

Т.М. Безносюк, М.Д. Старостенков

Упорядочение криогенных атомарно-диспергированных растворов переходных металлов в бензоле

В последние три десятилетия методами крионики изучается взаимодействие металлического пара с углеродными молекулами в процессе их сокоонденсации на охлаждаемых стенках реакторов. Парофазный синтез [1] криогенных атомарно-диспергированных растворов (АДР) переходных металлов и молекул углерода происходит "поатомно". Процессы размораживания контролируются диффузией атомов металла и молекул внутри твердой матрицы АДР. Получаемые таким путем твердые пленочные материалы обладают уникальными свойствами. Достижимые при этом квазиравновесные состояния определяются наноструктурой, имеющей надмолекулярные масштабы.

Особенно интересны атомные упорядочения в АДР переходных металлов с бензолом. Они имеют выраженные квазиодномерные, так называемые стопочные наноструктуры. Это обусловлено особыми квантово-химическими свойствами плоской кольцеобразной молекулы бензола C_6H_6 (Bz), имеющей уникальную по подвижности внутри углеродного кольца π -электронную подсистему. Она позволяет молекуле бензола образовывать "сэндвичи" с атомами переходных металлов [2].

В криогенных АДР металлы соединяются с бензолом по-разному. Продукт взаимодействия паров железа с бензолом (при $T=77$ К) настолько термодинамически неустойчив, что он взрывается при размораживании. АДР хрома с бензолом формирует сильное стопочное упорядочение атомов хрома и молекул бензола по типу нанополимеров. Например, фаза бисбензолхромового кристалла имеет достаточно высокую температуру плавления ($T=548$ К).

Так как математическое моделирование и машинный эксперимент позволяют описать атомные перегруппировки АДР и понять не только микроскопическую природу их электронных связей, но и мезоскопические свойства наноструктур этих материалов, то теоретические исследования таких процессов в настоящее время представляются необходимыми и актуальными.

Подход к проблеме атомно-молекулярного упорядочения в криогенных АДР базируется в данной работе на теории функцио-

нала плотности и статистической механике молекулярных растворов. Функционал плотности использовался при расчете межчастичных (Bz-Bz, M-M M-Bz) потенциалов взаимодействия в твердом криогенном АДР [2]. В рамках статистической модели [3, с. 51-55] эти потенциалы определяют характер кинетики диффузионных процессов перегруппировок частиц. Диффузионный процесс перегруппировок частиц можно описать как "тасование" стопок чередующихся атомов металла и молекул бензола по схеме квазихимических реакций "сэндвичей" вида $MB_2 + MB_2 = M_2B_2 + B_2 + Q$ и т.д., где тепловой эффект реакции Q определяются через межчастичные потенциалы по формуле $Q = 2V_{MB} - V_{MM} - V_{BB}$.

Между подсистемами одноатомных и двуатомных "сэндвичей" в стопках кинетика агрегирования металлических кластеров определяется константой скорости

$$K = [M_2B_2] / [MB_2]^2 = K_0 \exp(Q/kT),$$

где K_0 — слабо зависящая от температуры и состава металлической компоненты постоянная. С точностью до второго знака после запятой рассчитанные значения параметра Q составляют: -0.60 эВ, +0.08 эВ, +0.20 эВ для CrBz, RhBz, RuBz соответственно. Таким образом, кинетические константы скорости агрегирования биатомных "сэндвичей" M_2B_2 из исходной системы атомарных "сэндвичей" MB_2 составляют следующие отношения для исследованных систем при температуре $T=300$ К:

$$K_{CrBz} : K_{RhBz} : K_{RuBz} = 10^{-10} : 10^{4/3} : 10^{10/3}.$$

Это означает, что в первичном АДР хрома в бензоле подавлены диффузионные процессы, ведущие к нуклеации металлических частиц, и одноатомные "сэндвичи" весьма стабильны. Для Ru и Rh показано, что известные для них эффекты с противоположным типом атомных перегруппировок — расслоением АДР на атомные кластеры — адекватно описываются используемыми потенциалами и статистической моделью.

Литература

1. Криохимия / Под ред. М. Московича, Г. Озина. М., 1979.
2. Безносюк Т.М., Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М. Расчет внутри- и межмолекулярных потенциалов взаимодействия атома хрома и молекулы бензола методом орбитально-оболочечного функционала плотности // ТЭХ. 1990. ц 2.
3. Безносюк Т.М., Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М. Процессы формирования интермедиатных атомарно-диспергированных растворов родия и хрома в аренах // Вест. АН КазССР. 1988. ц 11.