов, так и по распределению атомов кислорода и атомов фтора по этим комплексам.

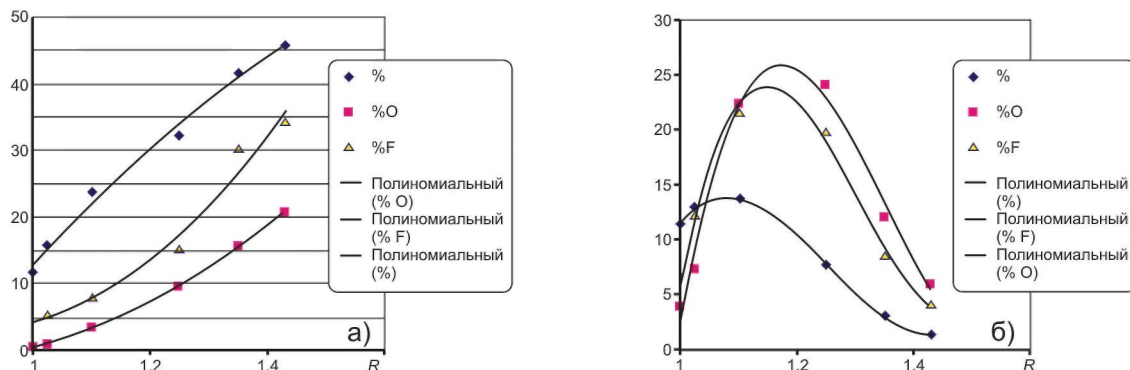


Рис. 2. Изменение относительного числа комплексов и относительного числа атомов кислорода и фтора в них: а) элементарных комплексов с одним атомом фосфора; б) комплексов с  $n = 10 \div 19$  в модели, основанной на неэмпирическом расчете с базисом STO-3G

Рис. 3 иллюстрирует соответствие структурных данных, полученных в двух моделях с различными энергетическими параметрами.

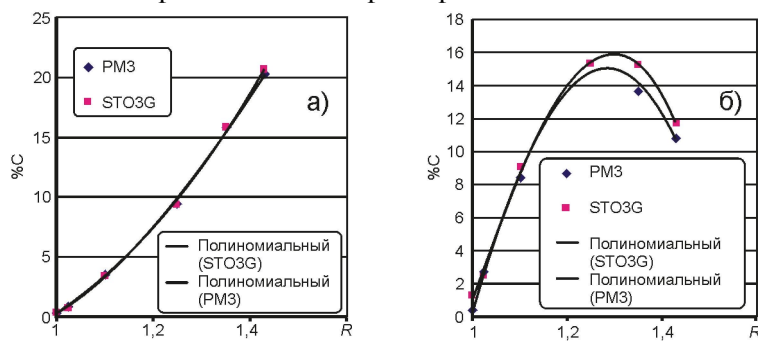


Рис. 3. Относительное число атомов кислорода в комплексе с: а)  $n = 1$  и б)  $n = 7$  в моделях с наборами энергий, полученных полуэмпирическим методом PM-3 и неэмпирическим расчетом с базисом STO-3G

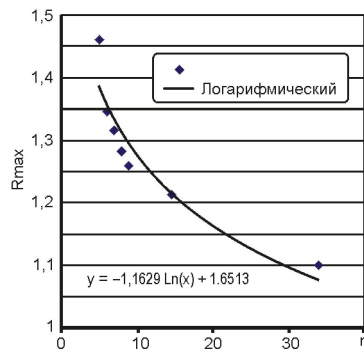
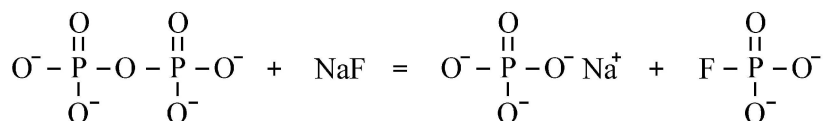


Рис. 4. Зависимость  $R_{\max}$  от размера комплекса

Как уже отмечалось, для комплексов, начиная с  $n = 5$  имеется некоторое значение  $R$  (далее оно обозначено  $R_{\max}$ ) при котором в состав комплексов с данным  $n$  входит максимальный процент общего числа атомов кислорода. Зависимость  $R_{\max}(n)$  представлена на рис. 4.

Экспериментальные точки на этом графике с близкой точностью могут быть интерполированы либо степенной зависимостью  $y = 1.7167 \cdot x^{-0,13}$ , либо логарифмической, приведенной на рис. 4. Обе эти функции свидетельствуют о быстрой убыли  $R_{\max}$  с ростом  $n$ , что подтверждает правильность предложенного механизма деполимеризации как последовательного деления крупных комплексов на более мелкие.

По данным [2-4] деполимеризация  $\text{NaPO}_3$  при добавлении  $\text{NaF}$  идет по схеме



При этом должно образовываться одинаковое количество фосфат и фторфосфат анионов. Однако, по экспериментальным данным, полученным в этих же работах, количество низкомолекулярных фосфат анионов больше, чем фторфосфат анионов.

В проведенном нами модельном эксперименте получены следующие данные по низкомолекулярным анионам. При малом содержании  $\text{NaF}$  из четырех возможных ионов с одним атомом P в системе фиксируется лишь ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ . При увеличении добавки  $\text{NaF}$ , при некотором его пороговом содержании появляются ионы  $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ . При дальнейшем увеличении  $\text{NaF}$  в составе число этих ионов растет и при  $R \approx 1,43$  число ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$  практически сравнивается. Ионы типа  $\text{PO}_2\text{F}^{2-}$  и  $\text{POF}_3$  образуются достаточно редко. Если не учитывать наличие этих ионов в системе и считать, что имеются элементарные ионы только первых двух типов, то по соотношению среднего числа атомов кислорода и фтора O/F, которое определяется при моделировании методом Монте-Карло, можно рассчитать процент элементарных комплексов, содержащих атом фтора. Действительно, если принять, что в модели имеется  $m$  комплексов  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $l$  комплексов  $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ , то число атомов кислорода в составе элементарных комплексов будет равно  $4m+3l$ , а число атомов фтора  $l$ . Тогда

$$\frac{\text{O}}{\text{F}} = 4 \frac{m}{l} + 3 \text{ и } \frac{m}{l} = \left( \frac{\text{O}}{\text{F}} - 3 \right) \cdot \frac{1}{4}. \quad (1)$$

Рассчитанные таким образом значения относительного числа элементарных комплексов со фтором в зависимости от  $R$  приведены на рис. 5.

В числе комплексов с двумя атомами фосфора преобладают комплексы состава  $P_2O_7^{4-}$  и  $P_2O_6^{3-}F$ . Число комплексов второго типа увеличивается с ростом содержания  $NaF$ . Комплексы с большим содержанием атомов фтора типа  $P_2O_5F_2^{2-}$  и  $P_2O_4F_3^-$  образуются в небольших количествах лишь при  $R \geq 1,35$ . Формула (1) может быть обобщена для нахождения относительного числа комплексов  $P_nO_{3n+1}F^{(n+2)-}$  и  $P_nO_{3n}F^{(n+1)-}$ . Она имеет вид

$$\frac{m}{\ell} = \left( \frac{O}{F} - 3n \right) \cdot \frac{1}{3n+1}. \quad (2)$$

Для  $n = 2$  получены результаты, которые обобщены на рис. 6.

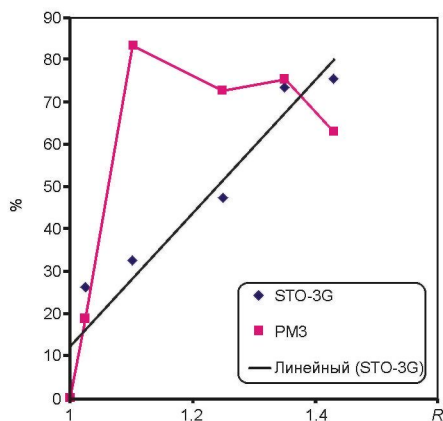


Рис. 5. Зависимость относительного числа элементарных комплексов с одним атомом фтора от  $R$

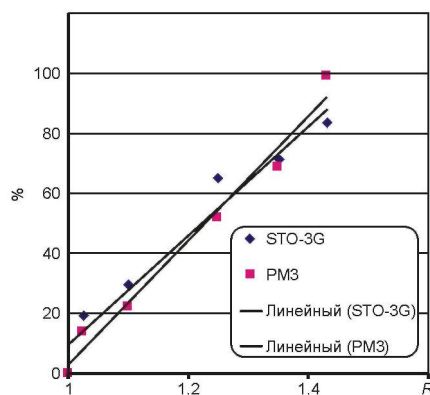


Рис. 6. Зависимость относительного числа комплексов с двумя атомами фосфора, содержащими фтор, от  $R$

Как видно в обеих моделях получены линейные зависимости с близкими параметрами.

Для  $n = 3$  также получен линейный рост фторсодержащих ионов в зависимости от  $R$ .

Для  $n = 4$  уже при  $R = 1,35$  все комплексы содержат атомы фтора, а для  $n = \pm 5$  это происходит уже с  $R = 1,25$ .

Таким образом, полученные нами результаты по данному факту согласуются с натурным экспериментом. Однако, если в работе [3] для объяснения неравенства числа низкомолекулярных фосфат и фторфосфат ионов привлекаются дополнительные механизмы деполимеризации остаточной водой и  $Na_2O$ , образующимся при взаимодействии  $LiF$  и  $H_2O$ , то в нашей модели этот результат не требует привлечения каких-либо дополнительных механизмов. Как видно из приведенных данных причина в том, что различен средний размер фосфат и фторфосфат ионов и он зависит от  $R$ .

### Заключение

Построена молекулярно-статистическая модель, воспроизводящая экспериментально установленный анионный состав фторфосфатных расплавов на основе метафосфата натрия.

Дополнительно к натурному эксперименту установлено распределение по размерам комплексов с  $n > 8$  и показано, что эти комплексы являются цепными.

Показано, что изменение анионного состава, связанное с ростом содержания  $NaF$  сводится к цепочке последовательных делений анионов на части.

Дана одна из возможных интерпретаций неравенства числа низкомолекулярных фосфат и фторфосфат ионов.

### Литература

1. Соколов, И.А. Влияние природы щелочного катиона на электрическую проводимость стеклообразного  $MePO_3$  ( $Me = Li, Na, K$ ) /И.А. Соколов, Ю.П. Тарлаков, Н.Ю. Устинов и др. // ФХС. - 2003. - Т. 29, № 3. - С. 428-433.

2. Соколов, И.А. Влияние иона фтора на электрические свойства и структуру стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  / И.А. Соколов, В.Н. Нараев, А.А. Пронкин // ФХС. - 2000. - Т. 20, № 6. - С. 853-860.
3. Юмашев, Н.И. Строение анионной составляющей фторфосфатных стекол на основе метафосфата лития / Н.И. Юмашев, А.А. Пронкин, Л.В. Юмашев // ФХС. - 1995. - Т. 21, № 3. - С. 279-283.
4. Юмашев Н.И. Строение анионной составляющей стеклообразных фторсодержащих фосфатов лития и натрия по данным Р-Р двумерной гомоядерной корреляционной спектроскопии ЯМР их водных растворов / Н.И. Юмашев, И.С. Подкорытов, А.А. Пронкин, Л.В. Юмашев // ФХС. - 1996. - Т. 22, № 5. - С. 603-608.
5. Лазарев, А.Н. Колебательные спектры силикатов / А.Н.Лазарев. - Л.: Наука, 1968. - 347 с.
6. Ван Везер. Фосфор и его соединения / В. Везер. - М.:ИЛ, 1962. - 687с.
7. Воронцов, Б.С. Исследование методом МПДП структуры ближнего порядка и межатомного взаимодействия в стеклах на основе  $\text{P}_2\text{O}_5$  с модифицирующими добавками / Б.С. Воронцов // ФХС. - 1993. - Т. 19, № 3. - С. 403-409.
8. Воронцов, Б.С. Влияние добавок  $\text{P}_2\text{O}_5$  на структурные характеристики расплавов  $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  по данным модельного эксперимента / Б.С. Воронцов, О.И. Бухтояров, И.А. Бабина // Расплавы. - 2007. - № 5. - С. 71-77.
9. Бухтояров, О.И. Структура фторфосфатных расплавов на основе метафосфата лития по данным модельного эксперимента / О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов, И.А. Бабина // Вестник Курганского государственного университета. - 2006. - №4(08). - С. 99-101.

*Поступила в редакцию 28 апреля 2008г.*

## ANIONIC STRUCTURE OF THE FLUOROPHOSPHATES LIQUID MELTS ON THE SODIUM METAPHOSPHATE BASE BY MEANS OF MONTE-CARLO METHOD CALCULATION

The authors provide the results of the  $\text{NaPO}_3-\text{NaF}$  liquid melts structure drawn with the help of the molecular-statistical calculation based on the Monte-Carlo method. They show the precision of two models based on the semiempirical and *ab initio* quantum-chemical methods. The authors provide the comparison of the experimental observation and the calculated data.

*Keywords: anionic structure, continues random network, quasi-tetrahedral  $\text{PO}_4$  unit, liquid melts, molecular-statistical calculation.*

**Bukhtoyarov Oleg Ivanovich** - Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Rector, Physical and Organic Chemistry Department, Kurgan State University.

**Бухтояров Олег Иванович** - доктор химических наук, профессор, ректор, кафедра физической и органической химии, Курганский государственный университет.

e-mail: [bukhtoyarov@kgsu.ru](mailto:bukhtoyarov@kgsu.ru), [rector@kgsu.ru](mailto:rector@kgsu.ru)

**Vorontsov Boris Sergeevich** - Dr.Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department, General Physics Department, Kurgan State University.

**Воронцов Борис Сергеевич** - доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, кафедра общей физики, Курганский государственный университет.

e-mail: [fizika@kgsu.ru](mailto:fizika@kgsu.ru), [marina-kgu@rambler.ru](mailto:marina-kgu@rambler.ru)

**Babina Inga Aleksandrovna** - assistant professor, Physical Department, South Ural State University Branch in the town of Satka.

**Бабина Инга Александровна** - доцент, кафедра физики, филиал Южно-Уральского государственного университета в г. Сатке.

e-mail: [sfurgu@yandex.ru](mailto:sfurgu@yandex.ru)