

УДК 544.183

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПОЛИКАТИОНА Bi_5^{3+} МЕТОДОМ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А. Н. Романов^{1,2}, О. А. Кондакова¹, Д. Н. Втюрина²,
А. В. Сулимов², В. Б. Сулимов^{1,2}

Поликатион Bi_5^{3+} является одним из возможных источников широкополосной ИК-люминесценции в некоторых оптических материалах, легированных висмутом. В настоящей статье методом спин-орбитального конфигурационного взаимодействия произведен расчет возбужденных состояний поликатиона Bi_5^{3+} , ответственных за поглощение в ближней ИК, видимой и ближней УФ-области спектра. Продемонстрировано хорошее соответствие данных расчета с экспериментальными материалами по спектру поглощения Bi_5^{3+} в хлоралюминатном расплаве. Подтверждено наличие нижнего по энергии возбужденного уровня, переходы с которого на основной уровень соответствуют люминесценции в ближней ИК-области спектра. Таким образом, поликатион Bi_5^{3+} действительно может являться источником широкополосной ИК-люминесценции в висмутосодержащих оптических материалах. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного контракта № 07.514.11.4059 по теме «Исследование новых активных сред для лазеров и широкополосных оптических усилителей, работающих в телекоммуникационном диапазоне длин волн 1100–1600 нм на основе субвалентных соединений висмута».

Ключевые слова: квантовая химия, поликатионы висмута, спектроскопия, субвалентные состояния.

1. Введение. Широкополосная люминесценция некоторых висмутсодержащих материалов в ближнем инфракрасном (БИК) диапазоне (1100–1600 нм) сразу после обнаружения [1] вызвала большой интерес с точки зрения создания активных сред лазеров и оптических усилителей, работающих во всем диапазоне «телекоммуникационного окна» [2]. В настоящее время известно большое количество материалов, введение висмута в которые приводит к возникновению БИК-люминесценции. Необходимо отметить кварцевые стекла [2], другие силикатные стекла [3], фосфатные [4, 5], германатные [6] и боратные [5, 7] стекла. Кроме того, ИК-люминесценция наблюдалась в халькогенидных [8] и фторидных [9] стеклах, кислотной ионной жидкости $\text{VMIM}^+ \text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3$ [10] и кристаллических материалах: цеолитах [11, 12], кристаллах RbPb_2Cl_5 [13], BaV_2O_4 [14], BaF_2 [15], $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [16], $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ [17] и $\text{KMg}(\text{PO}_3)_3$ [18]. До настоящего времени исчерпывающее понимание природы БИК-люминесцирующего центра в висмутсодержащих материалах отсутствует. Как правило, висмут в стеклах и других неорганических материалах присутствует в степени окисления +3, однако ион Bi^{3+} не имеет подходящих энергетических уровней для БИК-люминесценции. В этой связи ранее предлагалось значительное количество других гипотетических источников БИК-излучения, содержащих висмут в самых различных валентных состояниях, начиная от катиона в высшей степени окисления Bi^{5+} до анионов Bi_2^{2-} .

Недавние эксперименты, в которых БИК-люминесцирующие центры удалось приготовить реакцией синпропорционирования металлического Bi и Bi^{3+} в боратных и фосфатных стеклах [5], а также в ионной жидкости $\text{VMIM}^+ \text{AlCl}_4^- + \text{AlCl}_3$ [10], позволили сузить круг возможных люминесцирующих центров. Получаемые в результате реакции синпропорционирования катионы не могут содержать висмут в степенях окисления меньших, чем 0, и больших, чем +3. Таким образом, единственными возможными БИК-люминесцирующими центрами остаются так называемые субвалентные соединения висмута, среди которых известны одноатомные катионы Bi^+ и Bi^{2+} и ряд поликатионов, например Bi_5^{3+} [19], Bi_8^{2+} [20],

¹ Научно-исследовательский вычислительный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992, Ленинские горы, д. 1, стр. 4, Москва; А. Н. Романов, вед. науч. сотр., e-mail: alexey.romanov@list.ru; О. А. Кондакова, ст. науч. сотр., e-mail: olga.kondakova@srcc.msu.ru; В. Б. Сулимов, зав. лабораторией, e-mail: vladimir.sulimov@gmail.com

² ООО «Димонта», ул. Нагорная, д. 15, корп. 8, 117186, Москва; В. Б. Сулимов, генеральный директор, e-mail: vladimir.sulimov@gmail.com; Д. Н. Втюрина, мл. науч. сотр., e-mail: vtyurina@gmail.com; А. В. Сулимов, системный программист, e-mail: sulimovv@mail.ru

Bi_9^{5+} [21], Bi_2^{4+} [22, 23], Bi_3^+ [24], Bi_5^+ и Bi_6^{2+} [25]. Материалы, содержащие катион двухвалентного висмута Bi^{2+} , известны — они люминесцируют в видимой области спектра на длине волны оптического перехода $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. В БИК-области двухвалентный висмут Bi^{2+} не люминесцирует [26]. Известно [5], что монокатион висмута Bi^+ обладает подходящими энергетическими уровнями (запрещенный переход $^3P_1 \rightarrow ^3P_0$) для объяснения долгоживущей (до 600 мкс в некоторых материалах) БИК-люминесценции. Наблюдаемая люминесценция в кристаллах RbPb_2Cl_5 , BaV_2O_4 , BaF_2 , $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ также косвенно свидетельствует в пользу Bi^+ как источника БИК-люминесценции, так как в этих кристаллах большой катион Bi^+ способен изоморфно замещать катионы бария и калия [5, 18].

Вместе с тем есть основания полагать, что Bi^+ — не единственное БИК-люминесцирующее субвалентное соединение висмута. Так, недавно была продемонстрирована БИК-люминесценция в кристаллическом материале $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$, содержащем поликатион Bi_5^{3+} [17]. Поскольку Bi_5^{3+} является одним из многих возможных субвалентных поликатионов висмута, то, скорее всего, различные висмутсодержащие оптические материалы могут содержать и другие поликатионы или даже целый набор субвалентных соединений висмута, находящихся в термодинамическом равновесии друг с другом (а также с металлическим висмутом и Bi^{3+}) при температуре приготовления оптической среды. Параметры такого равновесия определяются в первую очередь кислотно-основными свойствами среды и температурой [9]. Некоторые из субвалентных форм люминесцируют в БИК-диапазоне и, следовательно, могут вносить вклад в совокупную люминесценцию оптической среды, легированной висмутом. В этой связи выяснение свойств возбужденных состояний поликатионов висмута приобретает практическую значимость.

Прежде всего, интерес представляет поликатион Bi_5^{3+} , для которого БИК-люминесценция уже была продемонстрирована [17]. В литературе также имеются сведения о спектрах поглощения Bi_5^{3+} в хлоралюминатных, хлоргаллатных расплавах, в бензольном растворе, содержащем GaCl_3 , а также в среде концентрированной H_2SO_4 [19, 27]. Имеется [28] описание результатов квантово-химического моделирования возбужденных состояний Bi_5^{3+} , однако подробности методики расчета и детальная интерпретация не сообщались. Ниже мы приводим результаты нашего исследования возбужденных состояний поликатиона Bi_5^{3+} методом спин-орбитального конфигурационного взаимодействия и сравнение полученных данных с экспериментальными результатами.

2. Материалы и методы. Квантово-химические расчеты свойств основного и возбужденных состояний поликатиона Bi_5^{3+} осуществлялись с помощью программного пакета MOLPRO [29]. Расчеты проводились с использованием псевдопотенциала ECP60MDF [30], учитывающего влияние 60 электронов, находящихся на внутренних электронных оболочках атома висмута ($1s, 2s, 3s, 4s, 2p, 3p, 4p, 3d, 4d, 4f$). Использовался базис cc-pVDZ-PP, согласованный с псевдопотенциалом [31].

Поликатион Bi_5^{3+} представляет собой тригональную бипирамиду, описываемую точечной группой симметрии D_{3h} [32]. Данная группа является неабелевой, и вычисления с учетом такой симметрии невозможны в пакете MOLPRO (и в большинстве других пакетов квантовой химии). Поэтому в вычислениях использовалась точечная группа C_{2v} — высшая из возможных абелевых групп, описывающих симметрию поликатиона Bi_5^{3+} . Расположение поликатиона по отношению к осям координат задавалось так, как показано на рис. 1. При расчетах расстояние между экваториальными атомами висмута принималось равным 3.4 Å, а расстояние между экваториальными и полюсными атомами — 3.2 Å (по литературным данным [32]). Соответствие между неприводимыми представлениями групп D_{3h} и C_{2v} при ориентации молекулы Bi_5^{3+} показано на рис. 1: $A_1' \rightarrow A_1$, $A_1'' \rightarrow A_2$, $A_2' \rightarrow B_2$, $A_2'' \rightarrow B_1$, $E' \rightarrow (A_1, B_2)$, $E'' \rightarrow (A_2, B_1)$. Дважды вырожденные неприводимые представления E' и E'' группы D_{3h} расщепляются на пары невырожденных неприводимых представлений в более низкой симметрии C_{2v} , при этом корректный расчет должен воспроизводить свойства, определяемые высокой симметрией молекулы D_{3h} , т.е. отдельные расщепленные компоненты вырожденных уровней должны обладать одинаковой расчетной энергией. На практике между энергиями компонент вырожденных уровней всегда имеется некоторая разница, которая и опре-

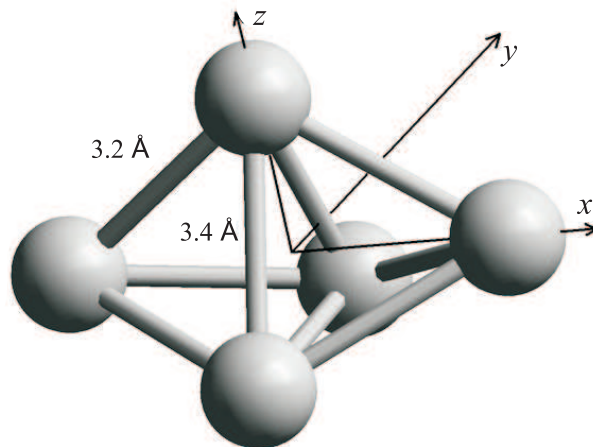


Рис. 1. Расположение поликатиона Bi_5^{3+} по отношению к осям координат при расчете в точечной группе симметрии C_{2v}

деляет погрешность, вносимую в результаты при расчете в пониженной симметрии C_{2v} . Эта погрешность в настоящих расчетах не превышала 30 см^{-1} , что очень немного по сравнению с полными величинами рассчитываемых энергий.

Спин-орбитальное конфигурационное взаимодействие, в рамках которого вычислялись свойства возбужденных состояний катиона Vi_5^{3+} , рассчитывается при помощи средств пакета MOLPRO в два этапа [33].

Вначале строятся волновые функции “бесспиновых” синглетных и триплетных собственных состояний, которые затем “замешиваются” в процедуре спин-орбитального конфигурационного взаимодействия (диагонализация матрицы спин-орбитального гамильтониана). Волновые функции и энергии “бесспиновых” состояний получались по методу многоссылочного конфигурационного взаимодействия, включающего в себя однократные и двукратные возбуждения из ссылочных конфигураций (Multireference Configuration Interaction with Singles and Doubles, MR-CISD) [34]. В качестве ссылочного пространства для метода MR-CISD использовался набор типа полного активного пространства (Complete Active Space, CAS), содержащий 12 электронов, размещенных на 12 орбиталях: 5 орбиталей A_1 , 2 — B_1 , 4 — B_2 , 1 — A_2 в неприводимых представлениях C_{2v} . Был задан расчет всего 17 синглетных состояний (5 состояний A_1 , 4 — B_1 , 4 — B_2 , 4 — A_2) и 16 триплетных состояний (4 — A_1 , 4 — B_1 , 4 — B_2 , 4 — A_2). Одно- и двукратные возбуждения с орбиталей, не входящих в полное активное пространство, не производились. Орбитали для MR-CISD расчета были предварительно получены методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) с использованием того же полного активного пространства (CAS), которое затем применялось в расчете MR-CISD. Метод CASSCF использовался в варианте с усреднением по состояниям (State Averaged, SA CASSCF), при этом задавалось такое же количество состояний, которое затем строилось в методе MR-CISD.

На втором шаге расчетов после применения процедуры спин-орбитального конфигурационного взаимодействия к построенным на предыдущем шаге чистым спиновым состояниям получали конечный результат в виде собственных состояний спин-орбитального гамильтониана, представляющих основное и возбужденные энергетические уровни поликатиона Vi_5^{3+} . Полученные уровни классифицировались в соответствии с неприводимыми представлениями точечной группы симметрии D_{3h} .

3. Результаты и обсуждение. Рассчитанные параметры основного и нижних возбужденных состояний поликатиона Vi_5^{3+} (с энергией возбуждения, соответствующей длине волны оптического перехода $\lambda > 300 \text{ нм}$) сведены в таблицу.

Для молекулы с симметрией D_{3h} электродипольные оптические переходы $E1$ из основного состояния A'_1 на уровни E' и A''_2 являются разрешенными. Результаты расчетов, представленные в таблице, хорошо согласуются с этим правилом, так как только для переходов в E' и A''_2 появляются значительные величины дипольного момента перехода из основного состояния. Для других состояний величины переходного дипольного момента незначительны и находятся на уровне численных погрешностей расчета или объясняются ничтожными отклонениями от геометрии D_{3h} . Единственным исключением является состояние $4A'_2$, характеризующееся довольно заметным переходным дипольным моментом 0.11 Дебай. Такое большое значение переходного момента для запрещенного перехода может быть объяснено. Состояние $4A'_2$ оказывается случайно квазивырождено (разница в энергии 13 см^{-1}) с состоянием $3E'$, электродипольный переход в который разрешен.

В рамках симметрии D_{3h} взаимодействия уровней не происходит, так как они принадлежат к разным неприводимым представлениям, но малейшее нарушение симметрии и ее снижение до C_{2v} приводит к расщеплению состояния $3E'$ на A_1 и B_2 (переходы на оба состояния электродипольно разрешены). В свою очередь, состояние $4A'_2$ также оказывается состоянием типа B_2 . Квазивырождение приводит к сильному замешиванию двух уровней B_2 , в результате чего переход на уровень B_2 , соответствующий $4A'_2$, становится разрешенным. Это можно считать артефактом расчета из-за случайного сближения уровней и численных погрешностей, приводящих к небольшим нарушениям симметрии D_{3h} . Однако таким образом наглядно иллюстрируется тот факт, что и в реальной ситуации малейшее нарушение симметрии в результате колебаний молекулы Vi_5^{3+} или воздействия внешних полей растворителя будет приводить к заметному усилению поглощения на запрещенном оптическом переходе из основного состояния на уровень $4A'_2$ (конечно, только если рядом с ним окажется уровень E').

На рис. 2 показано сравнение рассчитанных положений линий поглощения и значений силы осциллятора для разрешенных переходов с экспериментальным спектром поглощения Vi_5^{3+} в хлоралюминатном расплаве [19]. Видно в целом хорошее соответствие рассчитанных значений и данных эксперимента. Можно отметить, что рассчитанные энергии возбужденных уровней систематически больше, чем экспериментальные величины, которые можно оценить из спектра поглощения. Разница не превышает 2500 см^{-1} ($\approx 0.3 \text{ эВ}$), что является хорошим результатом для расчетов по методу спин-орбитального конфигураци-

Параметры основного и нижних возбужденных состояний поликатиона Bi_5^{3+} , рассчитанные методом спин-орбитального конфигурационного взаимодействия

N	Неприводимые представления (в D_{3h})	Энергия возбуждения (эВ)	Энергия возбуждения (см^{-1})	Длина волны оптического перехода соотв. энергии возбуждения (нм)	Дипольный момент перехода с основного состояния (в модели спин-орбитального конфигурационного взаимодействия) (Дебай)
1	A'_1	0	0	Основное состояние	
2	E''	1.640	13224	756.2	0.002
3	E'	1.711	13800	724.6	0.251
4	A'_2	1.713	13813	723.9	0.110
5	E''	1.772	14295	699.5	0.006
6	A'_1	2.215	17864	559.8	0.001
7	A''_1	2.536	20455	488.9	0
8	E'	2.683	21638	462.1	0.055
9	A'_2	2.751	22188	450.7	0.0005
10	E''	2.818	22726	440.0	0.001
11	E'	2.831	22833	438.0	0.134
12	A''_2	2.870	23150	432.0	0.229
13	E''	2.923	23578	424.1	0.002
14	A'_2	2.949	23782	420.5	0.001
15	A'_1	2.970	23953	417.5	0.002
16	A''_1	3.067	24739	404.2	0
17	E''	3.115	25127	398.0	0
18	E'	3.198	25792	387.7	0.343
19	A''_2	3.224	26001	384.6	0.176
20	A'_1	3.307	26674	374.9	0.001
21	E'	3.315	26738	374.0	0.003
22	E''	3.323	26799	373.1	0
23	A''_1	3.350	27020	370.1	0
24	A''_2	3.477	28043	356.6	0.210
25	E'	3.490	28151	355.2	0.324
26	A''_1	3.511	28315	353.2	0
27	E'	3.768	30388	329.1	0.106
28	A''_2	3.774	30440	328.5	0.674
29	E'	3.890	31375	318.7	0.307
30	E'	3.975	32061	311.9	0.212
31	E''	4.034	32536	307.3	0.005
32	E''	4.142	33407	299.3	0.004

онного взаимодействия с применением псевдопотенциалов [35]. Расхождение может также объясняться влиянием сольватохромных эффектов хлоралюминатного растворителя, в котором производилась регистрация спектра. Влияние растворителя в расчетах никак не учитывалось, вместе с тем известно, что изменение природы растворителя (а значит, и его наличие) изменяет положение линий поглощения в спектре Bi_5^{3+} [27]. Так, в расплавах других комплексных галогенидов (хлоргаллаты, бромалюминаты, раствор GaCl_3 в бензоле) спектр поглощения Bi_5^{3+} похож на тот, что наблюдается в хлоралюминатных системах. С другой стороны, в среде концентрированной H_2SO_4 и в кристалле $\text{Bi}_5(\text{AsF}_6)_3$ спектр поглощения Bi_5^{3+} сдвинут в коротковолновую область, так что максимум поглощения в БИК-диапазоне приходится на 821 нм (12180 см^{-1}) в H_2SO_4 и 810 нм (12346 см^{-1}) в $\text{Bi}_5(\text{AsF}_6)_3$ [36] против 875 нм (11429 см^{-1}) в хлоралюминатной эвтектике [19]. Очевидно, что результаты нашего расчета (минимальный по энергии разрешенный переход при 13800 см^{-1}) ближе к спектрам в $\text{Bi}_5(\text{AsF}_6)_3$ и H_2SO_4 . Можно предположить, что это происходит в связи с тем, что в силу большой электроотрицательности кислорода и фтора системы, в которых Bi_5^{3+} окружен противоионами AsF_6^- или HSO_4^- , имеют преимущественно ионный характер, а свойства Bi_5^{3+} в них больше похожи на свойства уединенного иона в вакууме, моделируемые в настоящей работе. Системы, в которых Bi_5^{3+} окружен хлоралюминатными противоионами, имеют более ковалентный характер, поэтому результаты нашего расчета согласуются с ними в меньшей степени.

Из данных таблицы видно, что возбужденные уровни поликатиона Bi_5^{3+} располагаются достаточно плотно и энергетический зазор между ними невелик. Это должно способствовать быстрой безызлучательной релаксации на нижний возбужденный уровень $2E''$, который является вырожденным и метастабильным (электродипольные оптические переходы в основное состояние запрещены). Поликатион Bi_5^{3+} с симметрией D_{3h} , находящийся в вырожденном электронном состоянии $2E''$, будет в силу эффекта Яна–Теллера испытывать искажение геометрии с понижением симметрии до C_{2v} . При этом уровень E'' расщепится на два невырожденные подуровня B_1 и A_2 . Если нижним по энергии окажется уровень B_1 , то электродипольный переход в основное состояние окажется разрешенным, что приведет к люминесценции с коротким временем жизни. В противном случае может наблюдаться долгоживущая люминесценция. Дополнительные вычисления с оптимизацией возбужденных состояний поликатиона Bi_5^{3+} необходимы для окончательного прояснения этого вопроса.

4. Заключение. Расчет основного и возбужденных состояний поликатиона Bi_5^{3+} был выполнен методом спин-орбитального конфигурационного взаимодействия. Показано, что поликатион обладает энергетическими уровнями, соответствующими поглощению в видимой и ближней ИК-областях спектра. Проведено сравнение рассчитанных уровней энергии и наблюдаемого спектра поглощения. Обсуждается природа нижнего возбужденного состояния, с которого происходит люминесценция поликатиона Bi_5^{3+} и возможность проявления эффекта Яна–Теллера в этом состоянии. Подтверждена модель поликатиона Bi_5^{3+} как одного из возможных активных центров, ответственных за широкополосную БИК-люминесценцию в висмутсодержащих материалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Optical amplification in bismuth-doped silica glass // Appl. Phys. Lett. 2003. **82**, N 19. 3325–3326.
2. Dianov E.M. Bi-doped glass optical fibers: is it a new breakthrough in laser materials? // J. Non-Cryst. Solids. 2009.

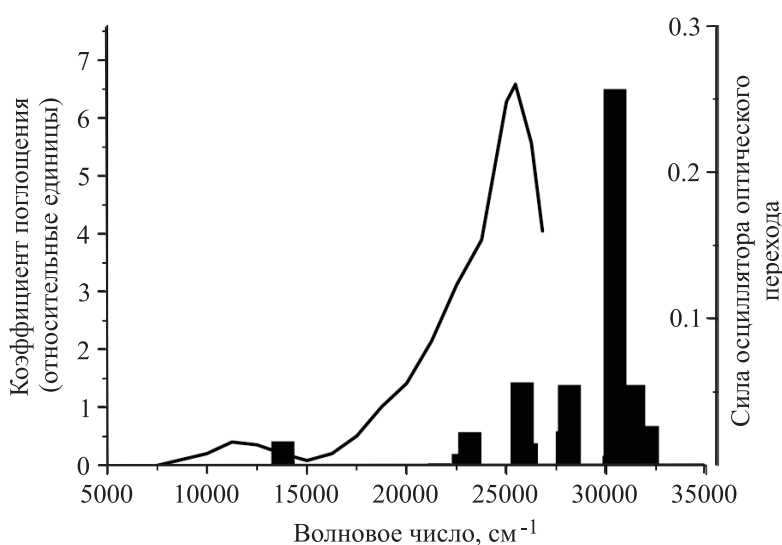


Рис. 2. Расчетные положения линий поглощения поликатиона Bi_5^{3+} (черные столбцы, центр столбца соответствует волновому числу оптического перехода, высота пропорциональна силе осциллятора оптического перехода из основного состояния) и экспериментальный спектр поглощения Bi_5^{3+} в эвтектическом расплаве NaCl-AlCl_3 [19]

- 355, NN 37–42. 1861–1864.
3. Arai Y., Suzuki T., Ohishi Y., Morimoto S., Khonthon S. Ultrabroadband near-infrared emission from a colorless bismuth-doped glass // *Appl. Phys. Lett.* 2007. **90**, N 26. 261110.
 4. Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass // *Optics Express*. 2005. **13**, N 5. 1628–1634.
 5. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Zhigunov D.M., Korcha V.N., Sulimov V.B. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (I). Generation of low-valence Bismuth species by Bi^{3+} and Bi_0 synproportionation // *Opt. Mater.* 2011. **33**, № 4. 631–634.
 6. Peng M., Meng X., Qiu J., Zhao Q., Zhu C. $\text{GeO}_2:\text{Bi}$, M ($\text{M} = \text{Ga}, \text{B}$) glasses with super-wide infrared luminescence // *Chem. Phys. Lett.* 2005. **403**, NN 4–6. 410–414.
 7. Qiu Y., Kang J., Li C., Dong X., Zhao C.-L. Broadband near-infrared luminescence in bismuth borate glasses // *Laser Physics*. 2010. **20**, N 2. 487–492.
 8. Dong G., Xiao X., Ren J., Ruan J., Liu X., Qiu J., Lin C., Tao H., Zhao X. Broadband Infrared Luminescence from Bismuth-Doped $\text{GeS}-2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ Chalcogenide Glasses // *Chinese Physics Letters*. 2008. **25**, N 5. 1891–1894.
 9. Romanov A.N., Haula E.V., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Tsvetkov V.B., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. Near-IR luminescence from subvalent bismuth species in fluoride glass // *Opt. Mater.* 2011. **34**, № 1. 155–158.
 10. Sun H.-T., Sakka Y., Fujii M., Shirahata N., Gao H. Ultrabroad near-infrared photoluminescence from ionic liquids containing subvalent bismuth // *Opt. Lett.* 2011. **36**, N 2. 100–102.
 11. Sun H.-T., Hosokawa A., Miwa Y., Shimaoka F., Fujii M., Mizuhata M., Hayashi S., Deki S. Strong ultra-broadband near-infrared photoluminescence from Bismuth-embedded zeolites and their derivatives // *Adv. Mater.* 2009. **21**, N 36. 3694–3698.
 12. Sun H.-T., Sakka Y., Miwa Y., Shirahata N., Fujii M., Gao H. Spectroscopic characterization of bismuth embedded Y zeolites // *Appl. Phys. Lett.* 2010. **97**, N 13. 131908.
 13. Okhrimchuk A.G., Butvina L.N., Dianov E.M., Lichkova N.V., Zagorodnev V.N., Boldyrev K.N. Near-infrared luminescence of $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Bi}$ crystals // *Opt. Lett.* 2008. **33**, N 19. 2182–2184.
 14. Su L., Yu J., Zhou P., Li H., Zheng L., Yang Y., Wu F., Xia H., Xu J. Broadband near-infrared luminescence in γ -irradiated Bi-doped $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ single crystals // *Opt. Lett.* 2009. **34**, N 16. 2504–2506.
 15. Ruan J., Su L., Qiu J., Chen D., Xu J. Bi-doped BaF_2 crystal for broadband near-infrared light source // *Optics Express*. 2009. **17**, N 7. 5163–5169.
 16. Peng M., Sprenger B., Schmidt M.A., Schwefel H.G.L., Wondraczek L. Broadband NIR photoluminescence from Bi-doped $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ crystals: insights into the nature of NIR-emitting bismuth centers // *Optics Express*. 2010. **18**, N 12. 12852–12863.
 17. Sun H.-T., Sakka Y., Gao H., Miwa Y., Fujii M., Shirahata N., Bai Z., Li J.-G. Ultrabroad near-infrared photoluminescence from $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ crystal // *J. Mater. Chem.* 2011. **21**, N 12. 4060–4063.
 18. Romanov A., Fattakhova Z., Zhigunov D., Buchnev L., Korchak V., Sulimov V. IR luminescence from subvalent bismuth in phosphate glass and glass ceramic matrices: a new insight into the nature of luminescent Bi species // Online Digest of the 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and 12th European Quantum Electronics Conference (CLEO®/Europe – EQEC 2011). 22–26 May 2011, Munich, Germany.
 19. Bjerrum N.J., Boston C.R., Smith G.P. Lower oxidation states of bismuth. Bi^+ and Bi_5^{3+} in molten salt solution // *Inorg. Chem.* 1967. **6**, N 6. 1162–1172.
 20. Bjerrum N.J., Boston C.R., Smith G.P. Lower oxidation states of bismuth. Bi_8^{2+} formed in aluminum chloride-sodium chloride melts // *Inorg. Chem.* 1967. **6**, N 11. 1968–1972.
 21. Hershaft A., Corbett J.D. The crystal structure of Bismuth subchloride. Identification of the ion Bi_9^{5+} // *Inorg. Chem.* 1963. **2**, N 5. 979–985.
 22. Kalpen H., Hönle W., Somer M., Schwarz U., Peters K., von Schnering H.G., Blachnik R. Bismut(II)-chalkogenometallate(III) $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{X}_8$, Verbindungen mit Bi_2^{4+} -Hanteln ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998. **624**, N 7. 1137–1147.
 23. Dikarev E.V., Li B. Rational syntheses, structure, and properties of the first Bismuth(II) carboxylate // *Inorg. Chem.* 2004. **43**, N 11. 3461–3466.
 24. Corbett J.D., Albers F.C., Sallach R.A. An electromotive force study of solutions of bismuth in bismuth(III) chloride at 240° // *Inorg. Chimica Acta*. 1968. **2**. 22–26.
 25. Ruck M. $\text{Bi}_{34}\text{Ir}_3\text{Br}_{37}$: Ein pseudosymmetrisches Subbromid aus Bi_5^+ - und Bi_6^{2+} -Polykationen sowie $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{12}]^-$ und $[\text{IrBi}_6\text{Br}_{13}]^{2-}$ -Clusteranionen // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1998. **624**, N 3. 521–528.
 26. Peng M., Da N., Krolkowski S., Stiegelschmitt A., Wondraczek L. Luminescence from Bi^{2+} -activated alkali earth borophosphates for white LEDs // *Optics Express*. 2009. **17**, N 23. 21169–21178.
 27. Ulvenlund S., Bengtsson-Kloo L., Ståhl K. Formation of subvalent bismuth cations in molten gallium trichloride and benzene solutions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. **91**, N 23. 4223–4234.
 28. Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. Possible centers of broadband near-IR luminescence in bismuth-doped solids: Bi^+ , Bi_5^{3+} , and Bi_4 (arXiv:1106.1519v1 [cond-mat.mtrl-sci] 8 Jun 2011).
 29. Werner H.-J., Knowles P.J., Lindh R., Manby F.R., Schutz M., Celani P., Korona T., Rauhut G., Amos R.D.,

- Bernhardsson A., Berning A., Cooper D.L., Deegan M.J.O., Dobbyn A.J., Eckert F., Hampel C., Hetzer G., Lloyd A.W., McNicholas S.J., Meyer W., Mura M.E., Nicklass A., Palmieri P., Pitzer R., Schumann U., Stoll H., Stone A.J., Tarroni R., Thorsteinsson T.* MOLPRO, version 2006.1. A package of ab initio programs (available at <http://www.molpro.net>).
30. *Metz B., Stoll H., Dolg M.* Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: application to PbH and PbO // *J. Chem. Phys.* 2000. **113**, N 7. 2563–2569.
 31. *Peterson K.A.* Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post-d group 13–15 elements // *J. Chem. Phys.* 2003. **119**, N 21. 11099–11112.
 32. *Ichikawa K., Yamanaka T., Takamuku A., Glaser R.* Neutron Diffraction of Homopolyatomic Bismuth ions in liquid $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ and ab initio study of the structure and bonding of the isolated Bi_5^{3+} ion // *Inorg. Chem.* 1997. **36**, N 3. 5284–5290.
 33. *Романов А.Н., Кондакова О.А., Головачева А.Ю., Сулимов А.В., Офёркин И.В., Сулимов В.Б.* Квантово-химическое моделирование возбужденных состояний монокатиона висмута // *Вычислительные методы и программирование.* 2011. **12**, № 2. 417–422 (<http://num-meth.srcc.msu.ru/>).
 34. *Knowles P.J., Werner H.-J.* Internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction calculations for excited states // *Theor. Chimica Acta.* 1992. **84**, N 1–2. 95–103.
 35. *Тумов А.В.* Обобщенный релятивистский эффективный потенциал и восстановление электронной структуры в остовах тяжелых атомов в молекулах: Дисс. . . . СПб.: 2002.
 36. *Burns R.C., Gillespie R.J., Luk W.-C.* The preparation, spectroscopic properties, and structure of the pentabis-muth(3+) cation, Bi_5^{3+} // *Inorg. Chem.* 1978. **17**, N 12. 3596–3604.

Поступила в редакцию
19.10.2011
