

МОДЕЛИ РАДИАЦИОННО-СОЗДАНЫХ НАНОДЕФЕКТОВ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ ВО ФТОРИДЕ ЛИТИЯ

¹В.А. Заяханов, ^{1,2}А.С. Мысовский, ³Л.И. Брюквина, ¹Н.А. Иванов

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия,

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия,

³Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, Иркутск, Россия,
zaiahanov@gmail.com

MODELS OF RADIATION-FORMED NANODEFECTS FROM MOLECULAR COMPLEXES AND COLOR CENTERS IN LITHIUM FLUORIDE

¹V.A. Zayakhanov, ^{1,2}A.S. Mysovsky, ³L.I. Bryukvina, ¹N.A. Ivanov

¹Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia,

²A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, Irkutsk, Russia,

³Irkutsk Branch of the Institute of Laser Physics SB RAS, Irkutsk, Russia

Абстракт. В настоящей работе с целью выяснения стабильности комплекса с водородной связью $\text{OH}^- \dots \text{F}_i^0$ в решетке LiF проведено моделирование с помощью пакета квантово-химических программ GAMESS. Одновременно с этим проверена стабильность дырочных H центров в кристаллах фторида лития.

Установлено, что наиболее энергетически выгодная конфигурация $\text{OH}^- \dots \text{F}_i^0$ молекулярного комплекса реализуется, когда атом фтора расположен в соседней ячейке по диагонали (111) относительно иона гидроксидила.

Ключевые слова: фторид лития, водородная связь, электронный центр окраски, дырочный центр, нанодфект.

Abstract. In the present paper, in order to study the stability of the complex with the hydrogen bond $\text{OH}^- \dots \text{F}_i^0$ in the LiF, a simulation was carried out using a package of quantum-chemical GAMESS programs. Simultaneously, the stability of hole H centers in lithium fluoride crystals was verified. It is established that the most energetically favorable $\text{OH}^- \dots \text{F}_i^0$ configuration of the molecular complex is realized when the fluorine atom is located in the neighboring cell along the diagonal (111) relative to the hydroxyl ion.

Keywords: lithium fluoride, hydrogen bond, electron color center, hole center, nanodfect.

Введение

Широкое применение кристаллов LiF связано во многом с созданием в них люминесцирующих центров окраски (ЦО) под действием радиационного излучения. Актуальность исследований радиационно-обработанных кристаллов сохраняется и в настоящий момент благодаря активному изучению воздействия высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов на образование ЦО [Courrol, et. al, 2008; Bryukvina, 2015; Bryukvina, Ivanov, 2016].

Однако, независимо от вида излучения, особую роль в создании, стабилизации и разнообразии центров окраски во фторидах щелочных металлов играют намеренно водимые примеси металлов, кислорода и гидроксид ионов OH^- .

До сих пор дискуссионным является вопрос о радиационном разрушении OH^- ионов. Ряд авторов считают, что гидроксид ионы разрушаются в процессе радиационного воздействия на фториды лития и натрия [Лобанов и др., 1980; Akhvlediani Z G, Akhvlediani I G, 2010; Брюквина, 2011]. В других работах [Алексеев, 1985; Лисицына, Лисицын, 2013] высказывается противоположная точка зрения, что ионы гидроксидила являются радиационно-стойкими в процессе облучения кристаллов радиационными излучениями.

Не существует однозначного мнения и относительно природы полосы ИК поглощения 1800–

2300 cm^{-1} , появляющейся в радиационно-обработанных LiF:OH. В научной литературе сложились два противоположных мнения. В работах [Лобанов и др., 1980; Akhvlediani Z., Akhvlediani I., 2010] полосы поглощения 1800–2300 cm^{-1} , появляющиеся вследствие распада гидроксидила, интерпретируются как поглощение U_1 -центров (междоузельных ионов водорода H_i^-). Авторы, отрицающие распад ионов гидроксидила под воздействием ионизирующей радиации [Алексеев, 1985; Лисицына, Лисицын, 2013], предполагают, что полоса поглощения 1800–2300 cm^{-1} обусловлена комплексами с водородной связью типа $\text{OH}^- \dots \text{F}_i^0$. В комплексе $\text{OH}^- \dots \text{F}_i^0$ ион гидроксидила OH^- связан водородной связью с междоузельными атомами фтора F_i^0 .

В настоящей работе с целью выяснения стабильности комплекса с водородной связью $\text{OH}^- \dots \text{F}_i^0$ в решетке LiF проведено моделирование с помощью пакета квантово-химических программ GAMESS. Одновременно с этим проверена стабильность дырочных H центров в кристаллах фторида лития.

Квантово-химический расчет

Исследование было проведено методом периодического электростатического встроеного кластера [Sierka M., 2009]. На первом этапе расчета использовались MO, полученные в приближении Хюккеля. Выбрали BH&HLYP функционал плотно-

сти, 6–31G базисный набор, +2d функции на катионы. Классическая область состоит из Бакингамских парных потенциалов. Воспользовались интерфейсом LANL1 ECP на катионы, чтобы избежать искажений электронной плотности за счет положительных точечных зарядов (катионы окружены оболочкой из анионов, равномерно заряженных, с зарядом 1/6). Считали с применением программного комплекса PC GAMESS 7.12. Квантовые кластеры: 1. Li14F13 — малый кластер, состоит из 619 атомов: 27 атомов в квантовом кластере и 592 в классической области, 2. Li32F32 — большой кластер, состоит из 624 атомов: 64 атомов в квантовом кластере и 560 в классической области

Была задана начальная геометрия, подготовлен входной файл, в котором определили параметры. Начальные расстояния между атомами:

1. расстояния между F и Li=2 Å,
2. расстояния между O и H=0.96 Å,
3. расстояния между F и F=1.39 Å.

На рис. 1 представлен расчетный кластер, в котором находится дефект F_i^0 .

В таблице представлены расстояния F-F в H центре и наибольшие смещения ионов.

Расстояния F-F в H центре и наибольшие смещения ионов.

a, Å	r1, Å	r2, Å	r3, Å
1.75	0.24	0.24	0.24

Определено оптимальное положение H центра, который расположен так, что ион фтора в узле решетки F^- и атом фтора F_i^0 , входящий в состав H центра, были равноудалены по диагонали как друг от друга, так и относительно других атомов.

Подобным образом были произведены расчеты OH- дефекта и OH... F_i^0 молекулярного комплекса в малом и большом расчетных кластерах.

Установлено, что наиболее энергетически выгодная конфигурация OH... F_i^0 молекулярного комплекса реализуется, когда атом фтора расположен в соседней ячейке по диагонали (111) относительно иона гидроксила (рис. 2).

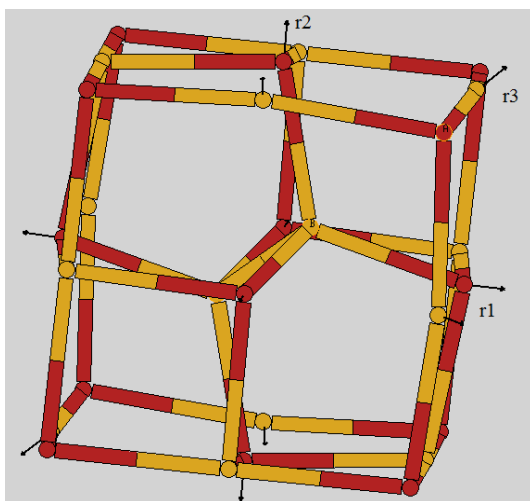


Рис. 1. Дефект F_i^0 (H центр) в малом кластере. Красные атомы — литий, желтые — фтор

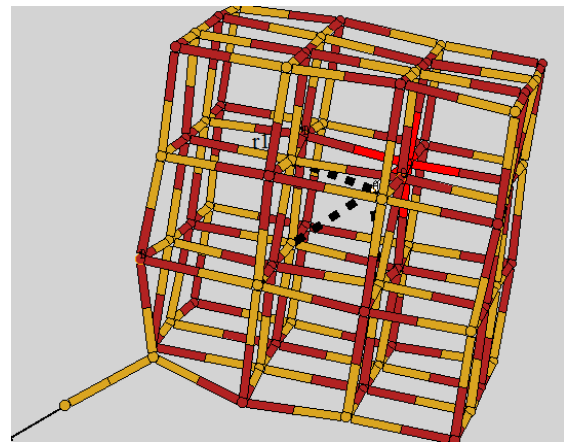


Рис. 2. Оптимальная конфигурация нанодефекта OH... F_i^0

Заключение

Рассмотрены конфигурации дефектов в малом и большом кластерах.

Для дефектов OH(111) и OH(110) установлено, что лучшее расположение структурных элементов дефекта реализуется по диагонали в направлении (111).

Оптимальная геометрия с минимумом энергии соответствует конфигурации, в которой дефект OH... F_i^0 расположен по диагонали (111) в соседней ячейке.

Список литературы

- Алексеев П.Д. ИК спектры ЦГК-ОН до и после γ -облучения и их природа // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59, № 3. С. 567–572.
- Брюквина Л.И. Молекулярные комплексы с водородной связью в кристаллах LiF:OH // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54, №2/2. С. 95–97.
- Лисицына Л.А., Лисицын В.М. Состав нанодефектов в активированных кристаллах фторида лития // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, № 11. С. 2183–2189.
- Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т., Хулугуров В.М. и др. F_2^+ агрегатные центры в LiF-Mg, OH кристаллах // Журнал прикладной спектроскопии. 1980. Т. 32, № 6. С. 1079–1083.
- Akhvlediani ZG, Akhvlediani I.G. Radiation and Thermal Transformations of Hydrogen Defects in Li⁶F and LiF:OH // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2010. V. 15, P. 012079.
- Bryukvina Lyubov. Features of propagation of the high-intensity femtosecond laser pulses in magnesium and sodium fluoride crystals // J. Luminescence. 2015. V. 162. P. 145–148.
- Bryukvina Lyubov I., Ivanov Nikolay A. // J. Fluorine Chemistry. 2016. V. 192A. P. 124–130.
- Courrol L.C., Samad R.E., Martinez O.E., et al. Determination of a dose-like curve for active colour centres produced in LiF single crystals by ultrashort high intensity laser pulses and a preliminary // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2008. V. 10. P. 104023.
- Sierka M., Burow A., Döbler J., et al. Point defects in CeO₂ and CaF₂ investigated using periodic electrostatic embedded cluster method // J. Chem. Phys. 2009. V. 130(17), P. 174710.