

ТЕРМОДИНАМИКА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 541.49

ТЕРМОДИНАМИКА МЕТАЛЛОКЛАСТЕРОВ  $Al_2M_3$  ( $M = 3d$ -ЭЛЕМЕНТ)  
В РАМКАХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО  
МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ DFT<sup>1</sup>

© 2020 г. О. В. Михайлов<sup>а</sup>, \*, Д. В. Чачков<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

<sup>б</sup>Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН –  
филиал ФГУ ФНЦ “Научно-исследовательский институт системных исследований РАН”,  
ул. Лобачевского, 2/31, Казань, 420111 Россия

\*e-mail: olegmkhly@gmail.com

Поступила в редакцию 31.10.2019 г.

После доработки 02.12.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

С помощью гибридного метода функционала плотности (DFT) в приближении OPBE/TZVP и программы Gaussian09 рассчитаны стандартные термодинамические параметры образования ( $\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ ,  $\Delta_f S^\circ(298\text{ K})$  и  $\Delta_f G^\circ(298\text{ K})$ )  $p, d$ -металлокластеров стехиометрического состава  $Al_2M_3$  ( $M = 3d$ -элемент), а также значения стандартной энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакций их образования из одноатомных частиц в газовой фазе. Установлено, что такие реакции являются экзотермическими с энтальпийным фактором, а образующиеся в результате гетероядерные металлокластеры отличаются высокой термической устойчивостью. Обнаружена сложная динамика изменения как индивидуальных термодинамических характеристик рассматриваемых металлокластеров, так и термодинамических параметров реакций их образования в зависимости от природы  $3d$ -элемента.

**Ключевые слова:** термодинамические параметры, алюминий, молекулярная структура

DOI: 10.31857/S0044457X20050177

## ВВЕДЕНИЕ

Среди наночастиц, содержащих атомы металлов, особый интерес представляют частицы, в состав которых входят два или большее количество различных  $p$ - и  $d$ -элементов, поскольку для них можно ожидать ряд специфических свойств, не присущих наночастицам, образованным атомами лишь одного химического элемента. К числу подобных объектов относятся  $p, d$ -гетероядерные металлокластеры, содержащие атомы алюминия и  $3d$ -элементов. Ранее в работах [1–5] нами с использованием метода DFT OPBE/TZVP проведен квантово-химический расчет ключевых параметров молекулярных структур (межатомных расстояний металл–металл, валентных и торсионных (двугранных) углов) металлокластеров стехиометрического состава  $Al_2M_3$ , где  $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ . В этих работах отмечено, что металлокластеры с данной стехиометрией для каждого из указанных  $3d$ -элементов существуют в ви-

де целого ряда модификаций, различных по своим молекулярным структурам и устойчивости, однако вопрос о возможности их формирования в рамках каких-либо химических реакций, в частности непосредственно из соответствующих  $p$ - и  $d$ -элементов, входящих в их состав, до сих пор не рассматривался.

Цель настоящей работы – установить, возможен ли такой процесс, если да, то проследить влияние природы  $3d$ -элемента на его термодинамические характеристики в рамках изобарного процесса (стандартной энтальпии  $\Delta H^\circ$ , стандартной энтропии  $\Delta S^\circ$  и стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ ).

## МЕТОД РАСЧЕТА

Для расчета структурных и термодинамических параметров металлокластеров  $Al_2M_3$  использовали метод функционала плотности DFT в варианте OPBE/TZVP, сочетающий функционал OPBE [6, 7], который, согласно данным [7–11], в случае соединений  $3p$ - и  $3d$ -элементов дает достаточно точное соотношение между энергиями состояний с различной спиновой мультиплетно-

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X20050177 для авторизованных пользователей.

**Таблица 1.** Стандартные термодинамические параметры образования для наиболее устойчивых в энергетическом отношении металлокластеров  $Al_2M_3$ 

Металлокластер	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ , кДж/моль	$\Delta_f S^\circ(298 \text{ K})$ , Дж/(моль К)	$\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ , кДж/моль
$Al_2Ti_3$	967.4	429.9	883.5
$Al_2V_3$	526.5	438.5	433.8
$Al_2Cr_3$	1151.1	417.8	1067.5
$Al_2Mn_3$	516.8	423.1	436.2
$Al_2Fe_3$	823.4	430.0	736.5
$Al_2Co_3$	817.6	427.6	733.9
$Al_2Ni_3$	760.9	430.0	676.3
$Al_2Cu_3$	812.2	406.9	737.7
$Al_2Zn_3$	700.1	445.1	621.7

стью, а также надежно характеризует основные геометрические параметры молекулярных структур указанных соединений, и стандартный расширенный валентно-расщепленный базис TZVP [12, 13]. Расчет проводили с использованием программного пакета Gaussian09 [14]; для визуализации полученных в результате расчета данных применяли программу ChemCraft (Version 1.8). Расчет стандартных термодинамических параметров образования металлокластеров  $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ ,  $\Delta_f S^\circ(298 \text{ K})$  и  $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$  осуществляли с использованием методики [15, 16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные структуры наиболее устойчивых в энергетическом отношении металлокластеров  $Al_2M_3$  ( $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) представлены на рис. 1. Видно, что эти структуры для различных  $3d$ -элементов весьма существенно отличаются друг от друга как внешне, так и общим числом химических связей металл–металл и их сочетанием ( $Al-M$ ,  $Al-Al$  и  $M-M$ ). В связи с этим можно полагать, что и термодинамические параметры образования металлокластеров будут достаточно заметно отличаться друг от друга, и проведенный нами расчет показывает, что это действительно так (табл. 1). Различие между максимальными и минимальными значениями стандартной энтальпии  $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$  и стандартной энергии Гиббса  $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$  для рассматриваемых металлокластеров более чем двукратное:  $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = 1151.1$  кДж/моль для  $Al_2Cr_3$  и 516.8 кДж/моль для  $Al_2Mn_3$ ,  $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}) = 1067.5$  кДж/моль для  $Al_2Cr_3$  и 436.2 кДж/моль для  $Al_2Mn_3$ , аналогичное различие в значениях

$\Delta_f S^\circ(298 \text{ K})$  намного меньше ( $<10\%$ ). Характерно, что параметры для каждого из соединений положительны и значительны по модулю, из этого следует вывод о невозможности их формирования из простых веществ, образованных атомами алюминия и  $3d$ -элементами, т.е. из металлов. Однако с возможными реакциями их образования в газовой фазе по общей схеме:



все иначе. Все эти реакции, согласно результатам расчетов, оказываются термодинамически разрешенными и принадлежат к числу химических процессов, протекающих с энтальпийным фактором (см. *Supplementary Materials*). В простейшем варианте с использованием уравнения Гиббса–Гельмгольца (2) для изобарного процесса:

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) - T\Delta_f S^\circ(298 \text{ K}), \quad (2)$$

где  $\Delta_f H^\circ$  и  $\Delta_f S^\circ$  – изменения энтальпии и энтропии в результате химического процесса, отнесенные к стандартным условиям,  $T$  – температура процесса в К,  $\Delta_f G^\circ(T)$  – зависимость свободной энергии Гиббса от температуры  $T$ . Для реакции (1) с участием различных металлов  $M$  будем иметь значения  $\Delta_f H^\circ$  и  $\Delta_f S^\circ$ , представленные в табл. 2. Видно, что в приведенной общей реакции получения  $Al_2M_3$  в газовой фазе значения обоих параметров отрицательны для любого из указанных выше  $3d$ -элементов, следовательно, данная реакция термодинамически разрешена при относительно низких температурах и запрещена – при высоких. Обращает на себя внимание тот факт, что реакция (1) является экзотермической для любого из рассматриваемых  $3d$ -элементов. Тепловой эффект во всех случаях значителен, поэтому температура, при которой эта реакция не будет иметь

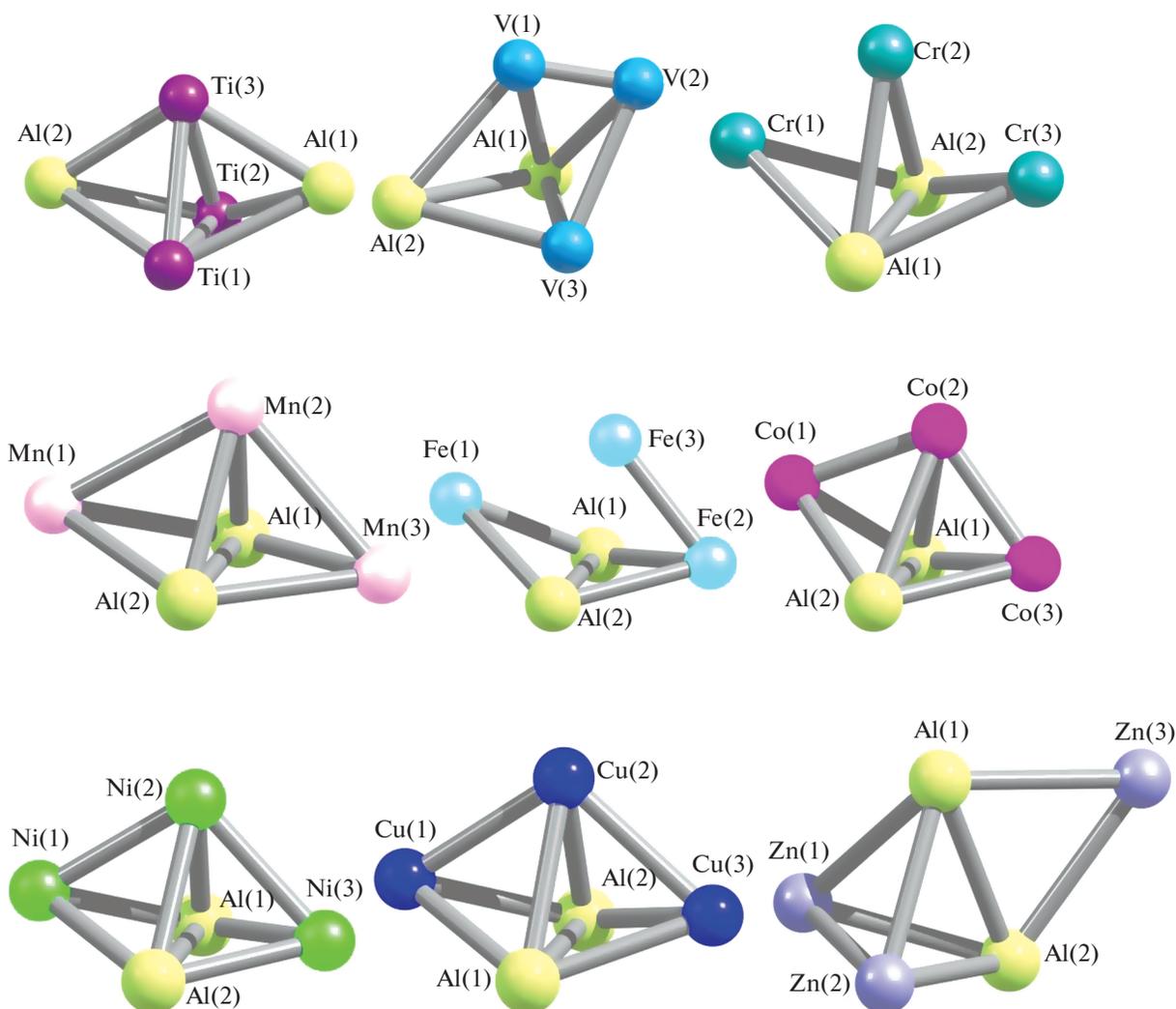


Рис. 1. Молекулярные структуры наиболее устойчивых в энергетическом отношении металлокластеров  $\text{Al}_2\text{M}_3$  ( $M = 3d$ -элемент) для различных  $M$ .

места в силу термодинамического запрета, весьма велика и почти для всех  $\text{Al}_2\text{M}_3$  (за исключением реакции образования  $\text{Al}_2\text{Zn}_3$ ) превышает 1000 К. Этот параметр фактически является температурой начала термодеструкции металлокластера ( $T_{fd}$ ) в газовой фазе, поэтому все они, по крайней мере в таком агрегатном состоянии, весьма устойчивы к тепловому воздействию. Наиболее

устойчивым в этом отношении среди всех рассматриваемых соединений является  $\text{Al}_2\text{V}_3$ , наименее устойчивым –  $\text{Al}_2\text{Zn}_3$ . Своеобразна динамика изменения этого параметра в зависимости от природы  $3d$ -элемента в ряду  $\text{V}–\text{Zn}$ . При переходе от  $\text{Ti}$  к  $\text{V}$  температура начала термодеструкции возрастает, от  $\text{V}$  к  $\text{Cr}$  – убывает, от  $\text{Cr}$  к  $\text{Ni}$  – возрастает и от  $\text{Ni}$  к  $\text{Zn}$  – вновь убывает (табл. 3). Од-

Таблица 2. Значения параметров  $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$ , кДж/моль и  $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$ , кДж/(моль К) для реакции (1) в уравнении (2)

Параметр	$\text{Al}_2\text{Ti}_3$	$\text{Al}_2\text{V}_3$	$\text{Al}_2\text{Cr}_3$	$\text{Al}_2\text{Mn}_3$	$\text{Al}_2\text{Fe}_3$	$\text{Al}_2\text{Co}_3$	$\text{Al}_2\text{Ni}_3$	$\text{Al}_2\text{Cu}_3$	$\text{Al}_2\text{Zn}_3$
$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$ , кДж/моль	–1098.5	–1672.0	–694.0	–973.4	–1078.1	–1109.1	–1162.8	–858.3	–344.6
$\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$ , кДж/(моль К)	–0.439	–0.437	–0.434	–0.427	–0.440	–0.439	–0.445	–0.421	–0.366

**Таблица 3.** Температура начала термодеструкции ( $T_{td}$ ) наиболее устойчивых в энергетическом отношении металлокластеров  $Al_2M_3$

Металлокластер	$T_{td}$ , К
$Al_2Ti_3$	2502.2
$Al_2V_3$	3826.0
$Al_2Cr_3$	1599.0
$Al_2Mn_3$	2278.6
$Al_2Fe_3$	2450.2
$Al_2Co_3$	2526.4
$Al_2Ni_3$	2613.0
$Al_2Cu_3$	2038.7
$Al_2Zn_3$	941.5

нако динамика изменения стандартных термодинамических параметров образования ( $\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ ,  $\Delta_f S^\circ(298\text{ K})$  и  $\Delta_f G^\circ(298\text{ K})$ ) рассматриваемых  $p,d$ -металлокластеров носит несколько иной (и притом более сложный) характер. Так, для  $\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$  и  $\Delta_f G^\circ(298\text{ K})$  соответствующие кривые имеют зигзагообразный вид. Оба этих параметра при переходе от Ti к V, от Cr к Mn, от Fe к Ni и от Cu к Zn убывают, а от V к Cr, от Mn к Fe и Ni к Cu возрастают. Динамика изменения значений  $\Delta_f S^\circ(298\text{ K})$  в ряду Ti–Zn по характеру не похожа на динамику изменения как значений  $\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$  и  $\Delta_f G^\circ(298\text{ K})$ , так и температуры начала термодеструкции  $T_{td}$  (табл. 1, 2). При этом корреляция между параметрами атомов  $3d$ -элементов, входящих в состав металлокластеров  $Al_2M_3$ , которые могут быть связаны с термодинамическими характеристиками (атомными радиусами, энергиями ионизации и др.), не обнаруживается, и для выявления причин своеобразного характера их изменения необходимы дополнительные исследования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все перечисленные металлокластеры  $Al_2M_3$  с различными  $3d$ -элементами (M), судя по термодинамическим параметрам реакций их формирования в газовой фазе, способны к самостоятельному существованию и устойчивы в термическом отношении, т.е. к термодеструкции. В то же время стандартные термодинамические характеристики ( $\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ ,  $\Delta_f S^\circ(298\text{ K})$  и  $\Delta_f G^\circ(298\text{ K})$ ) со-

единений данного стехиометрического состава сильно зависят от природы  $3d$ -элемента, а динамика их изменения в ряду Ti–Zn имеет сложный и непрогнозируемый характер.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Все квантово-химические расчеты проведены в Казанском отделении Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиале Федерального государственного учреждения “Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук” (<http://www.jssc.ru>), и авторы выражают свою искреннюю признательность за оказанную техническую поддержку.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Вклад Д.В. Чачкова финансировался в рамках государственного задания Федерального научного центра “Научно-исследовательского института системных исследований РАН”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Структурные параметры наиболее устойчивых металлокластеров  $Al_2M_3$ .

Стандартные термодинамические параметры образования наиболее стабильных металлокластеров  $Al_2M_3$  ( $(2Al(cr) + 3M(cr) \rightarrow Al_2M_3(gas))$ ).

Расчеты параметров  $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $\Delta S_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$  для реакций  $2Al(gas) + 3M(gas) \rightarrow Al_2M_3(gas)$ .

Дополнительные материалы представлены на сайте (Ссылка на сайт).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов О.В., Чачков Д.В. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 321.
2. Михайлов О.В., Чачков Д.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 63.
3. Михайлов О.В., Чачков Д.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 750.
4. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. // Struct. Chem. 2018. V. 29. № 5. P. 1543.
5. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. // Struct. Chem. 2019. V. 30. № 4. P. 1289.
6. Hoe W.-M., Cohen A., Handy N.C. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 341. № 1. P. 319.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 7. P. 1396.

8. *Paulsen H., Duelund L., Winkler H. et al.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 9. P. 2201.
9. *Swart M., Groenhof A.R., Ehlers A.W. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 25. P. 5479.
10. *Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K.* // Mol. Phys. 2004. V. 102. № 23. P. 2467.
11. *Swart M.* // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 1. P. 179.
12. *Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 4. P. 2571.
13. *Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 8. P. 5829.
14. *Gaussian 09, Revision A.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.
15. *Curtiss A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 18. P. 7764.
16. *Ochterski J.W.* Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2000.