_

_

Том 66, Номер 1, 2021

Синтез и свойства неорганических соединений	
Магнетизм наночастиц "немагнитных" материалов; роль дефектов (обзор) С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Ю. В. Иони	3
Магнийоксаналюмоксансилоксаны: синтез, свойства, термотрансформация Г. И. Щербакова, А. С. Похоренко, П. А. Стороженко, А. И. Драчев, М. Г. Кузнецова, М. С. Варфоломеев, А. А. Ашмарин	30
Гидротермально-микроволновой синтез α-MoO ₃ 3. А. Фаттахова, Э. Г. Вовкотруб, Г. С. Захарова	41
Координационные соединения	
Особенности строения мономерных октаэдрических монооксокомплексов <i>d</i> ² -рения(V)	
[ReO(L ⁺ _{тетра})(L _{моно})] с лигандами, содержащими атомы кислорода и азота (2O, 2N) тетрадентатно-хелатных лигандов (обзор) <i>В. С. Сергиенко, А. В. Чураков</i>	49
Новые гексабромоплатинаты органилтрифенилфосфония $[Ph_3PR]_2[PtBr_6]$, R = CH ₃ , CH=CH ₂ , CH ₂ CH=CH ₂	
А. Р. Зыкова, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина	63
Теоретическая неорганическая химия	
Предсказательное моделирование молекул высокоэнергетических гетероциклических веществ	
В. М. Волохов, Т. С. Зюбина, А. В. Волохов, Е. С. Амосова, Д. А. Варламов, Д. Б. Лемперт, Л. С. Яновский	69
Физические методы исследования	
Термическая устойчивость смешанных фторидов 3 <i>d</i> -элементов М. И. Никитин, Н. С. Чилингаров, А. С. Алиханян	81
Физико-химический анализ неорганических систем	
Диаграмма твердофазных равновесий системы SnSe—Sb ₂ Se ₃ —Se и термодинамические свойства селенидов олова-сурьмы	
Э. Н. Исмайлова, Л. Ф. Машадиева, Д. М. Бабанлы, А. В. Шевельков, М. Б. Бабанлы	88
Неорганические материалы и наноматериалы	
Структура и электрические свойства нового Zn-замещенного кислородно-ионного проводника на основе BaLaInO ₄	
Н. А. Тарасова, И. Е. Анимица, А. О. Галишева, И. А. Анохина	97
ЭПР-спектроскопия катионов Mn^{2+} в матрице халькопирита CuGaSe_2	
М. А. Зыкин, Т. Г. Аминов, В. В. Минин, Н. Н. Ефимов	103
Нанокристаллические пленки TiO ₂ : синтез, низкотемпературные люминесцентные и фотовольтаические свойства	
Т. М. Сериков, Н. Х. Ибраев, О. Я. Исайкина, С. В. Савилов	107

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+537.6

МАГНЕТИЗМ НАНОЧАСТИЦ "НЕМАГНИТНЫХ" МАТЕРИАЛОВ; РОЛЬ ДЕФЕКТОВ (ОБЗОР)

© 2021 г. С. П. Губин^а, Ю. А. Кокшаров^b, Ю. В. Иони^{а, с, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ^cМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

**e-mail: acidladj@mail.ru* Поступила в редакцию 03.08.2020 г. После доработки 29.08.2020 г. Принята к публикации 31.08.2020 г.

Проведен анализ экспериментальных и теоретических работ, посвященных недавно открытому явлению высокотемпературного ферромагнетизма в немагнитных материалах. Основное внимание уделено наночастицам немагнитных материалов, в которых это явление благодаря особенностям поверхностной дефектной структуры выражено наиболее отчетливо. Кроме традиционных теоретических моделей дефектно-индуцированного ферромагнетизма ("зонного" или "локализованного") и нетривиальной теории гигантского орбитального магнетизма в обзоре рассмотрена ферронная модель, успешно применяемая для анализа свойств современных магнитных материалов с "фазовым расслоением".

Ключевые слова: магнетизм, ферромагнетизм, наночастицы, дефекты, дефектно-индуцированный магнетизм, углеродные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X21010037

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Раздел 1. Краткая история поиска высокотемпературного ферромагнетизма немагнитных материалов

Раздел 2. Связь между структурными дефектами и свойствами материалов

2.1. О типах дефектов и дефектных материалов

2.2. Поверхность наночастиц — особый тип дефектов в наноматериалах

2.3. О влиянии дефектности на магнетизм наночастиц ферромагнитных материалов

Раздел 3. Экспериментальные исследования ВФНМ

3.1. ВФНМ в наночастицах полупроводников и диэлектриков

3.2. ВФНМ в наночастицах благородных металлов

3.3. ВФНМ в углеродных наноструктурахРаздел 4. Теоретические модели ВФНМЗаключение

ВВЕДЕНИЕ

Магнетизм до сих пор преподносит немало сюрпризов исследователям свойств материалов. Это обусловлено, в частности, тем, что теория магнитных явлений, как и теория конденсированного состояния вещества в целом, несмотря на более чем столетнюю историю и значительные достигнутые успехи, еще не всегда может дать определенный ответ на вопрос, будет ли вещество с известным химическим строением, включая пространственное расположение атомов, обладать интересующими исследователя физическими свойствами. Часто обнаружение новых магнитных материалов с улучшенными характеристиками обусловлено скорее "эмпирическими" соображениями, нежели предсказаниями строгой теории. Например, ферромагнетизм среди материалов, состоящих из атомов одного типа, наблюдается (для объемных фаз. стабильных при обычных условиях) только в восьми случаях, а именно: для Fe, Co, Ni, Gd, Te, Dy, Ho, Er, причем при комнатной температуре только для первых четырех элементов [1]. Восемь упомянутых ферромагнитных элементов можно назвать "магнитными" в узком смысле. В широком смысле к "магнитным" целесообразно относить элементы, объемные фазы которых проявляют и другие коллективные магнитные свойства, в частности антиферромагнетизм; к таковым относятся, например, марганец и хром. В дальнейшем, называя элемент немагнитным, мы будем понимать это в широком смысле. "Сильными" магнетиками мы будем называть, как это принято [2], магнетики с кооперативным упорядочением, среди которых наиболее распространены (и наиболее практически значимы) ферромагнетики, ферримагнетики и антиферромагнетики.

Кажется естественным искать новые ферромагнетики среди соединений, содержащих Fe, Со, Ni или Gd. Плодотворность такого подхода подтверждает, к примеру, обнаружение рекордных магнитных характеристик в сплавах состава Nd-Fe-B, в основном используемых для получения постоянных магнитов [3]. Другим примером служит обнаружение гигантского магнитокалорического эффекта в соединении Gd(Si,Ge) [4]. Эмпирический подход основан на интуитивном предположении, что после объединения магнитных элементов в структуру магнетизм сохраняется. В самом деле, атомы переходных и редкоземельных элементов в свободном состоянии обладают парамагнитными свойствами, и можно ожидать, что содержащее их химическое соединение сохранит или даже усилит магнитные свойства за счет коллективных эффектов. Однако история изучения магнетизма опровергает предположение, что коллективный магнетизм (ферро-, антиферро- и др.) возможен только в соединениях, содержащих атомы переходных или редкоземельных элементов. Поскольку магнетизм обусловлен на микроскопическом уровне электронами, а электроны есть в любом веществе, априори нельзя, например, исключать проявление ферромагнетизма в соединениях, содержащих атомы, немагнитные в свободном состоянии, имея в виду отсутствие у атомов постоянного магнитного момента, так как, строго говоря, все атомы обладают магнитными свойствами в форме диамагнетизма, при котором магнитный момент индуцируется внешним магнитным полем. К немагнитным можно отнести, например, атомы легких элементов – углерода, водорода, азота и др. Нельзя исключать, что при объединении немагнитных элементов "сильный" магнетизм может появиться благодаря коллективным эффектам. Поиск ферромагнетизма в соединениях, содержащих только атомы немагнитных элементов, существенно активизировался в последние годы, что обусловлено усовершенствованием методов измерения магнитных свойств, в частности, появлением элементночувствительных разновидностей рентгеновской спектроскопии, а также использованием высокочувствительных приборов, таких как сверхпроводящий квантовый интерферометр (СКВИД). Это привело к значительному росту числа экспериментальных работ, в которых декларировалось подтверждение реальности этого явления, причем даже при комнатной и более высоких температурах. Для объяснения необычных результатов этих работ использовались как традиционные теоретические подходы, общепринятые при описании свойств магнитных материалов, так и новые нетривиальные теоретические модели. В итоге все это – экспериментальные свидетельства необычного ферромагнетизма и попытки их теоретического осмысления - может привести к существенному углублению понимания ферромагнетизма как физического явления в целом. Кроме того, эти работы могут привести к созданию новых практически полезных материалов, в частности, для использования в спинтронике.

Более 10 лет назад были опубликованы обзорная статья [5] и коллективная монография [6], посвященные изменениям, происходящим при переходе от компактных ("объемных") образцов традиционных магнитных материалов к наночастицам (НЧ) того же состава. В них было показано, что основные количественные характеристики ферромагнетизма (температура Кюри, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, величина магнитокристаллической анизотропии) для НЧ могут заметно изменяться по сравнению с объемным материалом. Это обусловлено многими причинами: размерными, поверхностными, морфологическими и др. В частности, в статье [7] проанализированы особенности магнетизма НЧ на основе кобальта в рамках популярной модели ядро-оболочка, активно применяемой для описания строения реальных НЧ. Предлагаемый обзор инициирован интересом авторов к проблеме изменения магнитных свойств вещества при переходе от макроскопического к наноразмерному состоянию, но уже не для традиционных ферромагнетиков, а для материалов, содержащих только немагнитные атомы.

РАЗДЕЛ 1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ПОИСКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФЕРРОМАГНЕТИЗМА НЕМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ферромагнитные соединения, не содержащие магнитных элементов, были обнаружены в середине прошлого века. Первым был интерметаллид $ZrZn_2 (T_C \approx 21 \text{ K}) [8]$, чуть позже ферромагнетизм обнаружили в сплаве $Sc_3In (T_C \approx 5.5 \text{ K}) [9]$. По своим магнитным свойствам эти соединения относят к классу так называемых "коллективизированных ферромагнетиков" (itinerant ferromagnets) [10]. Недавно был обнаружен "коллективизированный антиферромагнетик" ТіАи ($T_N \approx 36 \text{ K}$), также не содержащий магнитных элементов [11]. Еще один пример необычного антиферромагнетика — молекулярный твердый кислород ($T_N \approx 24 \text{ K}$)

[12]. Как известно [13], молекула O_2 парамагнитна, хотя содержит только *s*- и *p*-электроны, причем их число четное. Антиферромагнетизм проявляют щелочные гипероксиды KO_2 , RbO_2 и CsO_2 , также не содержащие 3*d*-металлы [14].

История поиска, обнаружения и исследования высокотемпературных (с критической температурой выше комнатной) сильных магнетиков без переходных и редкоземельных металлов включает в себя три перекрывающихся во времени и идейно связанных этапа, ни один из которых пока нельзя считать завершенным. Исторически первым был этап поиска органических магнетиков, сильные магнитные свойства которых обусловлены свободными стабильными органическими радикалами [15]. Во многих неметаллических материалах, как органических, так и неорганических, часто обнаруживается парамагнетизм стабильных свободных радикалов, некоторые из которых обусловлены молекулами с нечетным числом электронов, а другие возникают благодаря дефектам структуры (вакансиям, примесям, комплексам с переносом заряда и т.д.), приводящим к образованию ненасыщенных химических связей. В связи с этим возникает вопрос о возможности существования органических сильных магнетиков - соединений, содержащих только легкие атомы (углерод, кислород, азот, сера), но и проявляющих коллективные магнитные эффекты [16-21]. Органические сильные магнетики были действительно обнаружены [15], однако критические температуры для таких соединений невысоки (максимальная $T_{\rm C} \approx 36 \text{ K B } p \text{-NC} \cdot \text{C}_6\text{F}_4 \text{-CNSSN [22]}.$

Второй этап связан с "молекулярными" магнетиками. Пример кислорода показывает, что возможен молекулярный магнетизм – кооперативный магнетизм в соединениях, структурными единицами которых выступают молекулы, обладающие нескомпенсированным магнитным моментом. Наиболее изученные молекулы такого типа содержат от двух до нескольких десятков атомов переходных металлов, каждый из которых обладает локализованным магнитным моментом [23]. Взаимодействие между магнитными моментами описывается моделью косвенного обмена. поэтому такие молекулы часто называют обменно-связанными кластерами. Синтез новых молекулярных магнетиков в основном основан на подборе различных типов ионов металлов (в последнее время наиболее активно исследуются молекулярные магнетики с редкоземельными ионами) и лигандов, обеспечивающих косвенный магнитный обмен [24]. Температуру ферромагнитного упорядочения выше комнатной ($T_{\rm C} \approx 400$ K) удалось обнаружить пока только в соединении V(TCNE)_x · y(CH₂Cl₂) (x = 2; y == 1/2), которое устойчиво только до 350 K [25].

Существование высокотемпературных молекулярных сильных магнетиков, содержащих элементы только основных групп таблицы Менделеева (немагнитных), пока экспериментально не доказано. Исследования возможного высокотемпературного ферромагнетизма в полимерах фуллеренов окончательно этот вопрос не прояснили [26].

И наконец, третий этап, имеюший прямое отношение к теме настоящего обзора. В начале 2000-х годов теоретическое предсказание возможности высокотемпературного ферромагнетизма в допированных переходными металлами широкозонных полупроводниках – фактически диэлектриках (в основном оксидах [27]) дало толчок их активному исслелованию. Некоторые авторы даже сравнивают бум исследовательской активности с ситуацией, возникшей после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в 80-х годах прошлого века [28]. Довольно быстро выяснилось, что высокотемпературный ферромагнетизм в магниторазбавленных диэлектриках (diluted magnetic dielectrics, DMD) действительно возникает, однако при существенно меньших концентрациях магнитных ионов (ниже перколяционного предела), чем предсказывается теорией. Более того, ферромагнетизм может обнаруживаться даже в образцах без магнитных примесей. Для обозначения этого класса необычных магнитных явлений в 2005 г. был введен термин " d^0 магнетизм" [29], подчеркивающий отсутствие в новых материалах ионов переходных металлов.

За последние 10-15 лет накопился обширный экспериментальный материал, касающийся различных сторон d⁰-магнетизма [30-32]. Было замечено, что для реализации d^0 -магнетизма необходима существенная дефектность структуры, чаще встречающаяся в низкоразмерных системах (тонких пленках и наноструктурах) или в нестехиометрических объемных образцах [33, 34]. Постепенно начало формироваться мнение о критически важном значении дефектов структуры (различного типа) для получения ферромагнитных свойств в DMD и в системах, проявляющих d^0 магнетизм [33, 35]. Более того, возникла гипотеза, выраженная в заголовке статьи [32] и утверждаюшая, что дефектно-индуцированный магнетизм универсальное явление, присущее всем неорганическим наночастицам. Проведенный нами анализ современной научной литературы показал, что аномальный магнетизм, в частности высокотемпературный ферромагнетизм немагнитных материалов (ВФНМ), если и не универсальное (детальные механизмы его возникновения могут быть разными в различных материалах), но довольно распространенное явление, особенно среди наноматериалов. Объединяющим началом во всех случаях проявления ВФНМ может служить наличие в материалах дефектов различного вида. Термин "дефект" мы используем в широком смысле как отклонение от идеальной структуры (кристаллической, магнитной и т.п.), как это принято в современной физике и химии твердого тела.

РАЗДЕЛ 2. СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ДЕФЕКТАМИ И СВОЙСТВАМИ МАТЕРИАЛОВ

2.1. О типах дефектов и дефектных материалов

В последние 50-70 лет отношение к структурным дефектам материалов в теоретической физике и химии твердого тела, а также в прикладном материаловедении претерпело значительную эволюцию. Были обнаружены химические соединения и материалы, в которых физико-химические свойства определяются не столько химическим составом и кристаллической (пространственной атомной) структурой, сколько дефектами этого состава и структуры [36]. И, как следствие, стремление к устранению дефектов – задачи, часто трудновыполнимой или вообще не реализуемой – сменилось поиском возможностей контролировать дефекты и использовать их для получения нужных физико-химических свойств. Новый взгляд на роль дефектов получил заметную поддержку после двух исследовательских "бумов", связанных с открытием высокотемпературных сверхпроводников [37] и манганитов, проявляющих эффект колоссального магнитосопротивления [38, 39]. В этих соединениях пространственное распределение дефектов, возникающих в связи с химической нестехиометрией, имеет принципиальное значение для реализации уникальных свойств этих материалов. Идеальные бездефектные кристаллы и пленки, конечно, по-прежнему имеют большое значение для многих разделов электроники, однако современное материаловедение все чаще имеет дело с материалами с принципиально неустранимыми дефектами. Вполне закономерно, что разрабатываются методы направленного создания определенного типа дефектов, управления их структурой и свойствами [40]. Появился даже специальный термин – defect engineering [41]. Частое упоминание о дефектах как возможной причине (наряду с другими) неожиданного проявления ВФНМ заставляет по-новому взглянуть на их роль в формировании физических свойств немагнитных материалов и особенно на структурные особенности наноматериалов, где ВФНМ наблюдается чаще всего. В придачу к хорошо известным дефектам (точечным и протяженным), таким как вакансии (анионные и катионные). примеси (замещения или внедрения), оборванные связи, измененные параметры кристаллической решетки, поэлементное или структурное расслоение (нанокластеры), в качестве особого протяженного дефекта можно рассматривать поверхность наночастицы, поскольку именно на поверхности возникают условия, делающие возможным ВФНМ. В третьем разделе обзора мы обоснуем эту точку зрения, анализируя экспериментальные доказательства ВФНМ НЧ и наноструктур различных видов немагнитных материалов.

2.2. Поверхность наночастиц — особый тип дефектов в наноматериалах

Одной из наиболее известных моделей внутреннего строения наночастицы является мультислойная модель, частным случаем которой является простейшая модель ядро-оболочка, согласно которой частица содержит внутреннее ядро, окруженное поверхностным слоем [7]. Более сложными являются различные мультислойные модели, в которых ядро окружено двумя или более оболочками. Отдельные НЧ могут быть изолированы друг от друга в газовой или жидкой среде (коллоиды), в порошках, состоящих только из НЧ (в этом случае НЧ образуют пористые агрегаты), или в твердых композиционных материалах, где НЧ диспергированы в матрицах (неорганических или полимерных). Все методы получения НЧ можно отнести к одной из двух групп [42, 43]: диспергирование различными способами компактных материалов [44-46] или применение разнообразных химических реакций в растворах [47, 48]. В первом случае (стратегия top-down) при разрушении образца в ядре (но не в оболочке) образующихся НЧ в основном сохраняется кристаллическая структура исходного материала, во втором случае (стратегия bottom-up) состав и структура наночастицы поэтапно формируются из отдельных атомов или ионов [49, 50]. Второй метод синтеза НЧ можно назвать химическим; он универсален в том смысле, что наночастицы и их отдельные части (ядро, оболочки) можно конструировать из субатомных фрагментов [51] и, таким образом, в той или иной степени регулировать их структуру, в том числе управлять дефектностью. В настоящее время хорошо разработаны химические методы синтеза, позволяющие получать НЧ определенного размера, состава и строения с узким распределением по размеру, покрытых определенным типом лигандов [52, 53]. Используя эти методы, можно регулировать тип и степень дефектности, а следовательно, и магнетизм, если он обусловлен дефектами. Однако следует иметь в виду, что для создания наноматериалов требуется компактирование, и созданная при синтезе структура отдельных НЧ может искажаться: поверхностные оболочки частиц деформироваться, проникать друг в друга, ядра разрушаться и т.п.

Кроме того, важно понимать, что из-за высокой поверхностной энергии НЧ никогда не бывают "голыми". В реальной среде – газовой, жидкой или твердой – поверхность НЧ с характерными размерами 2–10 нм всегда покрыта слоем легких атомов из окружающей среды или специально введенными лигандами [54, 55]. Компоненты окружающей НЧ среды также часто служат потенциальными лигандами для ее поверхности. Взаимодействие с лигандами, как правило, позволяет частично или полностью заполнить вакантные координационные места (дефекты структуры) и делает НЧ существенно более термодинамически устойчивой. Забегая вперед, отметим, что лиганды могут заметно влиять и на проявления ВФНМ.

Итак, структура любой НЧ включает как минимум три части: 1 - ядро, по кристаллической структуре близкое к объемному материалу того же химического состава; 2 - первую оболочку (толщиной 1-2 нм), имеющую тот же химический состав, что и ядро частицы, но существенно искаженную кристаллическую структуру; 3 - лигандную оболочку, состоящую, как правило, из легких атомов (O, N, S и др.). Эти три составляющие НЧ могут обладать разными магнитными свойствами. С учетом такой сложности строения реальных НЧ не стоит удивляться, что приводимые ниже экспериментальные данные по ВФНМ в наноматериалах не всегда воспроизводимы у разных (и даже одних и тех же) авторов.

Таким образом, НЧ и наноматериалы на их основе представляют собой типичный пример существенно дефектных материалов, физические свойства которых определяются не только формальным химическим составом и типом кристаллической структуры, но и особенностями дефектов, расположенных преимущественно в поверхностном слое НЧ.

2.3. О влиянии дефектности на магнетизм наночастиц ферромагнитных материалов

Поучительно проследить влияние дефектов на магнитные свойства "магнитных наночастиц" (так принято называть НЧ ферромагнитных материалов [5]). Впервые магнитные НЧ были описаны в экспериментальных работах, посвященных коллоидным ферромагнитным частицам никеля, железа [56, 57], маггемита и магнетита [58], а также выпадению (precipitation) ферромагнитной фазы (кобальта, железа) в немагнитной фазе (меди, ртути) при изучении бинарных металлических сплавов [59, 60]. В настоящее время методы синтеза магнитных НЧ отличаются большим разнообразием [6, 61, 62].

Наиболее важные количественные магнитные характеристики ферромагнетиков — намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила и температура Кюри. Их можно назвать первичными, так как они могут быть получены прямым измерением в эксперименте [63]. Другие магнитные характеристики носят либо уточняющий характер, например коэффициенты температурной зависимости намагниченности и коэрцитивной силы, либо в силу своей микроскопической природы недоступны в прямых измерениях, но позволяют, будучи параметрами теоретических моделей, связать первичные магнитные характеристики с атомным строением магнетиков. К последним относятся, например, константы обменного взаимодействия и магнитно-кристаллической анизотропии [64].

Термин "дефект" обычно воспринимается как синоним слова "несовершенство" с негативным оттенком, как особенность материала или объекта, ухудшающая его свойства вследствие отклонения, как правило случайного, от "идеальной" структуры. Поэтому можно ожидать, что дефектность, присущая наноматериалам, будет уменьшать, например, намагниченность или коэрцитивную силу. Однако отклонения от идеальной структуры не обязательно случайны и не обязательно приводят к ухудшению физических параметров. Более того, они могут обусловить принципиально новые свойства, которыми идеальная структура не обладает [65].

Как уже говорилось выше, для НЧ (и других наноразмерных объектов) особую роль играет поверхность, которую можно рассматривать как частный случай дефекта. Роль поверхности НЧ существенна, так как доля атомов на поверхности НЧ может достигать десятков процентов от общего их числа в НЧ, причем эта доля растет по мере уменьшения размера частиц. Для примера на рис. 1 показаны модели оболочечного строения НЧ благородных металлов с гранецентрированной кристаллической структурой с относительно небольшим числом атомов [66] (~10-10²). При малом размере частиц их поверхность образована кристаллографическими гранями, размеры которых соответствуют минимуму поверхностной энергии. Из термодинамических соображений при увеличении общего числа атомов в НЧ форма ее поверхности должна стремиться к сферической как наиболее энергетически выгодной. Однако нужно учесть, что условия синтеза могут влиять на свободную энергию различных участков создаваемой поверхности НЧ, и поэтому ее форма может заметно отличаться от сферической. Варьируя поверхностно-активные молекулы в реакционной среде, можно синтезировать НЧ самой разнообразной формы – кубической, пирамидальной и т.п. [67].

В табл. 1 приведено полное число атомов в частице, состоящей из *n* слоев (n = 1-5), соответствующее число поверхностных атомов и диаметры наночастиц золота и палладия с ГЦК-структурой [66]. Видно, что уже при диаметре частицы ≈ 2.5 нм доля поверхностных атомов достигает $\approx 50\%$.

3 слоя

5 слоев

Рис. 1. Послойные (оболочечные) модели строения наночастиц (на примере золота и серебра с ГЦК-структурой) (адаптировано из [66]).

2 слоя

Структура поверхности любого тела неизбежно отличается от структуры этого тела внутри объема вдали от поверхности. Это относится, в частности, к изменению локального порядка: симметрии, координационного числа, расстояний и валентных углов, валентности. Эти и другие факторы, например влияние матрицы, в которой диспергированы наночастицы [68—74], могут привести к заметным отличиям магнитных свойств НЧ ферромагнитных материалов и их объемных аналогов [75].

Обобщая результаты многочисленных экспериментальных и теоретических работ, можно сказать, что изменение магнитных свойств НЧ традиционных ферромагнетиков по сравнению с объемными аналогами может проявиться следующим образом:

в уменьшении намагниченности насыщения (в пересчете на атом) [76–78];

в изменении симметрии [79], величины [80] и температурного поведения [81, 82] констант магнитной анизотропии;

в изменении температуры Кюри [83].

Кроме того, у НЧ антиферромагнитных (в объемном состоянии) материалов возможно появление существенного суммарного магнитного момента, как предполагается, из-за неполной компенсации подрешеток с взаимно противоположными намагниченностями [84].

Часто наблюдаемое в эксперименте уменьшение намагниченности (на атом) магнитных НЧ обусловлено в основном химическими (окисление, хемосорбция) и магнитными дефектами поверхностного слоя [76], а также структурными дефектами внутри частицы, обычно представляемыми гипотетически, но недавно экспериментально обнаруженными в [78]. На рис. 2 видны нарушения трансляционной симметрии и образование доменов, на границе которых такие нарушения происходят. Намагниченность дефектных НЧ магнетита (рис. 2) примерно в два раза меньше намагниченности таких же по размеру бездефектных НЧ [78].

Состояние поверхности оказывает существенное влияние также на симметрию и величину магнитной анизотропии магнитных НЧ. Это влияние возрастает при уменьшении размера частиц [85, 86], что подтверждается результатами различных методов теоретического компьютерного анализа [82, 87–90]. Важно, что для НЧ идеальной сферической формы вклад поверхности в магнитную анизотропию равен нулю (из соображений симметрии [80]). Поэтому "дефектность" как отклонение от идеальной структуры имеет принципиальное значение при объяснении магнитной анизотропии НЧ ферромагнитных материалов.

Еще большее значение приобретает фактор "дефектности" при изучении явления ВФНМ. Анализ литературы показывает, что ВФНМ может зависеть от многих факторов, совокупное влияние которых часто бывает сложным или даже взаимоисключающим. Задача разбора всех многочисленных публикаций на эту тему не ставилась авторами обзора. В частности, мы исключи-

Количество слоев	Число атомов	Доля поверхностных	Диаметр, нм		
в частице	в частице	атомов, %	Pd	Au	
1	13	92	0.72	0.75	
2	55	76	1.16	1.21	
3	147	63	1.61	1.68	
4	309	52	2.06	2.15	
5	561	45	2.52	2.63	

Таблица 1. Оболочечная (послойная) модель наночастицы на примере Рd и Au (адаптировано из [66])

1 слой

4 слоя

ли из рассмотрения ВФНМ в биологических материалах, так как эта тема требует отдельного подробного рассмотрения. В следующем разделе приведены наиболее характерные и убедительные экспериментальные примеры проявления ВФНМ в НЧ и наноструктурах основных типов неорганических материалов.

РАЗДЕЛ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВФНМ

3.1. ВФНМ в наночастицах полупроводников и диэлектриков

Широкозонные полупроводники правильнее называть диэлектриками [91, 92], но в дальнейшем мы будем использовать термин "полупроводники", как это принято в литературе [28]. Пик интереса к НЧ полупроводников пришелся на 1998-2003 гг., когда было экспериментально доказано, что у полупроводниковых НЧ размером 2-10 нм кардинально меняется электронное строение (зонная структура), что может привести к появлению уникальных физических свойств [93]. Но магнитные характеристики полупроводниковых НЧ в эти годы не исследовались, так как было известно, что объемные полупроводники диамагнитны, если в них отсутствуют парамагнитные дефекты, например, примеси парамагнитных ионов [94]. С конца прошлого века существовал термин "магнитные полупроводники", возникший благодаря попыткам придать полупроводникам A^{II}B^{VI} (CdTe, ZnSe, HgTe и др.) магнитные свойства, допируя их марганцем или железом, но получая при этом лишь парамагнетик, антиферромагнетик, спиновое стекло, но не ферромагнетик [95]. Более удачными оказались попытки получить ферромагнетик, допируя марганцем объемные полупроводники класса $A^{III}B^V$, например, GaAs:Mn с $T_C = 60$ K [96], или халькопириты $A^{III}B^{IV}C_2^V$, например, ZnGeAs₂:Mn, ZnSnAs₂:Mn, CdGeP₂:Mn. В последнем была достигнута [97] $T_{C} = 355$ К. Интерес исследователей вызвали и полупроводниковые оксиды, особенно ZnO. Хотя в монокристаллах [98] и эпитаксиальных пленках [99] (толщиной 1 мкм) ZnO, допированных 10 ат. % Со, ферромагнетизм не был обнаружен, новая теория дырочно-управляемого магнетизма [100] предсказывала ферромагнетизм при комнатной температуре в ZnO и GaN, допированных всего лишь 5% Mn. Интерес к проблеме подогревала идея использовать магнитные полупроводники в спинтронике [101]. В процессе поиска высокотемпературных ферромагнитных полупроводников были исследованы легированные 3*d*-переходными металлами тонкие пленки и НЧ ZnO [102], TiO₂ [103–105], In₂O₃ [106], CuO [107], SnO₂ [108] и других оксидов [109].



Рис. 2. Структурные дефекты в ядре наночастицы магнетита. Изображение получено методом STEM (сканирующая просвечивающая микроскопия с коррекцией аббераций) (адаптировано из [78]).

Для практического материаловедения характерно экспериментальное получение нового материала, как правило, неожиданное, и лишь впоследствии - теоретическое объяснение. Яркий пример такой последовательности – открытие высокотемпературных сверхпроводников и колоссального магнетосопротивления в манганитах. Необычной особенностью описываемых исследований полупроводниковых НЧ стала обратная последовательность: сначала теоретики предсказали высокотемпературный ферромагнетизм, а затем начался его интенсивный поиск [28]. Однако довольно скоро энтузиазм, подогреваемый теоретиками, несколько угас: сформировалось мнение [110, 111], что ферромагнетизм в полупроводниках, допированных 3*d*-металлами, обусловлен не собственными свойствами основного материала, а фазовым расслоением, создающим в образце либо области с повышенной концентрацией примеси (эти области получили особое название "condensed magnetic semiconductors"). либо даже примесные ферромагнитные фазы [112–117]. Поэтому проблема получения однородного ферромагнитного при комнатной температуре полупроводника, столь необходимого, например, для использования в спинтронике, по-прежнему актуальна.

Однако поиски таких материалов, хотя и не увенчались пока успехом, были, несомненно, полезны. Во-первых, в процессе попыток объяснения необычных магнитных свойств полупроводников, допированных ионами 3*d*-металлов, обогатилась общая теория ферромагнитных взаимодействий [30]. Во-вторых, стала понятна тесная взаимосвязь между ферромагнетизмом допированных полупроводников и особенностями их дефектов [118]. В-третьих, неожиданно оказалось, что дефекты могут вызывать ферромагнитные проявления даже в системах, не содержащих ионы магнитных элементов. Этот эффект называется в литературе по-разному: "*d*₀ ферромагнетизм" [29], дефектообусловленный ферромагнетизм [119–121], "s-electron ferromagnetism" [122] или "s-p magnetism" [123]. В нашем обзоре мы назвали его ВФНМ. Поскольку объяснение этого феномена в рамках ранее использованных теоретических моделей затруднительно, естественно было вначале объяснять его присутствием трудноудаляемых, ничтожно малых ферромагнитных примесей. Показательны названия некоторых статей: "Oxide Dilute Magnetic Semiconductors – Fact or Fiction?" [33]; "Is it really intrinsic ferromagnetism?" [124]; "The strange magnetism of oxides and carbons" [125]. Такое объяснение получило поддержку благодаря работам, в которых тщательная постановка эксперимента позволила либо уменьшить, либо вовсе устранить и так довольно слабый магнитный сигнал в некоторых из проявивших эффект ВФНМ материалов [126]. Одновременно появились скрупулезные методические исследования с целью поиска возможных источников ферромагнитного загрязнения для используемых методик синтеза (для пленок – выбора подложки), артефактов при измерении магнитных свойств, в частности, в ставшей стандартной процедуре измерения магнитного момента с помощью СКВИДа [127]. Выяснилось, что, действительно, для слабых магнитных сигналов множество деталей (форма и положение образца в измерительной катушке, остаточные магнитные поля и ферромагнитные загрязнения) могут привести к паразитному магнитному сигналу [128-131]. Однако объяснение эффекта ВФНМ примесями ферромагнитных включений и приборными артефактами для всех экспериментов, представленных в литературе, нельзя принять как единственно возможное.

Во-первых, предосторожности, использованные исследователями в отдельных тщательно поставленных экспериментах (например, [132–134], не оставляют места сомнениям, что наблюдаемый эффект ВФНМ не является артефактом. Вовторых, характеристики (анизотропия, температурная зависимость и др.) наблюдаемого магнитного отклика не типичны для известных ферромагнетиков в макроскопической или наноразмерной форме. В-третьих, есть примеры, когда применение методов, уменьшающих степень дефектности материала, приводит к исчезновению эффекта ВФНМ (например, [135]). И, наоборот, искусственное увеличение числа дефектов может приводить к усилению эффекта ВФНМ [136, 137]. Наконец, элементочувствительные магнитные методики, такие как рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм [138] (XMCD – X-ray Magnetic Circular Dichroism Technique), подтверждают, что ферромагнетизм обусловлен именно немагнитными ионами [139].

Показательна серия статей по исследованию ВФНМ коллоидных недопированных наночастиц ZnO, поверхность которых покрывали различными лигандами [134, 140-142]. Синтез НЧ ZnO проводили прямым химическим методом, описанным в [143]. Влияние лигандов на магнетизм для допированных наночастиц ZnO:Mn paнее было показано в [144]. Оказалось, что одни и те же НЧ ZnO:Мп с лигандами триоктилфосфина не демонстрировали ВФНМ, а с лигандами оксида триоктиламина проявляли при 300 К суперпарамагнитную кривую намагничивания с намагниченностью насыщения, равной 0.28 М.Б. на атом Mn²⁺. В первом случае атомы на поверхности наночастицы взаимодействовали с атомом кислорода, во втором - с атомом азота. Концентрация марганца в наночастицах, исследованных в [144], была очень небольшой (всего 0.2 ат. %). Следующим шагом стало исследование НЧ ZnO без добавления атомов 3*d*-металлов [134]. Поверхность HЧ ZnO диаметром ≈10 нм, синтезированных по методу [143], была покрыта лигандами одного из трех типов: триоктилфосфина (ТОРО), додециламина (AMINE) или додекантиола (THI-OL), которые связывались с поверхностью наночастиц атомами кислорода, азота или серы соответственно. Результаты измерения кривых намагничивания при комнатной температуре для этих трех типов НЧ показаны на рис. 3. Как видно из рис. 3, тиоловые лиганды обеспечили НЧ ZnO значительно бо́льшую намагниченность, чем лиганды двух других типов. Интересно, что температурная зависимость намагниченности исследованных НЧ ZnO слабо зависит от температуры (рис. 4). Такое поведение нехарактерно для обычных парамагнитных или суперпарамагнитных (как это следует из кривой насыщения на рис. 3) магнитных центров. Впоследствии эта особенность явления ВФНМ легла в основу модели гигантского орбитального магнетизма (см. раздел 4).

Авторы [134] отмечают, что исследование НЧ ZnO с различными лигандами методами структурного анализа (XRD, TEM, XRTEM) не выявило различий между ними. Тем не менее методы, чувствительные к электронной структуре (статическая магнитометрия, фотолюминесценция, XANES), выявили различия между НЧ с разными типами лигандов. Через три года авторы работы [134] опубликовали результаты повторного, более подробного и тщательного (в частности, была проведена специальная проверка воспроизводимости результатов) исследования [141] аналогич-



Рис. 3. Кривые намагничивания при комнатной температуре HЧ ZnO с лигандами одного из трех типов: TOPO – квадраты; AMINE – треугольники; THIOL – кружки (адаптировано из [134]).

ных образцов НЧ ZnO¹, которые в целом подтвердили результаты предыдущей работы. Применив элементно-чувствительный метод XMCD и XAS, авторы исследований [140, 141] сделали вывод, что вблизи поверхности наночастиц возникают границы, отделяющие ядро с кристаллической структурой вюрцита w-ZnO от поверхностного слоя с измененной кристаллической структурой ZnO и самого внешнего слоя, строение и свойства которого зависят от химической природы лигандов (рис. 5, 6). Магнитные свойства, как утверждают авторы [141], обусловлены электронами на гибридных орбиталях атомов цинка, кислорода, серы и не могут быть объяснены возможным присутствием примесных магнитных атомов. Обусловленность явления ВФНМ дефектами, расположенными преимушественно на поверхности наночастиц, экспериментально подтверждается многочисленными и достаточно разноплановыми исследованиями. Например, в работе [145] наночастицы ZnO с диаметрами от 80 до 200 нм подвергали отжигу на воздухе при температурах 100, 400, 700 и 1000°С и исследовали спектроскопией аннигиляции позитронов, позволяющей исследовать вакансионные дефекты [146]. С ростом температуры отжига число вакансий цинка в НЧ ZnO заметно уменьшалось, одновременно с этим уменьшался эффект ВФНМ: для образцов с температурой отжига свыше 400°С ферромагнитное поведение сменилось диамагнитным. В работе [147] исследовалось влияние отжига в газовой смеси аргона (95%) и водорода (5%) на магнетизм НЧ ZnO (~40 нм). Образцы, подвергнутые отжигу сначала в чистом кислороде, а затем в смеси Ar-H₂, проявляли ВФНМ. Однако при обратной после-



Рис. 4. Намагниченность в магнитном поле 500 Э для НЧ ZnO с лигандами одного из двух типов: AMINE – нижняя кривая, THIOL – верхняя кривая (адаптировано из [134]).

довательности отжига (сначала в смеси Ar-H₂, а затем в O₂) образцы становились диамагнитными. Возникновение эффекта ВФНМ в монокристаллах ZnO после воздействия на них плазмы водорода было обнаружено в [148]. В работе [149] НЧ ZnO (~12 нм) подвергали отжигу в аргоне, что увеличивало число вакансий кислорода, а также (по данным фотолюминесценции) смещало атомы Zn в междоузлия. Увеличение дефектов такого типа приводило к увеличению намагниченности насыщения.

Почти все эксперименты на наночастицах и тонких пленках НМ указывают на связь явления ВФНМ и дефектов на поверхности. Для полупроводниковых материалов лучше всего этот вопрос изучен для НЧ ZnO с применением различных экспериментальных методов [150] (XRD, TEM, XMCD, XAS и т.п.). Собственные дефекты ZnO включают точечные дефекты (вакансии кислорода V_O , вакансии цинка V_{Zn} , смещение атомов цинка в междоузлия Zn_i, замещение цинком позиции кислорода²), протяженные дефекты (дислокации, плоскости двойникования и др.). Роль различных дефектов в возникновении ВФНМ на поверхности ZnO до сих пор остается предметом дискуссий [151]. Эксперимент (метод ХМСD) указывает, что намагниченность при проявлении ВФНМ обусловлена 2*р*-орбиталями кислорода и V_{Zn} , а не 3*d*-орбиталями Zn и V_O. Недавние теоретические расчеты из первых принципов с использованием метода псевдопотенциала [151] указывают на возможное участие в ВФНМ кластеров дефектов $V_{Zn}{-}VO,\,V_{Zn}{-}2V_O$ и $2V_{Zn}{-}V_O.$ Более по-

¹ Размеры частиц в [141] были несколько больше (≈15–20 нм), чем в работе [134].

² Смещение кислорода в междоузлия или замещение позиции цинка энергетически невыгодно и, по-видимому, крайне редко реализуется [150].



Рис. 5. Схема строения наночастицы оксида цинка, покрытой молекулами додекантиола. Большие кружки – атомы серы, средние – углерода, маленькие – водорода (адаптировано из [140]).

дробно про теоретические подходы к объяснению ВФНМ в полупроводниковых НЧ будет рассказано в разделе 4.

3.2. ВФНМ в наночастицах благородных металлов

Термин "благородные металлы" в научной литературе используется не всегда единообразно. Например, в [152] к ним относят золото и шесть элементов платиновой группы: рутений, осмий, родий, иридий, платину и палладий. Иногда вместо термина "благородный" используется "драгоценный" (precious), как в книге [153], где к уже названным элементам добавлено серебро. В книге [154] к золоту и платиновым элементам по свойству сопротивления к коррозии кроме серебра добавляется "полублагородная" медь. Есть и другие способы классификации металлов с использованием термина "благородный" (например, [155]). Мы будем относить к благородным металлам серебро, золото, медь и шесть элементов платиновой группы [156].

В работе [157] в НЧ палладия методом ЭПР были обнаружены необычные парамагнитные свойства. В том же году в работе [158] в НЧ палладия был экспериментально обнаружен ферромагнетизм. Однако повышенное внимание к теме ВФНМ в НЧ благородных металлов возникло после статьи [159], в которой были обнаружены аномальные магнитные свойства НЧ золота. Это можно объяснить тем, что аномальные магнит-



Рис. 6. Схема строения наночастицы оксида цинка, покрытой молекулами триоктинфосфина. Большие кружки – атомы кислорода, средние – углерода, маленькие – водорода (адаптировано из [140]).

ные свойства палладия, в том числе возможный ферромагнетизм в тонких пленках и кластерах, давно обсуждались теоретиками [160]. Появление ферромагнетизма в золоте, диамагнитном в объемном состоянии, стало неожиданностью. Согласно [159], температурная зависимость магнитной восприимчивости наночастиц Pd и Au диаметром от 2 до 4.5 нм в матрице PVP в интервале температур 1.8-300 К была парамагнитной, а именно - подчинялась закону Кюри ("восприимчивость обратно пропорциональна абсолютной температуре"), однако кривые намагничивания при 1.8 К оказались необычными. Аппроксимация кривой намагничивания суперпарамагнитной функцией Ланжевена дала значение магнитного момента >20 М.Б. на частицу для НЧ золота диаметром 2-3.5 нм и примерно в два раза меньше для НЧ палладия такого же размера. Для наночастиц золота диаметром ≈4 нм оценка магнитного момента на одну наночастицу дала [159] 100 М.Б. Возникновение такого гигантского момента у НЧ Аи невозможно объяснить традиционными подходами, например, моделью магнитного кластера с нечетным числом электронов.

Хотя некоторые экспериментальные результаты работы [159], по-видимому, нуждаются в перепроверке, она инициировала заметный рост числа публикаций, в которых изучался магнетизм НЧ золота и других благородных металлов. Оказалось, что такие НЧ могут демонстрировать ферромагнетизм даже при комнатной температуре



Рис. 7. Значения намагниченности насыщения $M_{\rm S}$, остаточной намагниченности $M_{\rm r}$, коэрцитивной силы $H_{\rm C}$ при T = 295 К для серии образцов наночастиц золота, покрытых додекантиоловыми лигандами [174]. Все эксперименты выполнены одной группой исследователей [178].

(см., например, [161–173]). Чтобы понять механизм этого необычного явления были проведены разноплановые теоретические и экспериментальные исследования. Последние показали, что даже приготовленные по одной и той же технологии наночастицы в магнитном отношении могут существенно различаться. На рис. 7 приведены [174] значения намагниченности насыщения $M_{\rm S}$, остаточной намагниченности насыщения $M_{\rm S}$, остаточной намагниченности $M_{\rm r}$, коэрцитивной силы $H_{\rm C}$ для серии образцов наночастиц золота, полученных одинаковыми или сходными методами [175–177] и покрытых додекантиоловыми лигандами. Все образцы были синтезированы и изучены одной группой исследователей [178].

Несмотря на значительный разброс величин магнитных параметров, из рис. 7 можно увидеть некоторые закономерности. Так, максимальные значения $M_{\rm S}$, $M_{\rm r}$, $H_{\rm C}$ наблюдались в работе [178] для НЧ с наименьшими диаметрами (<2 нм). Эта тенденция подтверждается и другими исследователями.

Влияние размера на намагниченность насыщения $M_{\rm S}$ и остаточную намагниченность $M_{\rm r}$ для НЧ золота с диаметром (*d*) в интервале 2.5–15 нм, полученных по методике [179, 180]³, подробно изучено в работе [169]. На рис. 8 показаны зависимости $M_{\rm S}(d)$ и $M_{\rm r}(d)$, полученные в [169]. Сравнение рис. 7 и 8 показывает, что, несмотря на различную химическую природу молекул, покрыва-



Рис. 8. Зависимость намагниченности насыщения $M_{\rm S}$ и остаточной намагниченности $M_{\rm r}$ (вставка) от среднего диаметра наночастицы золота при комнатной температуре. Намагниченность в единицах э.м.е./г (адаптировано из [169]).

ющих поверхность HЧ Au, изученных в работах [178] и [169], в обоих случаях наблюдается тенденция к уменьшению намагниченности наночастиц с увеличением их размера. Абсолютная величина намагниченности для HЧ золота, покрытых молекулами THPC, оказалась в 2 и более раз больше (для самых малых частиц), чем для HЧ с додекантиоловыми лигандами.

В работе [169] намагниченность наночастиц золота представлена также в виде зависимости от числа поверхностных атомов (рис. 9). Видно, что эта зависимость близка к линейной.

Данные, представленные на рис. 9, указывают, что в возникновении явления ВФНМ в НЧ золота значительную роль могут играть поверхностные атомы НЧ. Поэтому изучение влияния лигандов на аномальный магнетизм НЧ благородных металлов стало одной из основных целей многих работ на эту тему.

Наибольшее число исследований по изучению явления ВФНМ в НЧ благородных металлов было выполнено на коллоидных НЧ золота, синтезированных методом [175] (и его модификациями) в двухфазной системе с использованием тио-

ловых лигандов⁴, для которых характерна сильная ковалентная связь тиоловой группы с золотом [163–167, 181–183]. Однако, как показано в [181], намагниченность НЧ золота с тиоловыми лигандами не является рекордной. На рис. 10 показаны низкотемпературные (T = 1.8 K) кривые намагничивания НЧ золота с различным типом лигандов:

³ Восстановление Au(PPh₃)Cl при помощи tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium chloride (THPC) на границе жидкость-жидкость. В этом методе THPC служит одновременно сурфактантом (capping agent).

⁴ Часто используемые английские термины: "thiol-capped" или "thiol-derivatized" nanoparticles.



Рис. 9. Зависимость намагниченности насыщения $M_{\rm S}$ и остаточной намагниченности $M_{\rm r}$ (вставка) при комнатной температуре от доли поверхностных атомов наночастиц золота (адаптировано из [169]).

PVP – поливинилпирролидон (polyvinyl pyrolidone), PAN – полиакрилонитрил (polyacrylonitrile), РААНС – полиаллиламин гидрохлорид (polyallyl amine hydrochloride), DT – додекантиол (dodecanethiol). Из рис. 10 видно, что намагниченность НЧ с додекантиоловыми лигандами на порядок меньше намагниченности наночастиц других типов. Возможно, популярность у исследователей НЧ именно с додекантиоловыми лигандами объясняется тем, что они обладают достаточно малым разбросом по диаметру и возможностью изменять этот диаметр в достаточно широких пределах (1.5–10 нм) [181]. Типичные кривые намагничивания НЧ золота с додекантиоловыми лигандами при температурах 300 и 5 К показаны на рис. 11 [163, 184]. Видно, что температура заметно влияет на величину коэрцитивной силы и менее заметно на величину намагниченности насышения. Сравнение рис. 11а и 116 указывает на уменьшение намагниченности по мере роста диаметра наночастицы.

В работе [181] зависимость низкотемпературной намагниченности от диаметра для НЧ золота с додекантиоловыми лигандами показала максимум при диаметре ~3 нм (рис. 12). При комнатной температуре в намагниченности этих НЧ доминирует диамагнитный вклад (рис. 13). Интересно, что диамагнетизм НЧ оказывается больше (по абсолютной величине), чем диамагнетизм объемного золота, и то, что диамагнетизм усиливается при уменьшении размера НЧ. Усиление диамагнетизма в НЧ металлов по сравнению с объемными аналогами предсказано некоторыми теоретическими расчетами [185, 186]. Диамагнетизм при комнатной температуре наблюдался экспериментально также в [165, 184] для НЧ Аu 1.5–5 нм с мо-



Рис. 10. Зависимость намагниченности насыщения $M_{\rm S}$ при комнатной температуре от доли поверхностных атомов НЧ золота диаметром 2.5 нм с различными поверхностными лигандами [181].

лекулами тетраалкилааммония (tetraalkylammonium) в качестве сурфактанта, в [163] для НЧ Аи диаметром 12 нм с додекантиоловыми лигандами, в [187] для золотых наностержней длиной 31–73 нм с диаметром 7–31 нм. В работе [187] абсолютная величина диамагнитной восприимчивости превышала "объемное" значение на порядок. Таким образом, кроме аномального эффекта ВФНМ при комнатной температуре НЧ золота при некоторых условиях демонстрируют также аномальный диамагнетизм.

Интересное влияние лигандов на магнетизм НЧ золота обнаружено в работе [188], где для НЧ Аи, покрытых азобензол-тиолами, наблюдался переход от ферромагнетизма к диамагнетизму при изменении диаметра частиц от 1.7 до 5 нм. Кроме того, для ферромагнитных НЧ регистрировался фотомагнитный эффект: при попеременном освещении НЧ ультрафиолетовым и видимым светом магнитный момент НЧ, помещенных во внешнее магнитное поле 5 Т, изменялся при переключении света на ~30%. Авторы [188] объяснили магнитный фотоэффект фотоиндуцированными изменениями конфигурации лигандов (cis-trans) аналогично тому, как это наблюдалось в органических сверхтонких пленках на поверхности металлов [189].

Обнаруженные доказательства влияния лигандов и сурфактантов на аномальный магнетизм НЧ золота приводят к вопросу, как ведут себя наночастицы золота без покрытия сурфактантами. Ответ попытались дать авторы статьи [132]. Они исследовали НЧ золота, полученные методом [190] (осаждение селектированных по размеру кластеров золота размером 2.5 нм на полимерную

14



Рис. 11. Магнитный момент (в пересчете на массу металла) НЧ золота с додекантиоловыми лигандами в зависимости от магнитного поля при 5 и 300 К. а – диаметр НЧ ~2 нм (модифицировано из [184]); б – диаметр НЧ ~5 нм [163].

подложку). Преимуществом этого метода является низкая вероятность ферромагнитного загрязнения образцов в процессе их получения. В работе [132] нанокристаллические пленки с зернами округлой формы размером 10-30 нм получали на пластиковом держателе, непосредственно предназначенном для сверхчувствительных магнитных измерений⁵. На рис. 4–12 показаны температурные зависимости намагниченности насыщения M_S и остаточной намагниченности M_r HЧ золота размером 2.6 нм, осажденных на полимерную поверхность, и образовавших округлые кораллоподобные агрегаты с характерными размерами зерен 10-30 нм [132]. Более толстая нанокристаллическая пленка (нижние кривые на рис. 14) показала меньшие значения намагниченности,



Рис. 12. Зависимость намагниченности насыщения $M_{\rm S}$ от среднего диаметра наночастиц золота с додекантиоловыми лигандами при T = 1.8 K [181].

чем более тонкая (верхние кривые на рис. 15). Анализ полевой зависимости температурной точки "необратимости" на кривых ZFC-FC привел авторов [132] к предположению, что в изучаемых системах возникает коллективное магнитное состояние типа "спинового стекла". Напомним, что FC – field cooling и ZFC – zero field cooling – обозначения для двух типов условий процедуры измерения статической магнитной намагниченности: первое – охлаждение образца до минимальной (обычно гелиевой) температуры в ненулевом магнитном поле и последующее измерение намагниченности на отогреве, второе – то же самое, но с начальным охлаждением в нулевом магнитном поле. ZFC-FC процедуры дают, в частности, информацию о температуре блокировке суперпарамагнитных наночастиц [7], температуре "замерзания" для спиновых стекол [191].

Недостатком образцов, использованных в работе [132], была частичная агломерация кластеров на подложке, неизбежная при комнатной температуре. Возможно, этим обстоятельством и было вызвано спин-стекольное магнитное поведение образцов. В следующей работе [192] тем же методом, что и в [132], были получены НЧ золота на пластиковой подложке, но регуляция времени осаждения позволила получить как одиночные частицы (при малых временах), так и агломераты. В интервале температур 4-400 К отдельные НЧ демонстрировали суперпарамагнитное поведение (гистерезис отсутствовал) с магнитным моментом 0.06 М.Б. на атом золота, а образцы с агломерированными частицами (выше "порога протекания") демонстрировали ферромагнитное поведение (с ненулевой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью), однако с мень-

⁵ Приведем точное описание держателя из [132]: "Light weight homogeneous plastic straw provided by Quantum Design as a sample holder for ultrahigh-sensitivity measurements".



Рис. 13. Зависимость магнитной восприимчивости от среднего диаметра НЧ золота с додекантиоловыми лигандами при комнатной температуре [181].

шим значением магнитного момента на атом золота (≈0.02 М.Б.).

Работы [132] и [192], по-видимому, позволяют исключить с большой вероятностью проблему "паразитного ферромагнетизма" и утверждать, что аномальный магнетизм в НЧ золота (как ФМНМ, так и усиленный диамагнетизм) внутренне присущ этому типу материалов. Однако теоретическое объяснение этих аномалий попрежнему остается трудной задачей (см. раздел 4).

Обнаружение аномального магнетизма НЧ золота и всплеск активности его исследования мотивировали проверку существования ВФНМ в наночастицах других благородных металлов.

В работе [193] были исследованы НЧ серебра (порошкообразные образцы со средним диаметром d = 2.8, 4 и 5.7 нм, синтезированные по методу [194]), покрытые олеиновой кислотой, а также НЧ (порошкообразные образцы со средним диаметром 2-5 и 30 нм), покрытые дитиоловой оболочкой. Первый тип НЧ демонстрирует диамагнитное поведение, кроме HЧ с d > 4 нм, для которых диамагнетизм при T > 100 К сменяется парамагнетизмом при T = 5 K (авторы [193] объясняют это возможными примесями). Наночастицы с дитиоловой оболочкой проявляют ферромагнетизм при всех температурах (от 5 до 300 К) подобно золотым НЧ с тиоловыми лигандами. Существенной зависимости магнитных свойств от среднего диаметра НЧ авторы [193] не обнаружили, оценки среднего магнитного момента на атом серебра дали 0.008 М.Б., что сравнимо с аналогичными значениями для золотых НЧ.

Заметно меньшее значение эффективного магнитного момента на атом металла (≈10⁻⁴ М.Б.) было получено в работе [195], где исследовался



Рис. 14. Температурные зависимости намагниченности насыщения $M_{\rm S}$ (левая ось) и остаточной намагниченности $M_{\rm r}$ (правая ось) НЧ золота, осажденных на полимерную поверхность, с характерными размерами 10—30 нм. Характерная толщина нанопленки 175 нм (две нижние кривые) и 28 нм (две верхние кривые) (адаптировано из [132]).

магнетизм наночастиц платины, покрытых октантиолом (OT) с d = 2.2 нм, додекантиолом (DT) c d = 2 нм, октадекантиолом (ODT): серия образцов с d = 1.9, 5.6, 7.3 нм, азобензолтиолом (4-(4-phenylazo-phenoxy)-butane-1-thiol) (AZO) (образцы с d = 1.3 и 6.5 нм). В отличие от наночастиц золота [188], фотомагнитный эффект для наночастиц платины с AZO-лигандами не был выявлен. Наночастицы исследовали с помощью СКВИДа, спектрометрии ЭПР и ХМСД. Некоторые данные, полученные этими методами, приведены в табл. 2. Для серии образцов ОDT с различными размерами коэрцитивная сила. ширина спектра ЭПР и g-фактор уменьшаются при увеличении среднего диаметра НЧ. В серии НЧ с примерно одинаковым средним диаметром (≈2 нм), но с алкантиоловыми лигандами различной длины спонтанная намагниченность и коэрцитивная сила возрастают по мере увеличения длины молекулы лиганда. Доля орбитального магнетизма $m_{\rm I}$, определяемого в методе ХМСД, по отношению к спиновому *m*_s не превышает 12% (левый столбец табл. 2).

На рис. 15 показаны температурные зависимости спонтанной намагниченности и коэрцитивной силы для НЧ Рt с ОDT-лигандами (Pt1 в таблице с d = 1.9 нм). Спонтанная намагниченность в целом неплохо удовлетворяет закону Блоха для ферромагнетиков (рис. 15а), а уменьшение до нуля коэрцитивной силы при ≈ 100 К (рис. 156) свидетельствует, по мнению авторов [195], о перехо-



Рис. 15. Температурные зависимости: а – спонтанной намагниченности НЧ Pt с ODT лигандами (Pt1 в табл. 2), линия проведена в соответствии с законом Блоха: $M_{\rm S} = M_{\rm S}(0)~(1-{\rm BT}^{lpha})$, в данном случае $M_{\rm S}(0) \approx 2.9 \times 10^{-3}$ э.м.е./г, $\alpha \approx 2.0$, В $\approx 1.8 \times 10^{-6}$ К^{- α} (адаптировано из [195]); б – коэрцитивной силы НЧ Pt с ODT лигандами (Pt1 в табл. 2), пунктирная линия проведена для удобства восприятия (адаптировано из [195]).

де НЧ из блокированного в суперпарамагнитное состояние.

Кроме коллоидных НЧ Рt с тиоловыми лигандами явление ФМНМ наблюдалось для наночастиц платины в твердых матрицах: пористом оксиде алюминия [196], углеродной "нанопене"⁶ [197]. В работе НЧ Рt с $d \approx 3$ нм проявляли ферромагнитное поведение (в частности, ненулевой гистерезис) вплоть до 400 K, а в работе [197] намагниченность ($\approx 4 \times 10^{-4}$ М.Б. на атом металла) НЧ Рt с d = 2-5 нм почти не изменялась от 25 до 300 K.

Ферромагнетизм в НЧ палладия, как уже упоминалось, обнаружили авторы работы [158]. Наночастицы были получены испарением металла в атмосфере аргона, регулировка давления которого позволила получить образцы НЧ со средним диаметром от 5 до 15 нм. Максимальная восприимчивость была обнаружена у частиц меньшего размера (≈6 нм), при этом по величине она была много больше объемного значения. Кроме того, эти наночастицы проявляли суперпарамагнитные свойства, т.е. их кривые намагничивания были без гистерезиса. Через 6 лет те же авторы повторили свои эксперименты [198] с более высокой степенью чистоты. Для НЧ с d = 11.5 нм были измерены кривые гистерезиса, температурные зависимости намагниченности насыщения и коэрцитивной силы вплоть до 400 К. После воздействия на НЧ кислорода их намагниченность заметно (в несколько раз) уменьшилась. Авторы [198] предположили, что ферромагнитными являются только грани (100) нанокристаллитов, на что указывают теоретические расчеты [199]. С учетом этого предположения магнитный момент атомов Pt, обусловливающий ферромагнетизм, был оценен как 0.75 М.Б., что много больше соответствующих значений для НЧ других благородных металлов.

В других работах намагниченность НЧ Рd как в пересчете на массу, так и в пересчете на атом металла оказалась существенно меньше. В работе [200] коллоидные НЧ Рd с d = 4 нм показали $\approx 3.8 \times 10^{-3}$ М.Б. на атом и гистерезис намагниченности с коэрцитивной силой, линейно уменьшающейся от 140 Э при 5 К до 60 Э при 300 К. В работе [201] для коллоидных НЧ Рd с d = 2.4 нм, стабилизированных тетрабутиламониевой солью $(n-C_4H_9)_4N^+(CH_3CO_2^-)$, сообщается о намагниченности $\approx 10^{-3}$ М.Б. на атом, что примерно в три раза больше намагниченности объемного Pd. Но в отличие от последнего, НЧ Pd демонстрируют

Таблица 2. Коэрцитивная сила, ΔH , *g*-фактор и m_L/m_S приготовленных образцов (адаптировано из [195])

1	1 · · ·	· •	•	1/
Образец	<i>Н</i> _С , Э	Δ <i>H</i> , Э	<i>g</i> -фактор	$m_{\rm L}/m_{\rm S}$
OT-Pt	15	150	2.187	0.094
DT-Pt	220	400	2.187	0.096
ODT-Pt1	530	1800	2.239	0.120
ODT-Pt2	110	440	2.151	0.076
ODT-Pt3	50	~240	2.140	0.070

⁶ Английский термин — carbon nanofoam; иногда термин "foam" используется в другом смысле — как модель неравномерного распределения ферромагнитных областей в наноструктурах, проявляющих ВФНМ [117].

гистерезис намагниченности с коэрцитивной силой, линейно уменьшающейся от 100 Э при 5 К до нуля при 340 К. Позднее эта же группа ученых [202] исследовала НЧ Рd, покрытые тетралкиламмонием NR₄(C₄) и NR₄(C₁₂) (d = 2.1 и 2.4 нм) или DT лигандами (d = 1.2 и 2.3 нм), для которых также наблюдался магнитный гистерезис вплоть до комнатной температуры. Для наночастиц с d = 1.2 значение намагниченности равно $\approx 10^{-2}$ М.Б. на атом, для остальных – $\approx 10^{-3}$ М.Б. на атом. В работе [192] у НЧ Рd, полученных кластерным осаждением, с d = 2.3, 4.5, 6.6 и 9 нм намагниченность уменьшалась по мере роста среднего диаметра от $\approx 7 \times 10^{-3}$ М.Б. для d = 2.3 нм до $\approx 2.5 \times 10^{-3}$ М.Б. для d = 9 нм.

Работ по исследованию явления ВФНМ в НЧ других благородных металлов существенно меньше, чем для НЧ Pd, Pt, Au. В частности, в НЧ меди (≈10 нм) наблюдался магнитный отклик, который авторы работы [203] интерпретировали как наложение диамагнетизма и мягкого ферромагнетизма. Возможно, неоднородные по размеру и структуре НЧ меди демонстрировали различное магнитное поведение. Авторы [204] пришли к выводу, что ВФНМ в НЧ Си (≈4.5-9 нм) обусловлен нестехиометричным окислением (образованием неравновесных структур Cu_mO_n) на поверхности НЧ. Коллоидные НЧ родия (≈3 нм) и палладия (≈4 нм) изучались в [200]. Оба типа наночастиц показали схожее магнитное поведение и близкие значения намагниченности насыщения $(4.8 \times 10^{-3} \text{ и } 3.8 \times 10^{-3} \text{ М.Б. для Rh и Pd соответ-}$ ственно) и коэрцитивной силы (≈50 Э при 300 К).

Таким образом, как и для полупроводниковых НЧ, основной вывод, сделанный на основании экспериментальных исследований ВФНМ НЧ благородных металлов, — это явление обусловлено дефектами на поверхности наночастиц. Возможные теоретические подходы и модели будут обсуждаться в разделе 4.

3.3. ВФНМ в углеродных наноструктурах

Хотя многие углеродные наноструктуры формально нельзя назвать наночастицей, этот раздел по существу тесно примыкает к идейному стержню обзора – возможности возникновения ВФНМ благодаря дефектам структуры. Все модификации углерода, включая алмаз и графит, в объемном состоянии являются диамагнетиками [205]. По величине модуля восприимчивости высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), получаемый пиролитический осаждением углеродных материалов на нагретую подложку, в направлении, перпендикулярном кристаллическим плоскостям, уступает только висмуту. Это обусловлено тем, что графеновые слои в ВОПГ имеют высокую степень ориентации. В работах [26, 206-211] приводятся данные по ВФНМ в различных углеродных системах. Так, например, ферромагнетизм обнаружен в углеродной нанопене, полученной путем лазерной абляции графита или стеклоуглерода и обладающей необычно большой площадью поверхности (300-400 м²/г) и сверхнизкой плотностью (2-10 мг/см³) [212-214]. Особый интерес представляет возможность реализации ВФНМ в графене. Бездефектный графен диамагнитен [74, 208]. Результаты же исследования ВФНМ в реальном графене, обязательно содержащем дефекты, как и любой материал, часто противоречивы [209, 215]. Так, в работе [216] сообщается о ферромагнетизме графена при комнатной температуре, в [217] обнаружены признаки ферромагнетизма и антиферромагнетизма. В работе [218] сообщается, что графен проявляет диамагнетизм выше 50 К и слабый парамагнетизм ниже 50 К. Несомненно, магнитные свойства графена сильно зависят от способа синтеза, а значит, от степени дефектности получаемого материала. Кроме того, при анализе данных по магнитным свойствам графена необходимо знать, с какими атомами (или группами) взаимодействуют области с оборванными углеродными связями. В реальных условиях образцы графена взаимодействуют с компонентами окружающей среды (О2, H₂O и др.) с участием именно тех связей, которые могут отвечать за появление ВФНМ. Интересно. что концевые дефекты обеспечивают также высокую каталитическую активность сильно дефектного графена [210], т.е. каталитические и магнитные свойства, возможно, взаимосвязаны.

Согласно [210], экспериментально создать постоянные магнитные моменты в графене очень сложно. Подходы к этому можно условно разделить на три вида: вакансионный (например, создание магнитных моментов на площадках базисной плоскости посредством вакансии в результаионного облучения), краевой (например, те создание краевых магнитных моментов по дефектам типа ребер), *sp*³-подход (например, изменяя соотношение *sp²/sp³*- гибридизации в графеновой структуре или легирование другими элементами [211, 219]). Среди дефектов в графене, которые, в принципе, могут индуцировать магнетизм, выделяют ребра плоскостей (оборванные краевые состояния по типу "зигзаг" и "кресло") [220, 221]; топологические дефекты (например, дефекты Стоуна-Уэйлса – пяти- и семичленные углеродные кольца вместо шестичленных), адсорбированные атомы газов, молекул воды; примеси при химическом легировании [222]; вакансии/междоузельные атомы [223-225], протяженные дефекты [226]. В структуре графена выделяют два вида граничных "ребер": с зигзагообразными краями ("zig-zag") и по типу "кресло" ("armchair") (рис. 16). Теория [227] предсказывает спонтанную спиновую поляризацию в краевых атомах для ребер типа "zig-zag". Экспериментально это пока достоверно не подтверждено. Теоретические расчеты, подкрепленные измерениями на сканирующем туннельном микроскопе, предсказывают, что интересными магнитными свойствами может обладать топологически фрустрированный нанографен (рис. 16) [74]. Потенциальной причиной ВФНМ в графене могут быть дефекты Стоуна–Уэйлса. Образцы графена с такими дефектами изучались в работах [228–230]. Оказалось, что, если дефекты Стоуна–Уэйлса адсорбируют атомы H, явление ВФНМ исчезает.

Представляет интерес возможность реализации **В** Φ **НМ** в оксиде графена (**ГО**), который представляет собой окисленный графеновый слой и часто используется как прекурсор для получения графена химическим или термическим восстановлением. Такой графен обычно называют восстановленным оксидом графена (вГО). Образцы ГО не имеют фиксированного состава, так как в них варьируется количество кислородсодержащих функциональных групп и отношение *sp*²/*sp*³-гибридизованных атомов углерода. Неодинаков также состав кислородсоодержащих групп: карбонильные (С=О), карбоксильные (СООН), эпоксидные (С-О-С)], гидроксильные (ОН). Также в ГО обязательно присутствуют адсорбированные молекулы воды.

Появление в графеновой структуре функциональных групп меняет электронную зонную структуру, в частности, создает запрещенную зону. Кроме того, атом О гидроксильной группы, связанный только с одним атомом С в любой из графеновых подрешеток, может вызывать появление локализованного магнитного момента. Есть предположение, что кислородсодержащие функциональные группы несут основную ответственность за возникновение магнетизма в ГО [211, 219, 231-235]. Интересное исследование [236] фототермически восстановленного ГО показало, что ферромагнитное поведение ГО постепенно ослабевает в процессе фототермического восстановления до вГО, становясь парамагнитным. Возможно, после фотовосстановления ГО до вГО большая доля кислородсодержащих и/или гидроксильных групп уходит из чешуек ГО. Магнетизм ГО и полученного из него вГО изучался в [237]. Невосстановленный ГО демонстрировал парамагнетизм, а не ферромагнетизм, как в [236]. После химического восстановления боргидридом натрия число магнитных моментов заметно снизилось и стал преобладать диамагнетизм.

В ряде работ изучались магнитно-транспортные свойства графена или ГО в виде пленок. В работах [238, 239] максимальная величина магнетосопротивления (**MC**) в пленках нанокристаллического графена составила ~10% (при низких



Рис. 16. Примеры краевых дефектов структуры в графене ("zig-zag" и "armchair"). Показаны примеры "нанографена" и графеновых нанолент (nanoribbons) (адаптировано из [74]).

температурах). Авторы [240] исследовали магнетосопротивление и магнитно-транспортные свойства вГО при комнатной температуре. Максимальное значение МС достигло 160% при 1.2 Т. К сожалению, намагниченность образцов в [240] не изучалась.

Изучался магнетизм и в углеродных квантовых точках [241–250]. К квантовым точкам (**KT**) относят различные наноструктуры размером, не превышающим несколько нанометров: графеновые наноторы, нанохлопья [249, 251], наноконусы и др. Предполагается, что из-за развитости краевых участков, КТ могут иметь спин-поляризованные состояния на зигзагообразных сегментах. В работе [242] графеновые наноленты (рис. 16) были разрезаны с помощью ультразвуковой вибрации на квантовые листочки размером 2–5 нм. Полученные КТ проявляли ВФНМ и заметное магнетосопротивление. Треугольные зигзагообразные нанодиски, изученные в [243], также проявляли ВФНМ.

В работе [241] обнаружен ферромагнитный сигнал от КТ, полученных УФ-облучением вГО. Возможно, магнитные области, проявляющие ВФНМ, возникают на границах зерен в КТ [252], образующих двумерную плоскость дефектов [253]. В работе [254] КТ, полученные высокотемпературным отжигом ГО, со средним диаметром ~2 нм, вели себя парамагнитно (1.2 М.Б. на атом при 2 К). По мнению авторов [255], большинство исследованных КТ немагнитны, и лишь у некоторых возникает магнитный момент благодаря зигзагообразным ребрам, пассивированным гидроксильными группами. КТ оксида графена, исследованные в [255], также оказались парамагнитными.

В работе [256] сообщается о появлении ВФНМ в образцах ВОПГ после облучения протонами. Эффект ВФНМ в ВОПГ обусловлен, как полагают авторы, точечными дефектами на границах зерен.

В фуллеренах также наблюдали ВФНМ [26, 257–263]. Полимеризация под высоким давлением и при высокой температуре приводит к магнитоупорядоченному состоянию в фуллерене [258]. В работе [26] предложена модель ВФНМ, предполагающая, что часть молекул фуллерена разрушается и, таким образом, появляются неспаренные электроны на оборванных связях; форма молекул фуллерена изменяется из-за появления дефектов Стоуна–Уэльса [264, 265].

Тема "ферромагнитного углерода" получила неожиданное продолжение при обсуждении ферромагнетизма во фрагментах гигантского метеорита Canyon Diablo [222]. В статье [222] предложена модель, описывающая магнитные свойства графита с включениями магнетита. Графит и магнетит – полуметаллы, выравнивание химического потенциала для электронов с различной ориентацией спинов на границе раздела приводит к полной спиновой поляризации соседних атомов углерода. Если связанное со спином расщепление энергетических зон графита составляет несколько электронвольт, уровень Ферми смещается в область с более высокой плотностью состояний и усиливает спиновую поляризацию. Таким образом, включения магнетита окружены областью спиновой поляризации углерода. Идея индуцированного магнетизма в графите очень привлекательна как с теоретической, так и с практической точки зрения. Если модель верна, можно получить легкие, недорогие и биосовместимые магнитные материалы. вводя небольшое количество железа в углеродные структуры [26].

РАЗДЕЛ 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВФНМ

Экспериментальное обнаружение явления ВФНМ в НЧ и других наноструктурах сопровождалось попытками его теоретического осмысления (см. обзоры [28, 30, 125] и ссылки в них), в процессе которых возникли трудности, которые можно разделить на два типа. Первый тип обусловлен отсутствием или неопределенностью имеющихся экспериментальных данных, которые можно положить в основу (и критерий истинности) теоретических моделей. Ниже перечислены основные недостатки имеющихся экспериментальных данных.

1) Значительный разброс величин магнитных параметров для номинально одних и тех же материалов (одного химического состава, строения, морфологии и т.п.). Более того, за редким исключением [141], в описаниях экспериментов отсутствуют подробные данные о воспроизводимости результатов. 2) Поскольку регистрируемый магнитный отклик при ВФНМ очень мал, в каждом конкретном исследовании необходима (но не всегда проводится) тщательная проверка возможных источников артефактов (магнитная чистота исходных реактивов, подложек, держателей и т.п.).

3) Получаемые температурные зависимости магнитных характеристик, как правило, недостаточно подробны. Например, нет экспериментов, в которых наблюдался бы фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное (или диамагнитное) состояние, все имеющиеся оценки температур Кюри выполнены методом экстраполяции (см., например, кривую на рис. 11а.). Знание $T_{\rm C}$ помогло бы, в частности, исключить возможность "ферромагнитного загрязнения".

Второй тип трудностей обусловлен отсутствием в настоящее время полноценной универсальной теории магнитных явлений [266, 267]. Как известно [268], теория магнитных явлений в веществе обязана своими успехами квантовой механике (в классической физике, согласно теореме Бора-ван Левен [268], невозможно существование намагниченности и электрических токов в равновесной системе заряженных частиц) и развитию общей теории конденсированного состояния. Последнее исторически опиралось на два подхода: зонный и локализованный [269, 270]. Попытки совместить эти два подхода осуществлялись в рамках так называемой "modern theory of polarization" [271]. Раздвоение общей теории твердого тела отразилось и на теории магнетизма, в которой также параллельно развивались два направления: зонный магнетизм [272] и магнетизм локализованных моментов - подход, выводящий магнитные свойства материалов из особенностей межатомной химической связи [273]. Для металлов эти два направления объединяет на единых началах теория спиновых флуктуаций [274]. Ферромагнетизм чаще встречается в металлических соединениях, поэтому в теории магнетизма доминирует зонный подход. В то же время явление ВФНМ наблюдается как в металлах, так и в диэлектриках и полупроводниках, т.е. претендует на универсальность [32]. Поэтому в настоящее время нет единого объяснения явлению ВФНМ для всех материалов, где его наблюдали. Кроме того, в теории ферромагнетизма классических, давно изучаемых материалов также остаются до сих пор не решенные важные задачи. Ферромагнетизм как явление обязан своему существованию электронным корреляциям [64]. учет которых является трудной и важной задачей всей физики твердого тела последних лет [275]. Одночастичное приближение, до сих пор преобладающее в теоретических подходах, в том числе и при исследовании ферромагнетизма, перестает быть удовлетворительным. Отметим, что кроме недавно открытого ВФНМ, удовлетворительного теоретического описания ждут, например, высокотемпературная сверхпроводимость в купратах и колоссальное магнетосопротивление в манганитах, открытые существенно раньше.

Так как явление ВФНМ открыли почти одновременно с началом интенсивных исследований допированных 3d-металлами широкозонных диэлектриков, в которых также обнаружили необычное магнитное поведение, многие теоретические подходы для этих двух классов явлений оказались общими. Использовали как подход "локализованных состояний", так и зонный [28]. В первом случае для объяснения ферромагнетизма модель включает магнитные моменты, локализованные либо на атомах примеси, либо на дефектах, и механизм, обеспечивающий "магнитный обмен" между соседними моментами, т.е. особое устройство химической связи, обеспечивающее понижение энергии рассматриваемой системы (обычно группы атомов вблизи пары магнитных моментов) при условии, что соседние магнитные моменты сонаправлены. Далее с помощью какого-либо варианта модельного магнитного гамильтониана (Изинга, Гейзенберга, "ХҮ" и др. [268]) рассчитывается основное состояние в термодинамическом пределе. Во втором случае из первых принципов рассчитывается структура одноэлектронных уровней (с учетом спина): ферромагнетизм существует, если одна из спиновых поляризаций доминирует на уровне Ферми. Основной первопринципный метод – DFT (density functional theory) который, однако, использует и приближения: LSDA (local spin density approximation), GGA (general gradient approximation). Все эти подходы имеют свои ограничения и требуют критического отношения как к закладываемым модельным предположениям, так и к результатам [28].

Обобщение содержания двух основных теоретических моделей, выдвинутых при объяснении ВФНМ после его открытия, сделано в обзоре [30]. Первая гипотеза лежит в русле традиционных представлений о ферромагнетизме и включает следующие принципиальные положения: 1) ферромагнетизм обусловлен спинами электронов; 2) электроны сильно коррелированы и связаны обменными взаимодействиями; 3) обменные взаимодействия ближнего порядка расщепляют энергетическую зону (для зонных вариантов моделей), возникающую в результате появления дефектов; 4) дефекты находятся на поверхности наночастиц; 5) в точке фазового перехода (при температуре Кюри) возникает спонтанное нарушение симметрии. Первую модель можно назвать моделью дефектно-индуцированного зонного (или локализованного, если зонные расчеты не проводятся) магнетизма. Вторая модель, получившая название "гигантский орбитальный магнетизм" (giant orbital magnetism [30]) достаточно

революционна. Она предполагает: 1) магнетизм обусловлен орбитальными (а не спиновыми) моментами электронов; 2) орбитальный магнетизм индуцируется внешним магнитным полем, что предполагает отсутствие гистерезиса, остаточной намагниченности, коэрцитивной силы; 3) магнетизм не зависит от температуры; 4) есть корреляция моментов на мезоскопическом масштабе; 5) отсутствует точка Кюри и спонтанное нарушение симметрии; 6) магнетизм обусловлен дефектами; 7) дефекты находятся на поверхности наночастиц; 8) фундаментальная причина гигантского орбитального магнетизма – "нулевые флуктуаэлектромагнитного поля в вакууме" шии $(H\Phi \Im \Pi B)$ (zero-point fluctuations of the vacuum electromagnetic field [276]). Согласно второй модели, наблюдаемый ВФНМ следует относить не к ферромагнетизму, а к новому типу коллективных магнитных явлений, ранее не наблюдавшихся [276]. Теоретическое обоснование явления НФЭПВ дает квантовая теория поля, а экспериментально его реальное существование подтверждается, в частности, эффектом Казимира, сдвигом Лэмба и 1/f-шумом в джозефсоновских переходах [277, 278]. Возможное объяснение заключается в следующем: если электромагнитное поле квантуется, оно обладает свойствами квантового осциллятора, минимальная энергия которого ненулевая. Значит минимальная ("нулевая") энергия поля в вакууме тоже отлична от нуля. Поэтому между двумя нейтральными металлическими пластинами существует сила притяжения (эффект Казимира), так как при увеличении расстояния между ними изменяется полная "нулевая" энергия поля в пространстве между ними. Аналогично рассчитывается кулоновская сила взаимодействия между проводниками, только в последнем случае роль "нулевой" энергии выполняет классическая энергия электромагнитного поля.

На рис. 17 показана схема, демонстрирующая возможность понижения энергии основного состояния двухуровневой системы, моделирующей связанный атомный электрон, [276] в результате резонансного проявления НФЭПВ. Частота Ω характеризует взаимодействие электрона с нулевыми флуктуациями. Разность энергий между уровнями системы равна $\nabla \omega$ (рис. 17). Безразмерный параметр $G = \Omega/\omega \ll 1$, при этом $G \sim N$, где N – число электронов, участвующих в резонансе.

Расчеты показывают [276], что устойчивое состояние такой системы может представлять собой орбитальный ток, охватывающий замкнутый контур с характерным размером λ (рис. 18), где $\lambda = 2\pi c/\omega$, c – скорость света в вакууме. При этом резонирующие атомы должны находиться на некоторой поверхности (в трехмерном случае орбитальный ток не возникает) и их число должно быть намного меньше общего количества атомов в системе, т.е. такая модель реализуется при на-



Рис. 17. Схема влияния нулевых флуктуаций электромагнитного поля в вакууме на расщепление двухуровневой модели атомной системы (адаптировано из [276]).

личии не слишком большого числа дефектов на поверхности наночастицы (или группы частиц) или тонкой пленки. Нужно отметить, что в указанной модели отсутствует гистерезис, т.е. остаточная намагниченность и коэрцитивная сила равны нулю. Кроме того, намагниченность насыщения не зависит от температуры.

Модель гигантского орбитального магнетизма, по-видимому, лучше всего применима к наночастицам CeO₂, экспериментальные данные по которым и послужили основой для ее разработки [133]. Для наночастиц золота, для которых гипотеза орбитальных токов независимо была выдвинута в работах [178, 279], в эксперименте наблюдается гистерезис и изменение намагниченности с температурой. Поэтому, по-видимому, необходима модификация модели орбитального магнетизма, чтобы она объясняла более широкий класс материалов, в которых наблюдается явление ВФНМ.

Попытки теоретического объяснения ВФНМ в углеродных наноструктурах, за исключением графена, не выходят за рамки модели дефектноиндуцированного зонного или локализованного магнетизма, применяемого для большинства неорганических наночастиц [26]. Так, теоретическое исследование ВФНМ в графеновых "наноостровках" треугольной и гексагональной формы с зигзагообразными краями было проведено в модели среднего поля Хаббарда и с использованием методов DFT [246]. Показано, что электронные состояния с ненулевым спином S появляются в структурах, в которых число атомов N одной из подрешеток А и В графена больше, чем другой, например N_A > N_B в треугольных наноостровках. Треугольные наноостровки имеют конечный суммарный спин S для всех размеров, тогда как в шестиугольниках S = 0 (компенсированная структура $N_A = N_B$). Спонтанная намагниченность появляется размере островка выше критического значения ~1.5 нм.

На размерные особенности ВФНМ в графене обращено внимание в обзоре [215]. Во-первых, высокотемпературный ферромагнетизм наблюдается только для наноразмерных образцов. Вовторых, существует диапазон характерных размеров, которым должен удовлетворять такой образец: при выходе за этот диапазон как в меньшую, так и в большую сторону ВФНМ пропадает. Эта тенденция качественно укладывается в поведение, предсказываемое моделью гигантского орбитального момента [275].

Кроме двух вышеупомянутых подходов для объяснения явления ВФНМ может быть очень полезна теоретическая модель, предложенная задолго до экспериментального обнаружения ВФНМ. В ее развитие основной вклад внес Э.Л. Нагаев [280]. Если бы не безвременная кон-



Рис. 18. Упрощенная схема возникновения орбитального тока, текущего по границе одного из группы когерентных групп наночастиц (адаптировано из [133]).

чина Э.Л. Нагаева в 2001 г., он, несомненно, внес бы значительный вклад в развитие теории явления ВФНМ, поскольку фактически предсказал его [281]. Основываясь на сходстве электрических, оптических и магниторезистивных свойств аморфных германия и кремния (a-Si и a-Ge соответственно) и магнитных полупроводников, Э.Л. Нагаев предсказал в работе [281], что отдельные области a-Si и a-Ge должны обладать ферромагнитными свойствами. Эти области, согласно [281], должны находиться на поверхности наноразмерных пор, где атомные *s*- и *p*-связи разорваны (так называемые dangling bonds). Перекрытие волновых функций s- и p-электронов порождает обменное взаимодействие, и как результат – магнитное упорядочение. Поскольку в 1991 г. явление ВФНМ еще экспериментально не наблюдалось, Э.Л. Нагаев предположил, что в общем случае возникает состояние спинового стекла или антиферромагнетика. Однако это магнитное состояние может радикально измениться, если электрон из валентной зоны или зоны проводимости попадает на поверхностный уровень, возникший благодаря разорванной связи, т.е. дефекту. Как ранее показал Э.Л. Нагаев [282], захваченный дефектом электрон, во-первых, стабилизирует вблизи себя ферромагнитное состояние, а во-вторых, автолокализуется в этой полости. Таким образом, на поверхности около дефекта возникает ферромагнитная область, получившая название "феррон" [283]. Модель ферронов объясняет многие экспериментальные особенности явления ВФНМ в НЧ и наноструктурах: во-первых, возникновение ферромагнетизма благодаря дефектам; во-вторых, наблюдаемую взаимосвязь ферромагнетизма и поверхности (так как дефекты, порождающие ферромагнетизм, находятся на поверхности); втретьих, небольшую величину намагниченности основное магнитное состояние даже дефектов неферромагнитно, ферромагнетизм возникает при автолокализации электрона; в-четвертых, большой разброс измеряемых количественных магнитных параметров для формально одинаковых систем у разных авторов или в серии экспериментов у одних авторов (рис. 7); в-пятых, влияние лигандов, в зависимости от химической природы концевых групп, оказывающих различное воздействие на возможность автолокализации электронов вблизи поверхностных дефектов и образования ферроного состояния.

Нужно отметить, что исторически концепция ферронов возникла и оказалась плодотворной при изучении так называемых "магнитных" диэлектриков и полупроводников, неферромагнитных при комнатной температуре, но с четко определяемыми, в отличие от материалов, проявляющих ВФНМ, температурой Кюри и другими магнитными характеристиками [280, 284, 285]. Поэтому в основе ферронной модели лежит на-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021

дежный экспериментальный материал. В дальнейшем ферронная модель получила развитие и название "magnetoimpurity theory" при изучении явления колоссального магнитного сопротивления в манганитах [286]. Если принять во внимание современные тенденции в физике твердого тела, то можно сказать, что ферронная теория лежит в основе концепций наноразмерного "фазового расслоения", моделирующих свойства высокотемпературных сверхпроводников и манганитов [287-289]. В работе [281] Э.Л. Нагаев обобщил ферронную модель, распространив ее на немагнитные дефектные материалы, подобные a-Si и a-Ge. Подробно ферронная модель описана в книге [284], где доказана возможность такого взаимодействия межлу носителем тока и локализованными магнитными моментами (спинами), при котором энергия носителя зависит от магнитного порядка, причем энергия системы минимальна именно при ферромагнитном типе упорядочении. Важная роль поверхности для возникновения ферронного состояния обоснована в работе [282]. Оказывается, что на поверхности полупроводника в микрообласти измененной фазы (например, ферромагнитной) автолокализованное ферронное состояние возникает безактивационно, в то время как в объеме кристалла для возникновения феррона требуется энергия активации. Возвращаясь к ВФНМ, согласно ферронной модели, возникновение дефектных ферромагнитных областей, т.е. дефектно-индуцированного ферромагнетизма, должно происходить именно на поверхности немагнитных НЧ.

Резюмируя состояние проблемы теоретического описания ВФНМ, можно заключить, что, с одной стороны, ее удовлетворительное решение пока тормозится пестротой и незавершенностью экспериментальных исследований, а с другой – необычность обнаруживаемых магнитных свойств стимулирует теоретиков к критическому анализу существующих представлений о магнитных свойствах материалов, модельных подходов и вычислительных методик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре мы остановились на наиболее существенных аспектах, касающихся экспериментальных проявлений ВФНМ и их теоретического объяснения. Хотя основное внимание было уделено НЧ и наноматериалам немагнитных материалов, это явление, по-видимому, достаточно универсально, с ним можно столкнуться при исследовании гетероструктур [290] и даже в образцах макроскопического размера [215]. Во всех случаях для наблюдения ВФНМ необходимо наличие в образце поверхностных дефектов, исходно присутствующих или искусственно созданных. Поэтому в наноразмерных объектах (НЧ и наноматериалах на их основе, для которых роль поверхности по отношению к объему существенно больше, чем для макроскопических образцов) явление ВФНМ наблюдается особенно часто. Это происходит еще и потому, что поверхность НЧ содержит множество дефектов, что, по-видимому, является обязательным услови для реализации ВФНМ.

Обнаружение явления ВФНМ произошло в процессе поиска материалов, в которых электрические и магнитные свойства тесно взаимосвязаны. Такие материалы необходимы для спинтроники – современного раздела электроники, в котором используется не только электрический заряд носителей тока, но и их спин, т.е. магнитные свойства [291]. В теоретических моделях ВФНМ, в частности в ферронной теории Э.Л. Нагаева, электрические и магнитные свойства материала тесно взаимосвязаны. Поэтому не вызывает сомнения, что по мере дальнейшего изучения ВФНМ, оно, кроме несомненного фундаментально-научного интереса, найдет важное практическое применение [249]. Наиболее вероятное ближайшее практическое использование явление ВФНМ – это устройства на основе магнитосопротивления. Хотя в немагнитных материалах величина магнитосопротивления не слишком велика [286], целенаправленный контроль дефектной структуры [292] может исправить этот недостаток.

Настоящий обзор является более общим рассмотрением темы магнетизма углеродных структур, которая подробно рассмотрена в [293].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Обзор выполнен при поддержке гранта РФФИ 19-13-50548 "Экспансия"; гранта Президента РФ МК-893.2020.8; Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 2020-1902-01-288.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 19-13-50548.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Skomski R., Coey J.M.D.* Permanent magnetism. L.: Institute of Physics Publishing, 1999. 404 p.
- 2. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1984. 208 с.
- Herbst J.F., Lee R.W., Pinkerton F.E. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1986. V. 16. P. 457.
- 4. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4494.
- 5. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. V. 74. Р. 539.
- 6. *Gubin S.P.* Magnetic Nanoparticles. Wiley-VCH, Weinheim, 2009. 484 p.

- 7. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А.* // Неорган. материалы. 2002. V. 38. Р. 1287.
- Matthias B.T., Bozorth R.M. // Phys. Rev. 1958. V. 109. P. 604.
- 9. Matthias B.T., Clogston A.M., Williams H.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 7. P. 7.
- 10. Santiago J.M., Huang C.-L., Morosan E. // J. Phys.: Condens.Matter. V. 29. P. 373002.
- 11. Svanidze E., Wang J.K., Besara T. et al. // Nat. Com. 2015. V. 6. P. 7701.
- 12. *Селвуд П*. Магнетохимия. М.: Изд-во иностр. литер., 1958. 457 р.
- 13. Freiman Y.A., Jodl H.J. // Phys. Rep. 2004. V. 401. P. 1.
- Labhart M., Raoux D., Kanzig W., Bösch M.A. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 53.
- Blundell S.J., Pratt F.L. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. R771.
- 16. Bruce D.W., O'Hare D., Walton R.I. Molecular materials. Weinheim: Wiley, 2010. 376 p.
- 17. *Kahn O*. Molecular magnetism. N.Y.: VCH Publisher, 1993.
- Likhtenshtein G.I. Nitroxides. Brief History, Fundamentals, and Recent Developments. Springer Nature Switzerland AG, 2020. 316 p.
- 19. McConnel H.M. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 1910.
- Ovchinnikov A.A., Spector V.N. // Synth. Metals. 1988. V. 27. P. B615.
- 21. *Veciana J.* π-Electron Magnetism from Molecules to Magnetic Materials. Springer, 2001. 208 p.
- Banister A.J., Bricklebank N., Lavender I. et al. // Angen. Cliem. Int. Ed. Engl. 1996. V. 35. P. 3533.
- 23. Schnack J. // Contemp. Physics. 2019. V. 60. P. 127.
- 24. *Winpenny R*. Single-Molecule Magnets and Related Phenomena. Springer, Berlin Heidelberg, 2006. 262 p.
- Miller J.S., Epstein A.J. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 206. P. 651.
- 26. *Makarova T., Palacio F.* Carbon-Based Magnetism: An Overview of Metal Free Carbon-Based Compounds and Materials. Elsevier, 2006. 576 p.
- 27. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al. // Science. 2000. V. 287. P. 1019.
- 28. Zunger A., Lany S., Raebiger H. // Physics. 2010. V. 3. P. 53.
- 29. Coey J.M.D. // Solid State Sciences. 2005. V. 7. P. 660.
- 30. Coey J.M.D. // Nat. Mater. 2019. V. 18. P. 770.
- Droghetti A., Pemmaraju C.D., Sanvito S. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 140404R.
- 32. Sundaresan A., Rao C.N.R. // Nano Today. 2009. V. 4. P. 96.
- 33. *Coey J.M.D., Chambers S.A.* // MRS Bull. 2008. V. 33. P. 1053.
- 34. Ивановский А.Л. // Успехи физ. наук. 2007. V. 177. P. 1083.
- 35. Esquinazi P., Hergert W., Spemann D. et al. // IEEE Trans. Magn. V. 49. P. 4668.
- 36. *Tilley R.D.* Defects in solids. Wiley, Weinheim, 2008. 552 p.
- 37. Maier J., Pfundtner G. // Adv. Mater. 1991. V. 3. P. 292.
- 38. Malavasi L. // J. Mat. Chem. 2008. V. 18. P. 3295.

- 39. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. 2000. V. 26. Р. 231.
- 40. Li Z., Xiao C., Zhu H., Xie Y. // JACS. 2016. V. 138. P. 14810.
- Tuller H.L., Bishop S.R. // Ann. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 369.
- 42. *Dhand C., Dwivedi N., Loh X.J. et al.* // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 105003.
- Rane A.V., Kanny K., Abitha V.K., Thomas S. Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. P. 121.
- 44. Ullah M., Ali M., Hamid S.B. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2014. V. 37. P. 1.
- 45. Wallace R., Brown A.P., Brydson R. et al. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 6393.
- 46. *Yadav T.P., Yadav R.M., Singh D.P. //* Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 2. P. 22.
- 47. *Mascolo M.C., Pei Y., Ring T.A.* // Materials. 2013. V. 6. P. 5549.
- Urumese A., Jenjeti R.N., Sampath S., Jagirdar B.R. // J. Col. Int. Sci. 2016. V. 476. P. 177.
- 49. *Pacioni N.L., Borsarelli C.D., Rey V., Veglia A.V.* Silver Nanoparticle Applications. Springer International Publishing, 2015. P. 13.
- 50. *Hei H., He H., Wang R. et al.* // Soft Nanosci Lett. 2012. V. 2. P. 34.
- 51. Wu Z., Yang S., Wu W. // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 1237.
- 52. *Tsuji M., Gomi S., Maeda Y. et al.* // Langmuir. 2012. V. 28. P. 8845.
- Kedia A., Kumar P.S. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 23721.
- 54. *Kymakis E., Spyropoulos G.D., Fernandes R. et al.* // ACS Photonics. V. 2. P. 714.
- 55. Ansar S.M., Mohammed F.S., von White G. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6842.
- 56. Montgomery C.G. // Phys. Rev. 1932. V. 38. P. 1782.
- 57. Montgomery C.G. // Phys. Rev. 1932. V. 39. P. 163.
- 58. Elmore W.C. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 1092.
- 59. Bean C.P., Jacobs I.S. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. P. 1448.
- 60. Rodbell D.S. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 311.
- 61. Lisjak D., Mertelj A. // Prog. Mat. Sci. 2018. V. 95. P. 286.
- 62. Vollath D. Nanomaterials. Willey-VCH, 2013. 386 p.
- 63. *Coey J.M.D.* Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, 2009. 625 p.
- 64. *Skomski R*. Simple models of Magnetism. Oxford University Press, 2008. 336 p.
- 65. Gleiter H., Weissmuller J., Wollersheim O., Wurschum R. // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 737.
- Yamamoto Y., Hori H. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2006. V. 12. P. 23.
- 67. Ghosh S., Manna L. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 7804.
- van Leeuwen D.A., Ruitenbeck J.M., de Jongh et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 1432.
- 69. *Miller J.S., Drillon M.* Magnetism: molecules to materials. V. 1. Weinheim, Willey-VCH, 2001.

- Miller J.S., Drillon M. Magnetism: molecules to materials. V. 2. Weinheim, Willey-VCH, 2002.
- 71. *Miller J.S., Drillon M.* Magnetism: molecules to materials. V. 3. Weinheim, Willey-VCH, 2003.
- 72. *Miller J.S., Drillon M.* Magnetism: molecules to materials. V. 4. Weinheim, Willey-VCH, 2004.
- Miller J.S., Drillon M. Magnetism: molecules to materials. V. 5. Weinheim, Willey-VCH, 2005.
- 74. *Mishra S., Beyer D., Eimre K. et al.* // Nat. Nanotech. 220. V. 15. P. 22.
- 75. Surface Effects in Magnetic Nanoparticles (Ed. D. Fiorani). New York, Springer, 2005
- 76. Baazis W., Pichon B.P., Fleutot S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 3795.
- 77. Kemp S.J., Ferguson R.M., Khandhar A.P., Krishnan K.M. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 77452.
- Nedelkoski Z., Kepaptsoglou D., Lari L. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 45997.
- Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 024401.
- Bødker F., Mørup S., Linderoth S. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 282.
- Mryasov O.N., Nowak U., Guslienko K.Y., Chantrell R.W. // Europhys. Lett. 2005. V. 69. P. 805.
- Yanes R., Chubykalo-Fesenko O., Evans R.F.L., Chantrell R.W. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 474009.
- Evans R., Nowak U., Dorfbauer F. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 08G703.
- Zysler R.D., Winkler E., Vasquez Mansilla M., Fiorani D. // Physics B. 2006. V. 384. P. 277.
- Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 4676.
- Moreno R., Poyser S., Meilak D. et al. // Sci. Rep. 2020.
 V. 10. P. 2722.
- Evans R.F.L., Chantrell R.W., Chubykalo-Fesenko O. // MRS Bulletin. 2013. V. 38. P. 909.
- Wesselinowa J.M., Apostolova I. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 193915.
- Wesselinowa J.M., Apostolova I. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 406235.
- Wesselinowa J.M., Apostolova I. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 073910.
- 91. Kikoin K. // JMMM. 2009. V. 321. P. 702.
- 92. Kikoin K. // Low Temp. Phys. 2009. V. 35. P. 58.
- 93. Губин С.П., Катаева Н.А., Хомутов Г.Б. // Изв. АН. Сер. Хим. 2005. V. 4. Р. 811.
- 94. White R. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. P. 3426.
- 95. Furdyna K., Kossut J. Diluted Magnetic Semiconductors. Boston, Academic Press, 1988. 275 p.
- 96. Ohno H. // Science. 1998. V. 281. P. 951.
- Koroleva L.I., Pavlov V.Y., Zashchirinskii D.M. et al. // Phys. Solid State. 2007. V. 49. P. 2121.
- Kane M.H., Fenwick W.E., Strassburg M. et al. // Phys. Status Solidi B. 2007. V. 244. P. 1462.
- 99. Jedrecy N., von Bardeleben H.J., Zheng Y., Cantin J.-L. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 041308(R).
- 100. Dietl T., Ohno H., Matsakura F. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 195205.

- 101. Dietl T., Awschalom D.D., Kaminska M., Ohno H. Spintronics. Elsevier, 2008.
- 102. *Sharma P., Gupta A., Rao K.V. et al.* // Nat. Mat. 2003. V. 2. P. 673.
- 103. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al. // Science. 2001. V. 291. P. 854.
- 104. Hong N.H., Sakai J., Poirot N., Brizé V. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 132404.
- 105. Choudhury B., Choudhury A. // J. Appl. Phys. 2013.
 V. 114. P. 203906.
- 106. Hong N.H., Sakai J., Huong N.T. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 6897.
- 107. Punnoose A., Magnone H., Seehra M.S., Bonevich J. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 174420.
- 108. Sakthiraj K., Hema M., Balachandrakumar K. // Physica B. 2016. V. 487. P. 47.
- 109. Coey J.M.D. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2006. V. 10. P. 83.
- 110. *McCluskey M.D.* In Semiconductors and Semimetals. Defects in Semiconductors. Elsevier, 2015. P. 279.
- Bonnani A., Dietl T. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 528.
- Chambers S.A., Farrow R.B.C. // MRS Bulletin. 2003. V. 28. P. 729.
- 113. Chambers S.A., Droubay T., Wang C.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 1257.
- 114. *Kim Y.J., Thevuthasan S., Droubay T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 3531.
- McCluskey M.D., Jokela S.J. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 071101.
- 116. Osorio-Guillén J., Lany S., Barabash S.V., Zunger A. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 184421.
- 117. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205.
- Andriotis A.N., Menon M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. P. 135803.
- Esquinazi P.D., Hergert W., Stiller M. // Phys. Status Solidi B. 2020. V. 257. P. 1900623.
- 120. *Pemmaraju C.D., Sanvito S. //* Phys. Rev. Letters. 2005. V. 94. P. 217205.
- 121. Zippel J., Lorenz M., Setzer A. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 125209.
- 122. *Luo W., Pennycook S.J., Pantelides S.T.* // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 3134.
- 123. *Ayuela A., Crespo P., García M.A. et al.* // New J. Phys. 2012. V. 14. P. 013064.
- 124. Pulizzi F., Chambers S.A. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 956.
- 125. Stoneham M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 074211.
- 126. *Abraham D.W., Frank M.M., Guha S. //* Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 252502.
- 127. Sawicki M., Stefanowicz W., Ney A. // Semicond. Sci. Technol. 2011. V. 26. P. 064006.
- 128. *Pereira L.M.C.* // J.Phys.D: Appl.Phys. 2017. V. 50. P. 393002.
- 129. Pastor N.C., Romero P.G., Baker L.C.W. // J. Appl. Phys. 1991. V. 59. P. 6088.
- Stamenov P., Coey J.M.D. // Rev. Sci. Instr. 2006. V. 77. P. 015106.

- 131. Salzer R., Spemann D., Esquinazi P. // JMMM. 2007. V. 317. P. 53.
- 132. *Tuboltsev V., Savin A., Pirojenko A., Räisänen J. //* ACS Nano. 2013. V. 7. P. 6691.
- 133. Coey J.M.D., Ackland K., Venkatesan M., Sen S. // Nat. Phys. 2016. V. 12. P. 694.
- 134. Garciá M.A., Merino J.M., Pinel E.F. et al. // Nano-Letters 2007. V. 7. P. 1489.
- 135. Vachhani P.S., Rawal A.H., Bhatnagar A.K. et al. // Mat. Res. Expr. 2019. V. 6. P. 066103.
- 136. *Ying M., A.Saeedi A.M., Yuan M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 1138.
- 137. Zhang J., Yu L., Song Q., Du Y. // Ann. Phys. 2015. V. 358. P. 159.
- 138. Nakamura T., Suzuki M. // J. Phys. Soc. Jpn. 2013. V. 82. P. 021006.
- 139. Guglieri C., Céspedes E., Espinosa A. et al. // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 2094.
- 140. Guglieri C., Laguna-Marco M.A., García M.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 6608.
- 141. Chaboy J., Boada R., Piquer C. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 064411.
- 142. Hernando A., Crespo P., García M.A. et al. // Phys. Status Solidi B. 2011. V. 248. P. 2352.
- 143. Norberg N.S., Kittilstved K.R., Amonette J.E. et al. // JACS. 2004. V. 126. P. 9387.
- 144. *Kittilstved K.R., Gamelin D.R.* // JACS. 2005. V. 127. P. 5292.
- 145. Wang D., Chen Z.Q., Wang D.D. et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 023524.
- 146. *Mogensen O.E.* Positron Annihilation in Chemistry. Springer-Verlag, 1995. 268 p.
- 147. Xue X., Liu L., Wang Z., Wu Y. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 033902.
- 148. *Khalid M., Esquinazi P., Spemann D. et al.* // New J. Phys. 2011. V. 13. P. 063017.
- 149. Rainey K., Chess J., Eixenberger J. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 17D727.
- Qi B., Ólafsson S., Gislason H.P. // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 45.
- Luo C.Q., Zhu S.C., Lam C.H., Ling F.C.C. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 076103.
- 152. *Beamish F.E.* The Analytical Chemistry of the Noble Metals. N.Y.: Pergamon Press, 1966. 609 p.
- 153. *Cotton S.A.* Chemistry of Precious Metals. Springer, 1997. 376 p.
- 154. *Гуляев А.П.* Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 р.
- 155. Johnson D.A. Metals and Chemical Change. RSC, Cambridge, 2002.
- 156. Seehra M., Bristow A.D. Noble and Precious Metals Properties, Nanoscale Effects and Applications. L.: IntechOpen, 2018. 432 p.
- 157. Teranishi T., Hori H., Miyake M. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 5774.
- Taniyama T., Ohta E., Sato T. // Europhys. Lett. 1997.
 V. 38. P. 195.
- Hori H., Teranishi T., Nakae Y. et al. // Phys. Lett. A. 1999. V. 263. P. 406.

- 160. Moruzzi V.L., Markus P.M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 471.
- 161. Crespo P., Litrán R., Rojas T.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 087204.
- 162. Crespo P., Garciá M.A., Fernández-Pinel E. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 177203.
- 163. Dutta P., Pal S., Seehra M.S. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 213102.
- 164. Donnio B., García-Vázquez P., Gallani J.-L. et al. // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 3534.
- Guerrero E., Muñoz-Márquez M.A., Garciá M.A. et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 175701.
- 166. Guerrero E., Muñoz-Márquez M.A., Fernández-Pinel E. et al. // J. Nanoparticles Res. 2008. V. 10. P. 179.
- 167. de la Venta J., Bouzas V., Pucci A. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2009. V. 9. P. 6434.
- 168. Donnio B., Derory A., Terazzi E. et al. // Soft Matter. 2010. V. 6. P. 965.
- 169. *Maitra U., Das B., Kumar N. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2011. V. 12. P. 2322.
- 170. Agrachev M., Antonello S., Dainese T. // ACS Omega. V. 2. P. 2607.
- 171. Bartolomé J., Bartolomé F., García L.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 111. P. 127202.
- 172. *McCoy R., Choi S., Collins G. et al.* // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 2610.
- 173. Window P.S., Ackerson C.J. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 3509.
- 174. Grèget R., Nealon G.L., Vileno B. et al. // Chem. Phys. Chem. 2012. V. 13. P. 3092. electronic supporting information
- 175. Brust M., Walker M., Bethell D. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. V. 7. P. 801.
- 176. *Li Y., Zaluzhna O., Xu B. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 2092.
- 177. Zheng N., Fan J., Stucky G.D. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 6550.
- 178. Grèget R., Nealon G.L., Vileno B. et al. // Chem. Phys. Chem. 2012. V. 13. P. 3092.
- 179. *Rao C.N.R., Kulkarni G.U. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 7391.
- 180. Rao C.N.R., Kalyanikutty K.P. // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 489.
- 181. Hori H., Yamamoto Y., Iwamoto T. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 16. P. 174411.
- 182. Goikolea E., Garitaonandia J.S., Insausti M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 5210.
- 183. Dehn M.H., Arseneau D.J., Buck Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. P. 053105.
- 184. Crespo P., Garciá M.A., Fernández-Pinel E. et al. // Acta Phys. Pol. 2008. V. 113. P. 515.
- 185. Murzaliev B., Titov M., Katsnelson M.I. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 075426.
- 186. Buzdin A.I., Dolgov O.V., Lozovik Yu.E. // Phys. Lett. 1984. V. 100A. P. 261.
- 187. van Rhee P.G., Zijlstra P., Verhagen T.G.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 127202.

- 188. Suda M., Kameyama N., Ikegami A. et al. // Polyhedron. 2008. V. 28. P. 1868.
- 189. Ishii H., Sugiyama K., Ito E., Seki K. // Adv. Mater. 1999. V. 11. P. 605.
- 190. *Palmer R.E., Pratontep S., Boyen H.-G.* // Nat. Mater. 2003. V. 2. P. 443.
- 191. *Mydosh J.A.* Spin glasses: an experimental introduction. London: Taylor and Francis, 1993. 256 p.
- 192. Venäläinen A., Jalkanen P., Tuboltsev V. et al. // JMMM. 2018. V. 454. P. 57.
- 193. Suber L., Fiorani D., Scavia G. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 1509.
- 194. Sun S., Zeng H., Robinson B.D. et al. // JACS. 2004. V. 126. P. 273.
- 195. Sakamoto Y., Oba Y., Maki H. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 104420.
- 196. Antipov S.D., Gorunov G.E., Perov N.S. et al. // Solid State Phenomena. 2012. V. 190. P. 443.
- 197. Garciá M.A., Ruiz-González M.R., de la Fluente G.F. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 889.
- 198. *Shinohara T., Sato T., Taniyama T. //* Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 197201.
- 199. Blügel S. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 2025.
- 200. Jeon Y.T., Lee G.H. // J. Appl. Phys. B. 2008. V. 103. P. 094313.
- 201. Sampedro B., Crespo P., Hernando A. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 237203.
- 202. Litrán R., Sampedro B., Rojas T.C. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 054404.
- 203. Raju Y., Krishnamurthi P., Paulose P.L. et al. // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 17963.
- 204. Marenco A.J., Pedersen D.B., Trudel S. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 7388.
- 205. Heremans J., Olk C.H., Morelli D.T. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 15122.
- 206. Makarova T.L. // Semiconductors. 2004. V. 38. P. 615.
- 207. *Little R., Roache J. //* Prog. Solid State Chem. 2008.
 V. 36. P. 223.
- 208. Yaziev O. // Rep. Prog. Phys. 2010. V. 73. P. 056601.
- 209. *Ray S.C.* Magnetism and spintronics in carbon and carbon nanostructured materials. Elsevier, 2020. 240 p.
- 210. *Tang N*. Spintronic 2D Materials: Fundamentals and Applications. Elsevier, 2005. P. 137.
- 211. Shukla V. // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. P. 962.
- 212. *Rode A.V., Gamaly E.G., Christy A.G. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 054407.
- 213. Arčon D., JagličičZ., Zorko A. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 014438.
- 214. *Li S., Ji G., Lü L.* // J. Nanosci and Nanotechnol. 2009. V. 9. P. 1133.
- 215. Шека Е.А., Попова Н.А., Попова В.А. // Успехи физ. наук. 2018. V. 188. Р. 720.
- 216. *Wang Y., Huang Y., Song Y. et al.* // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 220.
- 217. Matte H.S.S.R., Subrahmanyam K.S., Rao C.N.R. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 9982.
- 218. Sepioni M., Nair R.R., Rablen S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 207205.

- 219. Santos E., Ayuela A., Sánchez-Portal D. // New J. Phys. 2012. V. 14. P. 043022.
- 220. Lee H., Son Y.-W., Park N. et al. // Phys. Rev. B. V. 72. P. 174431.
- 221. Okada S., Oshiyama A. // Phys. Rev. B. 2001. V. 87. P. 146803.
- 222. Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B. et al. // Nature. 2002. V. 420. P. 156.
- 223. Carlsson J.M., Scheffler M. // Phys. Rev. B. 2006. V. 96. P. 046806.
- 224. Urita K., Suenaga K., Sugai T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 155502.
- 225. *Scopel W.L., Paz W.S., Freitas J.C.C. //* Solid State Commun. 2016. V. 250 P. 5.
- 226. *Harigaya K., Enoki T. //* Chem. Phys. Lett. 2002. V. 351. P. 128.
- 227. *Shimizu T., Nakamura J., Tada K. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 023104.
- 228. *Zhou Q., Fu Z., Wang C. et al.* // Physica E. 2015. V. 73. P. 257.
- 229. Xie K., Jia Q., Zhang X. et al. // Nanomaterials (Basel). 2018. V. 2. P. 552.
- 230. *Chen L., Ouyang Y., Wang Y. et al.* // Physica E. 2010. V. 43. P. 593.
- Boukhvalov D.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010.
 V. 12. P. 15367.
- 232. Boukhvalov D.W. // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 7150.
- 233. Wang M., Huang W., Chan-Park M.B., Li C.M. // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 105702.
- 234. *Tang T., Liu F., Liu Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 123104.
- 235. *Tang T., Tang N., Zheng Y. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 8448.
- 236. Wang Y.F., Singh S.B., Limaye M.V. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 15439.
- 237. Diamantopoulou A., Glenis S., Zolnierkiwicz G. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 043906.
- 238. *Ding D., Dai X., Wang C., Diao D. //* Carbon. 2020. V. 163. P. 19.
- 239. Muchharla B., Narayanan T.N., Balakrishnan K. et al. // 2D Materials. 2014. V. 1. P. 011008.
- 240. Haque A., Abdullah-Al-Mamun M., Taufique M.F.N. et al. // IEEE Trans. Magnets. 2018. V. 54. P. 1000209.
- 241. *Swain A.K., Li D., Bahadur D.* // Carbon. 2013. V. 57. P. 346.
- 242. Saha S.K., Baskey M., Majumdar D. // Adv. Matter. 2010. V. 22. P. 5531.
- 243. Ezawa M. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 245415.
- 244. Кожбахтеев Е.М., Скориков В.М., Миленов Т.И., Кузнецова С.А. // Журн. Неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1427.
- 245. Wang W.L., Yazyev O.V., Meng S., Kaxiras E. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 157201.
- 246. Fernándes-Rossier J., Palacios J.J. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 177204.
- 247. Espinoza-Ortega T., Luk'yanchuk I.A., Rubo Y.G. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 205434.

- 248. *Kabir M., Saha-Dasgupta T. //* Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 035403.
- 249. Hu J., Li W., Hou Y. // Trends in Chem. 2020. V. 2. P. 163.
- 250. Kunstmann J., Özdoğan C., Quandt A., Fehske H. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 045414.
- 251. Zhou Y., Wang Z., Yang P. et al. // Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 5531.
- 252. Červenka J., Katsnelson M.I., Flipse C.F.J. // Nat. Phys. 2009. V. 5. P. 8400.
- 253. *Enoki T., Kobayashi Y. //* J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 3999.
- 254. *Sun Y., Zheng Y., Pan H. et al.* // NPJ Quantum Mater. 2017. V. 2. P. 5.
- 255. Sun Y., Pan H., Zheng Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020.
 V. 501. P. 144234.
- 256. *Esquinazi P., Setzer A., Höhne R. et al.* // Phys. Rev. B. V. 66. P. 0244429.
- 257. *Murakami Y.* // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 1463.
- 258. Makarova T.L., Sundqvist B., Höhne R. et al. // Nature. 2001. V. 413. P. 718.
- 259. Makarova T.L. // Carbon. 2003. V. 41. P. 1573.
- 260. Sternfeld T., Hoffman R.E., Thilgen C. et al. // JACS. 2000. V. 122. P. 9038.
- Korshak Y.V., Medvedeva T.V., Ovchinnikov A.A., Spector V.N. // Nature. 1987. V. 326. P. 370.
- Kvyatkovskii O.E., Zakharova I.B. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. P. 574.
- 263. Owens F.J., Iqbal Z., Belova L., Rao K.V. // Phys. Rev. B. V. 69. P. 033403.
- 264. Andriotis A., Menon M., Sheetz R.M., Chernozatonskii L. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 026801.
- 265. *Kim Y.H., Choi J., Chang K.J., Tormánek D.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 125420.
- 266. *Donath M., Nolting W.* Local-Moment Ferromagnets: Unique Properties for Modern Applications. Springer, 2005. 332 p.
- 267. Dronskowski R., Landrum G.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 1560.
- 268. *Mattis D.C.* The theory of magnetism made simple: an introduction to physical concepts and to some useful mathematical methods. L.: World Scientific, 2006.
- 269. *Маделуне О.* Физика твердого тела. М.: Наука, 1980. 184 р.
- 270. *Маделуне О.* Физика твердого тела. Локализованные состояния. М.: Наука, 1985.
- 271. *Vanderbilt D.* Berry Phases in Electronic Structure. Theory Electric Polarization, Orbital Magnetization and Topological Insulators. Cambridge University Press, 2018.
- 272. *Кондорский Е.И*. Зонная теория магнетизма. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. 136 с.
- 273. *Гуденаф Д.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 325 с.
- 274. *Мория Т.* Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. М.: Мир, 1988. 287 с.

- Martin M.R. Electronic structure. Basic theory and practical methods. Cambridge University Press, 2004. 650 p.
- 276. Sen S., Gupta K.S., Coey J.M.D. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 155115.
- 277. Sen S., Gupta K.S. // Modern Phys. Lett. A. 2017.
 V. 32. P. 1750217.
- 278. *Kuhlmann M., Lyre H., Wayne A.* Ontological aspects of quantum field theory. World Scientific Publishing Company, 2002. 376 p.
- 279. Viloria M.G., Weick G., Wienmann D., Jalabert R.A. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 195417.
- 280. Нагаев Э.Л. Избр. тр. М.: Физматлит, 2004. 320 с.
- 281. Nagaev E.L. // Phys. Let. A. 1991. V. 155. P. 197.
- 282. *Нагаев Э.Л., Подельщиков А.И.* // Физика твердого тела. 1981. V. 23. P. 859.
- 283. Булаевский Л.Н., Нагаев Э.Л., Хомский Д.И. // ЖЭТФ. 1968. V. 54. Р. 1562.

- 284. *Нагаев Э.Л.* Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 431 с.
- 285. Борухович А.С., Трошин А.В. Полупроводник и ферромагнетик монооксид европия в спинтронике. СПб.: Лань, 2017.
- 286. Nagaev E.L. // Aust. J. Phys. 1999. V. 52. P. 305.
- 287. Sigmund E., Müller A. Phase separation in cuprate superconductors. Springer, 1994. P. 118.
- 288. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. 1995. V. 165. Р. 529.
- 289. *Dagotto E.* Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: the Physics of manganites and related compounds. Berlin: Springer, 2003. 459 p.
- 290. Dhingra M., Gupta R., Annapoorni S. // Cryst. Res. Technol. 2018. V. 53. P. 1700293.
- 291. Wolf S.A., Treger D. // IEEE Trans. Magnet. 2000. V. 36. P. 2748.
- 292. Ziese M. // Rep. Prog. Phys. 2002. V. 65. P. 143.
- 293. Губин С.П., Иони Ю.В. // РЭНСИТ. 2020. Т. 2. С. 353.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.1+546.46+546.62+546.28

МАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНСИЛОКСАНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ТЕРМОТРАНСФОРМАЦИЯ

© 2021 г. Г. И. Щербакова^{*a*, *}, А. С. Похоренко^{*a*}, П. А. Стороженко^{*a*}, А. И. Драчев^{*a*}, М. Г. Кузнецова^{*a*}, М. С. Варфоломеев^{*a*, *b*}, А. А. Ашмарин^{*c*}

^а Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, шоссе Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

^b Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),

Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125080 Россия

^сИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: galina7479@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г. После доработки 22.07.2020 г. Принята к публикации 03.08.2020 г.

Синтезированы магнийоксаналюмоксансилоксаны — предшественники высокочистой керамики кордиеритового состава. Изучены физико-химические свойства магнийоксаналюмоксансилоксанов и образцов керамики на их основе. Предложена расчетная модель группового и элементного состава олигомерной молекулы магнийоксаналюмоксансилоксана. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии выявлено, что пиролиз органомагнийоксаналюмоксансилоксанов при 1300°С приводит к образованию высокочистой мелкокристаллической многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, магния и кремния (кордиерит и сапфирин). Показано, что магнийоксаналюмоксансилоксаны являются предкерамическими предшественниками компонентов (матриц, волокон, порошков) и могут быть использованы для создания нового поколения керамокомпозитов кордиеритового состава.

Ключевые слова: органоалюмоксаны, магнийоксаналюмоксансилоксаны, керамообразующие и волокнообразующие олигомеры, керамика, кордиерит, сапфирин

DOI: 10.31857/S0044457X21010086

введение

Среди разнообразных керамических материалов особое место занимает трехкомпонентная керамика на основе оксидов магния, алюминия и кремния. Построена компьютерная модель фазовой диаграммы системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, дающая ее полное геометрическое описание. На основании этой модели проанализирован микроструктурный состав [1, 2], в частности шпинельномуллитный ($MgAl_2O_4 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.

Кордиерит обладает низким коэффициентом термического расширения, высокой термостойкостью, высоким удельным сопротивлением и малой диэлектрической постоянной [3–33]. В качестве основной кристаллической фазы он обеспечивает высокую проницаемость для радиоволн, стойкость к термоудару и высокую прочность [13–15].

Кроме того, кордиеритовая керамика применяется в качестве носителей катализаторов для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, в термо- и каталитических преобразователях, изоляционных материалах, в фильтрах для очистки воды [16—20]. При модифицировании поверхности кордиеритовой керамики мелкодисперсными системами можно получить мембранно-разделительные материалы [21, 22].

Традиционно кордиерит получают из оксидов магния, алюминия и кремния, это требует высоких температур синтеза (>1350°С) и узкого интервала спекания (15—30°С) [10]. Данная технология не позволяет получать плотную мелкокристаллическую керамику, поэтому используют дорогие высокодисперсные и ультрадисперсные порошки, что ограничивает широкое практическое применение получаемых материалов [6, 23–27].

Кроме того, керамику кордиеритового состава можно получать по золь-гель технологии, позволяющей проводить работы с неустойчивыми коллоидными системами [4, 10, 11, 28–33].

Наиболее перспективным подходом к созданию современных керамических материалов заданного состава является использование в каче-

Вещ	ество		С, мас. % (ТГА)			
	C H Al OH					
Исходный этил	ацетоацетат-	38.08	6.78	18.52	6.20	35.09
этоксигидроксиалюмоксан						
Вычисленные эмпирические формулы						
1	$C_{20}H_{40}O_{14}Al_4$	39.22	6.54	17.65	5.56	33.33
2	$C_{16}H_{32}O_{14}A1_4$	34.53	5.76	19.42	12.23	36.69
3	$C_{22}H_{45}O_{16}Al_5$	37.71	6.43	19.29	4.86	36.43

Таблица 1. Результаты элементного и термогравиметрического анализа этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана и эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов [39, 40]

стве исходных соединений предкерамических элементоорганических олигомеров. Получение керамики через такие олигомеры дает возможность управлять составом и строением керамических композиций на всех уровнях (микрокристаллическом, наноструктурном или аморфном), что невозможно осуществлять другими известными способами [34, 35].

Нами впервые синтезированы гидролитически устойчивые и растворимые в органических растворителях органомагнийоксаналюмоксансилоксановые олигомеры, термотрансформация которых приводит к образованию высокочистой мелкокристаллической многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, магния и кремния [36].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органомагнийоксаналюмоксансилоксановые олигомеры с мольным отношением Al : Mg \sim 2 и Al : Si \sim 0.8 синтезировали методом соконденсации хелатированных алкоксиалюмоксанов (табл. 1), ацетилацетоната магния и олигоэтоксисилоксанов в органических растворителях (спирт, толуол) по схеме:

1.
$$\begin{bmatrix} \operatorname{Al}(\operatorname{OR})_{s}(\operatorname{OR}^{*})_{x}(\operatorname{OH})_{p}O_{q} \end{bmatrix}_{m} + k(\operatorname{R}^{*}\operatorname{O})_{2}\operatorname{Mg} + \\ + \operatorname{RO}\left[-\operatorname{Si}(\operatorname{OR})_{2}\operatorname{O}-\right]_{n}\operatorname{R} \rightarrow \left[(\operatorname{R}^{*}\operatorname{O})\operatorname{MgO}\right]_{k} \times \\ \times \left[\operatorname{Al}(\operatorname{OR})_{l}(\operatorname{R}^{*}\operatorname{O})_{g}(\operatorname{OR}^{*})_{x}(\operatorname{OH})_{z}O_{y}\right]_{m} \times \\ \times \left[\operatorname{Si}(\operatorname{OR})_{2}\operatorname{O}\right]_{n} + (s-l)\operatorname{ROH}, \end{aligned}$$
(1)

где $k \sim 2$, m = 4-5; $n \sim 5-6$; s + x + 2q + p = 3; k/m + 1 + g + x + 2y + z = 3; $R = C_2H_5$; $R^* = C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**} = C(CH_3)=CHC(O)CH_3$.

Синтез осуществляли следующим образом. К раствору органоалюмоксана (этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана) [37] в органическом растворителе (этиловый спирт, толуол) порционно добавляли заданное количество Mg(acac)₂ в течение 1 ч при постоянном перемешивании и температуре 60-100°С. Далее реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании в течение 6 ч при 70-100°С. Затем в течение 1.5 ч при перемешивании и температуре 60-70°С дозировали олигоэтоксисилоксан, выдерживали 7 ч при 70-100°С, продолжая перемешивание. Далее при атмосферном давлении отгоняли растворитель и получали вязкую массу светло-желтого цвета, которую сушили в течение 3 ч при остаточном давлении (2-4 мм рт. ст.) и температуре до 150°С. В результате получили стеклообразный олигомер оранжевого цвета, пробы которого отобрали для физико-химических исследований методами ЯМР, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термогравиметрического (ТГА), рентгенофазового (РФА) и элементного анализа.

Содержание алюминия определяли трилонометрически, магния — спектрофотометрически на атомно-абсорбционном спектрофотометре Spectr AA 240 FS KBr, кремния — спектрофотометрически в виде кремниймолибденового комплекса при длине волны 400 нм, содержание углерода и водорода определяли гравиметрическим методом — сожжением навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000. Количество гидроксильных групп находили газометрическим методом.

ИК-спектры органомагнийоксаналюмоксансилоксанов регистрировали на приборе Nicolet iS50R в интервале 400–4000 см⁻¹ с помощью универсальной приставки однократного НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз).

Спектры ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ²⁷Al, ²⁹Si были измерены для растворов органомагнийоксаналюмоксансилоксанов в дейтерохлороформе (CDCl₃) на спектрометре ЯМР AVANCE-600 фирмы Bruker. Рабочая частота на протонах составляла 600.13 МГц, внешний эталон – $[Al(H_2O)_6]_3^+$, внутренний эталон – тетраметилсилан.

Термогравиметрический анализ органомагнийоксаналюмоксансилоксанов проводили на

ЩЕРБАКОВА и др.

Nº	Мольное от	гношение	Химичес	Химический состав органомагнийоксаналюмоксансилоксанов (найдено), мас. %					
	Al : Mg	Al : Si	С	Н	Al	Mg	Si	ОН	(11A)
1	~2	~0.8	38.0	6.2	8.16	3.63	10.58	1.54	43.90
2	~2	~0.8	36.2	5.2	7.39	3.30	9.58	1.15	40.69
3	~2	~0.8	40.4	5.5	5.82	2.55	7.55	1.67	34.57

Таблица 2. Результаты элементного и термогравиметрического анализа органомагнийоксаналюмоксансилоксановых олигомеров

Таблица 3. Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов органомагнийоксаналюмоксансилоксанов с Al : Mg \sim 2, Al : Si \sim 0.8

Формина	Химический состав (вычислено), мас. %						C Mac %
Формула	С	Н	Al	Mg	Si	OH	C, Mac. 70
$C_{44}H_{87}O_{30}Al_4Mg_2Si_5$	37.96	6.25	7.76	3.45	10.06	0.00	41.98
$C_{42}H_{83}O_{30}Al_4Mg_2Si_5$	36.98	6.09	7.92	3.52	10.27	1.25	42.85
$C_{47}H_{89}O_{31}Al_4Mg_2Si_5$	39.03	6.16	7.47	3.32	9.69	0.00	40.41
$C_{46}H_{93}O_{33}Al_4Mg_2Si_6$	36.87	6.21	7.21	3.21	11.22	1.14	43.02
$C_{51}H_{99}O_{34}Al_4Mg_2Si_6$	38.76	6.27	6.84	3.04	10.64	0.00	40.78
$C_{42}H_{82}O_{30}Al_5Mg_2Si_5\\$	36.29	5.90	9.72	3.46	10.08	0.00	45.72
$C_{56}H_{107}O_{38}Al_5Mg_2Si_6$	38.67	6.16	7.77	2.76	9.67	0.98	39.99
$C_{46}H_{92}O_{33}Al_5Mg_2Si_6$	36.24	6.04	8.86	3.15	11.03	0.00	45.63
$C_{53}H_{105}O_{37}Al_5Mg_2Si_6$	37.77	6.24	8.02	2.85	9.98	1.01	41.27

приборе TGA/SDTA 851 Mettler Toledo со скоростью нагрева 10 град/мин до 1100°С в атмосфере воздуха.

Пиролиз органомагнийоксаналюмоксансилоксанов осуществляли в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 при 1000 и 1300°С в атмосфере воздуха, были получены образцы керамики $xMgO \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2$.

Морфологию поверхности и элементный состав органомагнийоксаналюмоксансилоксанов и образцов керамики на их основе изучали с помощью сканирующих электронных микроскопов FEI Quanta 250 и Philips SEM505, последний оснащен энергодисперсионным детектором SA-PHIRE Si(Li) SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M.

РФА образцов керамики проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHI-MADZU XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{K\alpha cp} = (2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2})/3 = 1.54178$ Å. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD PDF-2 2003 г.

Характеристические температуры размягчения (t_1) , волокнообразования (t_2) , расплава или затвердевания (t_3) определяли по методу, разработанному в ГНИИХТЭОС [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были синтезированы предкерамические органомагнийоксаналюмоксансилоксановые олигомеры с мольным отношением Al : Mg \sim 2 и Al : Si \sim 0.8, пиролизом которых можно получать чистую микрокристаллическую керамику состава Mg₂Al₄Si₅O₁₈ (кордиерит).

Основные эмпирические формулы исходных органоалюмоксанов (этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов) представлены в табл. 1 [39, 40].

Первая стадия синтеза органомагнийоксаналюмоксансилоксановых олигомеров – соконденсация этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов с ацетилацетонатом магния с образованием органомагнийоксаналюмоксанов [39].

На второй стадии при соконденсации органомагнийоксаналюмоксанов и олигоэтоксисилоксанов образуются органомагнийоксаналюмоксансилоксаны, представляющие собой стеклообразные олигомеры желто-оранжевого цвета с заданным мольным отношением Al : Mg ~ 2 и Al : Si ~ 0.8 (табл. 2 и 3).

Рентгеноаморфность органомагнийоксаналюмоксансилоксанов не позволяет установить их строение, однако наличие приведенных структурных единиц в общей формуле подтверждается данными ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁷Al, ²⁹Si, ИК-спектроскопии, ТГА, СЭМ и элементного анализа.



Рис. 1. Спектры ЯМР ²⁷Аl растворов органомагнийоксаналюмоксансилоксанов в CDCl₃: а – концентрированных; б – разбавленных.



Рис. 2. Спектр ЯМР ²⁹Si органомагнийоксаналюмоксансилоксанов в CDCl₃.

В табл. 2 представлены экспериментальные значения, найденные с использованием элементного анализа и ТГА.

Вероятные эмпирические формулы, представленные в табл. 3, подтверждаются хорошим совпадением вычисленных значений по элементному составу для эмпирических формул и экспериментально найденных значений по данным элементного анализа (табл. 2).

В спектрах ЯМР ²⁷Аl концентрированных растворов олигомеров зарегистрированы три типа сигналов: 65.0–70.0 м.д. (четырехкоординационный), 30.0–33.0 (пятикоординационный), 1.0–6 м.д. (шестикоординационный) (рис. 1а).

В спектрах ЯМР²⁷Al разбавленных растворов наблюдается интенсивный сигнал при 65.0–70.0 м.д. (четырехкоординационный) и слабый сигнал в интервале 0.0–8.0 м.д. (шестикоординационный). Это, по-видимому, связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами (рис. 16).

Спектры ЯМР ²⁹Si содержат ряд сигналов, характерных для силикатного стекла в области от -82 до -98 м.д. Во всех спектрах можно выделить три группы сигналов: при -82...-87, -89...-93 и -96...-98 м.д., соответствующие группам (EtO)₃SiO, (EtO)₂SiO₂ и SiO₄ (рис. 2). В спектрах ЯМР ¹Н органомагнийоксаналюмоксансилоксанов наблюдаются сигналы метильных протонов EtO-групп (0.7...1.5 м.д.), метильных протонов ацетоксигрупп (1.5...2.4 м.д.), метиленовых протонов EtO-групп (3.5–4.5 м.д.), метиновых протонов (=CH)-групп (4.5–5.6 м.д.).

Спектры ЯМР ¹³С органомагнийоксаналюмоксансилоксанов содержат сигналы метильных углеродов алкоксигрупп (13–20 м.д.), метильных углеродов ацетоксигрупп (24–27 м.д.), метиленовых углеродов этоксигрупп (57–61 м.д.), метиновых углеродов (=CH) ацетилацетонатных групп (99–103 м.д.), карбоксильных (170–175 м.д.) и карбонильных (184–195 м.д.) углеродов.

ИК-спектры органомагнийоксаналюмоксансилоксанов, см⁻¹: 595 v(Mg–O–Al); 659, 688 v(Mg–O, Al–O, Si–O); 863 v(Al–O–Al); 940 v(Mg–O); 967 v(Al–O₄, Si–O); 1030, 1071, 1101, 1176 v(Mg–O–C, Al–O–C, Si–O–C); 787, 1268, 1291, 1303, 1398 δ {CH, C(CH₃)} и v(C–O); 1533 v(C=C); 1602 v(C=O) от [CH₃(O)CCH=C(CH₃)O]; 1635 v(C=O), связанные координационной связью с атомом Al; 2899, 2927, 2977 v(CH); 3415 см⁻¹ v(OH), интерпретация несколько затруднена изза схожести спектров исходных органоалюмоксанов, Mg(acac)₂ и олигоэтоксисилоксанов.



Рис. 3. Электронная микрофотография (а) и результаты рентгеновского элементного микроанализа (б) органомагнийоксаналюмоксансилоксанов.

Морфология поверхности и элементный состав органомагнийоксаналюмоксансилоксанов приведены на рис. 3. Олигомеры однородны, размер частиц 40–50 нм, а по химическому составу близки к заданному отношению Al : Mg \sim 2 и Al : Si \sim 0.8 (рис. 3).

Необходимо отметить, что органомагнийоксаналюмоксансилоксаны могут обладать волокнообразующими свойствами (характеристические температуры приведены в табл. 4). На рис. 4 представлены фото полимерных волокон, сформованных вручную. На рис. 5 представлена типичная термограмма для органомагнийоксаналюмоксансилоксанов. Кривая ТГА показывает, что олигомер стабилен

Таблица 4. Характеристические температуры* волокнообразующих органомагнийоксаналюмоксансилоксанов

№ олигомера из табл. 2	t_1 , °C	<i>t</i> ₂ , °C	<i>t</i> ₃ , °C
1	98	102-120	130
3	74	79–96	101

^{*} t_1 — температура размягчения, t_2 — температура волокнообразования, t_3 — температура плавления или затвердевания.



Рис. 4. Фото сформованных вручную полимерных волокон.



Рис. 5. Кривые ТГА и ДТА (олигомер № 2 в табл. 2).

при нагревании до ~200°С. Основная потеря массы происходит в интервале температур 200–500°С (остаток ~45 мас. %). Далее наблюдается удаление остаточных гидроксильных групп в виде паров H_2O , керамический остаток составляет ~40 мас. %, что соответствует теоретическим значениям (табл. 3).

Исследован процесс термотрансформации органомагнийоксаналюмоксансилоксанов в керамические фазы в атмосфере воздуха при температуре до 1300°С. С помощью РФА и СЭМ изучены образцы полученной керамики. Дифрактометрически показано, что формирование кристаллических фаз в процессе пиролиза органомагнийоксаналюмоксансилоксанов начинается при 1000°С с образования силлиманита (Al_2SiO_5), кроме того, присутствует гало аморфной фазы (рис. 6а). Пиролиз органомагнийоксаналюмоксансилоксанов при 1300°С приводит к образованию кордиерита ($Mg_2Al_4Si_5O_{18} \sim 72\%$) и сапфирина ($Mg_7Al_{18}Si_3O_{40} \sim 28\%$), наблюдаются следы Al_3Mg_2 (рис. 66).


Рис. 6. Дифрактограммы образца керамики при 1000 (а) и 1300°С (б).

Следовательно, процесс термотрансформации органомагнийоксаналюмоксансилоксанов в ат-

мосфере воздуха в интервале температур 20–1300°С можно представить схемой:

$$[Mg(OR^{**})O]_{k} \cdot [Al(OR)_{1}(OR^{**})_{g}(OR^{*})_{x}(OH)_{z}O_{y}]_{m} \cdot [Si(OR)_{2}O]_{n} \xrightarrow{100-150^{\circ}C} \rightarrow [Mg(OR^{**})O]_{k} \cdot [Al(OR^{**})_{g}(OR^{*})_{x}(OH)_{z+1}O_{y}]_{m} \cdot [Si(OR)_{2}O]_{n} \xrightarrow{600^{\circ}C} \xrightarrow{-(CO_{2},C_{2}H_{4},CH_{3}CCH)} [Mg(OH)_{t+s}O_{r}]_{k} \cdot [Al(OH)_{t+x+z}O_{y}]_{m} \cdot [Si(OH)_{2}O]_{n} \xrightarrow{900^{\circ}C} \xrightarrow{-H_{2}O} kMgO \cdot mAl_{2}O_{3} \cdot nSiO_{2} \xrightarrow{1000^{\circ}C} \rightarrow a(MgO \cdot Al_{2}O_{3} \cdot SiO) \cdot b(Al_{2}SiO_{5}) \xrightarrow{-1300^{\circ}C} x(Mg_{2}Al_{4}Si_{5}O_{18}) \cdot y(Mg_{7}Al_{18}Si_{3}O_{40}). canфирин (2) canфирин (2) candophild (2)$$



Рис. 7. Электронные микрофотографии и результаты рентгеновского элементного микроанализа образца керамики, полученного при 1300°С.

Необходимо отметить, что переход органиканеорганика представлен по аналогии с термотрансформацией органоиттрийоксаналюмоксансилоксанов [34, 41], которые имеют те же органические лиганды. Термотрансформация органоиттрийоксаналюмоксансилоксанов была детально изучена методом ДСК (от комнатной температуры до 1500°С в атмосфере воздуха) и синхронным термическим анализом с капиллярным квадрупольным масс-спектрометром [41].

Методом СЭМ показано, что образуется микропористая кордиеритовая керамика с размером пор 15—80 мкм (рис. 7), которая может быть использована и в качестве подложек для получения микрофильтрационных разделительных селективных мембран [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха растворимые в органических растворителях керамообразующие и волокнообразующие органомагнийоксаналюмоксансилоксаны. Предложена расчетная модель группового и элементного состава олигомерной молекулы органомагнийоксаналюмоксансилоксана, которая подтверждена данными ЯМР ¹H, ¹³C, ²⁷Al, ИКспектроскопии. СЭМ. ТГА и элементного анализа. Определены характеристические температуры волокнообразующих органомагнийоксаналюмоксансилоксанов. Представлена схема термотрансформации органомагнийоксаналюмоксансилоксанов в керамические фазы. Установлено, что пиролиз органомагнийоксаналюмоксансилоксанов при 1300°С приводит к образованию высокочистой мелкокристаллической многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, магния и кремния (кордиерит и сапфирин). Следовательно, такие олигомеры являются предкерамическими предшественниками компонентов (матриц, волокон, порошков) и могут быть использованы для создания нового поколения керамокомпозитов кордиеритового состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Луцык В.И., Зеленая А.Э. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 925. https://doi.org/10.1134/S0044457X18070140
- Луцык В.И., Зеленая А.Э. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1050. https://doi.org/10.1134/S0044457X18080135
- 3. *Miyake A.* // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 1. P. 121. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00016.x
- 4. *He Y., Guo J.M., Zhang G.W. et al.* // J. Ceram. Sci. Technol. 2015. V. 6. № 3. P. 201. https://doi.org/10.4416/JCST2015-00004
- Sembiring S., Simanjuntak W., Situmeang R. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 8431. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.062
- 6. Закалашный А.В., Сигаев В.Н., Савинков В.И., Алексеев Р.О. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 7. С. 41.
- Chowdhury A., Maitra S., Das H.S. et al. // InterCeram. 2007. V. 56. № 2. P. 98.
- Winter W., Berger A., Miille G., Pannhorst W. // J. Eur. Ceram. Soc. 1995. V. 15. № 1. P. 65. https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)91301-4
- 9. *Pošarac-Marković M.B., Veljović Đ.N., Devečerski A. et al.* // Mater. Tehnol. 2015. V. 49. № 3. P. 365. https://doi.org/10.17222/mit.2014.071
- Терещенко И.М., Попов Р.Ю., Кравчук А.П., Ивашкевич Л.С. // Стекло и керамика. 2009. № 4. С. 14. [Tereshchenko I.M., Popov R.Y., Kravchuk A.P., Ivashkevich L.S. // Glass and Ceramics. V. 66. № 3–4. P. 129.]
 - https://doi.org/10.1007/s10717-009-9147-1
- Nogami M., Ogawa S., Nagasaka K. // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. № 12. P. 4339. https://doi.org/10.1007/bf00544508
- Потешкина А.А., Уваренкова Ю.А., Иванова В.И., Иванов Д.М. // Вестник СПбГУ. 2015. Сер. 4. Т. 2 (60). № 3. С. 285.
- Kamiya T., Mizutani T. // Proceedings. 2018. V. 10742, Optical Manufacturing and Testing XII. P. 1074205. https://doi.org/10.1117/12.2320931
- Obradović, N., Filipović, S., Đorđević, N. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 12. P. 13909. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.201
- 15. Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М., Максимов В.Г. // Тр. ВИАМ. 2016. № 5. С. 36.
- Fuji M., Shiroki Y., Menchavez R.L. et al. // Powder Technol. 2007. V. 172. № 1. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.029
- 17. Подболотов К.Б., Дятлова Е.М., Волочко А.Т. // Новые огнеупоры. 2016. № 3. С. 139.
- Al-Harbi O.A., Hamzawy E.M.A. // Ceram. Int. 2014.
 V. 40. № 4. P. 5283. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.101

- Wu J., Lu C., Xu X. et al. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2018. V. 33. № 3. P. 598. https://doi.org/10.1007/s11595-018-1867-z
- 20. *Yamuna A.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. T. 24. № 1. P. 65. https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00269-3
- Shyam A., Lara-Curzio E., Pandey A. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 5. P. 1682. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05125.x
- Shi W., Liu B., Deng X. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 14. P. 3465. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.035
- 23. *Redaouia D., Sahnouneb F., Oualia A., Sahebd N.* // Acta Phys. Pol., A. 2018. V. 134 № 1. P. 71. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.71
- 24. *Banjuraizah J., Mohamad H., Ahmad Z.A.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 3. P. 687. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04144.x
- 25. Sanad M.M.S., Rashad M.M., Abdel-Aal E.A. et al. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 299. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.071
- 26. Андрианов Н.Т., Абдель-гавад С.Р., Зенкова Н.В. // Стекло и керамика. 2006. № 12. С. 19. [Andrianov N., Abdel'-Gavad S., Zenkova N. // Glass and Ceramics. 2006. V. 63. № 11. Р. 415.] https://doi.org/10.1007/s10717-006-0137-2
- Goren R., Gocmez H., Ozgur C. // Ceram. Int. 2006.
 V. 32. № 4. P. 407. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.016
- Ismail M.G.M.U., Tsunatori H., Nakai Z. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 3. P. 537. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06550.x
- Heinrich T., Tappert W., Lenhard W., Fricke J. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 1994. V. 2. № 1–3. P. 921. https://doi.org/10.1007/bf00486377
- Choo Y.P., Chow T.Y., Mohamad H. // AIP Conference Proceedings. 2008. V. 989. P. 161. https://doi.org/10.1063/1.2906055
- Xingrong W., Huihui W., Liaosha L. et al. // Trans. Indian Ceram. Soc. 2013. V. 72. № 3. P. 197. https://doi.org/10.1080/0371750X.2013.851622
- Eskandari M., Jahantigh F., Malekfar R. // J. Aust. Ceram. Soc. 2017. V. 54. № 2. P. 243. https://doi.org/10.1007/s41779-017-0147-2
- Tabit K., Waqif M., Saâdi L. // J. Aust. Ceram. Soc. 2019. V. 55. № 2. P. 469. https://doi.org/10.1007/s41779-018-0253-9
- 34. Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 5. С. 393 (430). [Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. et al. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 5. Р. 393 (429).] https://doi.org/10.1070/RCR4795
- 35. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L. et al. // NMPT-4. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 525. № 1. P. 012057. https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/0120573

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021

39

- 36. Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Кривцова Н.С. и др. Пат. РФ № 2726365 // Бюл. изобр. 2020. № 20.
- 37. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М. и др. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 3. С. 373. [Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Tsirlin A.M. et al. // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 3. Р. 320.] https://doi.org/10.1134/s002016850703020x
- Шербакова Г.И., Апухтина Т.Л., Кривцова Н.С. и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 253. https://doi.org/10.1134/S0020168515030140 [Shcherbakova G.I., Apukhtina T.L., Krivtsova N.S. et al. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 3. Р. 206.] https://doi.org/10.1134/S0020168515030140
- Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L. et al. // Polyhedron. 2017. V. 135. P. 144. https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.07.006
- Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 875. [Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Zhigalov D.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. Р. 875.] https://doi.org/10.1007/s11172-020-2844-1
- Шербакова Г.И., Стороженко П.А., Кутинова Н.Б. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 3. С. 331. https://doi.org/10.7868/S0002337X14030117 [Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Kutinova N.B. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 3. Р. 306.] https://doi.org/10.1134/S002016851403011X

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.776

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ α-МоО3

© 2021 г. З. А. Фаттахова^{*a*}, Э. Г. Вовкотруб^{*b*}, Г. С. Захарова^{*a*, *}

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия ^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

> **e-mail: volkov@ihim.uran.ru* Поступила в редакцию 07.07.2020 г. После доработки 20.08.2020 г. Принята к публикации 25.08.2020 г.

Гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора пероксомолибденовой и щавелевой кислот, взятых в молярном соотношении Mo : $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O = 1 : (0.25-1)$, синтезирован триоксид молибдена орторомбической сингонии α -MoO₃. Структурные особенности формирования α -MoO₃ изучены с помощью рентгенофазового анализа, KP-спектроскопии и пикнометрического метода определения плотности. Методами сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота определено влияние условий синтеза на морфологию и текстурные характеристики порошков триоксида молибдена. Установлено, что молярное соотношение компонентов реакционной массы является определяющим фактором процесса получения MoO₃. Из спектров оптического поглощения определена ширина запрещенной зоны синтезированных образцов.

Ключевые слова: триоксид молибдена, гидротермально-микроволновой синтез, пикнометрическая плотность, оптическая ширина запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0044457X21010025

введение

Триоксид молибдена является полупроводником *п*-типа с шириной запрещенной зоны 2.9-3.6 эВ, зависящей от размера частиц и упорядоченности кристаллической решетки [1]. МоО₃ находит применение в катализе [2], химических источниках тока [3], газосенсорных устройствах [4, 5], а также используется как электродно-активный материал для определения рН и концентрации ионов щелочных металлов в растворе [6]. Существует пять полиморфных модификаций МоО3: орторомбическая фаза α-МоО₃ (пр. гр. *Pbnm*), моноклинная фаза высокого давления MoO₃-II (P21/m), метастабильные гексагональная фаза h- MoO_3 (P63/m) и моноклинные фазы β -MoO₃ (P21/c), β'-MoO₃ (P21/n) [7]. Широкое применение орторомбической молификации триоксила молиблена обусловлено ее уникальной слоистой структурой и высокой термической стабильностью

Существует целый ряд методов получения α -MoO₃. Классическим методом синтеза является пиролиз молибденсодержащих соединений, выполняющих роль прекурсора. В качестве прекурсора могут быть использованы оксид диэтилдитиокарбамат молибдена Mo((C₂H₅)₂NCS₂)₂O₂ [8], тетратиомолибдат аммония (NH₄)₂MoS₄ [9], формиат молибдена HCOOMo₄O₁₂OH [10]. α -MoO₃

также может быть получен термической обработкой на воздухе диоксида молибдена [11, 12], $h-MoO_3$ [13], тетрагидрата парамолибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O [14]. Несмотря на простоту, метод термического разложения молибденсодержащих соединений имеет ограниченное применение, связанное со сложностью контролирования гранулометрического состава конечного продукта. Одним из наиболее универсальных методов синтеза нанокристаллического триоксида молибдена является гидротермальный метод (ГТ), который позволяет надежно управлять размером частиц и их морфологией [15]. В качестве источника молибдена может быть использован металлический молибден [16], ацетилацетонат молибдена $MoO_2(C_5H_7O_2)_2$ [17], молибдат натрия Na₂MoO₄ [18], молибдат аммония (NH₄)₂MoO₄ [19] и т.д. В зависимости от условий синтеза и типа используемого прекурсора частицы MoO_3 формируются в виде нанолент [20–23], наностержней [24–26], нанолистов и наноцветов [27]. Морфологию МоО3 также можно контролировать введением различных солей и добавок, таких как нитрат калия KNO₃, нитрат натрия NaNO₃, нитрат кальция $Ca(NO_3)_2$, нитрат лантана $La(NO_3)_3$ [28], хлорид хрома CrCl₃ · 6H₂O [29], поливинилпирролидон (C₆H₉NO)_n [30, 31], цетилтриметиламмония бромид [Me(CH₂)₁₅NMe₃]Br (ЦТАБ) [32]. В последнее время исследователи стали все чаще применять одну из модификаций ГТ-метода, в которой нагрев реакционной массы производится посредством микроволнового воздействия [33]. Большое развитие гидротермально-микроволновой синтез (ГТ-МВ) получил благодаря высокой скорости протекания реакции, равномерному нагреву всего объема реакционной среды, использованию перемешивания, обеспечивающего полную гомогенизацию реакционной массы [34]. ГТ-МВ обработка смеси (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, HNO₃ и ЦТАБ позволяет синтезировать наностержни МоО₃ длиной 10-12 мкм и диаметром 50 нм [35]. Наноленты МоО₃ длиной 5-8 мкм и шириной 100-300 нм могут быть получены ГТ-МВ обработкой смеси молибденовой кислоты H₂MoO₄, пероксида водорода, азотной кислоты [36]. МоО₃ в виде наноремней длиной несколько мкм и шириной 50-150 нм может быть получен ГТ-МВ обработкой смеси пероксомолибденовой и муравьиной кислот [37].

В настоящей работе впервые ГТ-МВ обработкой водного раствора пероксомолибденовой и щавелевой кислот синтезирован триоксид молибдена орторомбической сингонии, исследована его морфология, текстурные и оптические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных вешеств использовали порошок металлического молибдена (99.9 мас. % Мо), 30%-ный раствор пероксида водорода марки "ос. ч.", щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ марки "х. ч.". Синтез МоО₃ проводили в одну стадию. Порошок молибдена растворяли при охлаждении $(5-10^{\circ}C)$ в H₂O₂ с образованием желтого раствора пероксомолибденовой кислоты. К полученному раствору добавляли $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в молярном соотношении Mo : $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O = 1$: (0.25–2). Затем реакционный раствор помещали в гидротермально-микроволновой реактор Monowave 300 (Anton Parr) и выдерживали при температуре 140-220°С в течение 20 мин. Синтез вели при избыточном давлении 10-12 бар и постоянном перемешивании со скоростью 300 мин⁻¹. Полученные осадки голубого цвета отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Продукты синтеза обозначены как MoO_3 -*T*, где *T* – температура синтеза.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) образцов проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) (Cu K_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å). Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали на спектрометре U1000 (Renishaw) с использованием твердотельного лазера LCM-S-111 с длиной волны 532 нм и мощностью 40 мВт. Исследование морфологии образцов выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6390 LA (Jeol). Текстурные характеристики (удельная поверхность, пористость) образцов определяли анализатором Gemini VII (Micromeritics) по низкотемпературной адсорбции азота. Пробоподготовку образцов проводили вакуумированием при 200°С в течение 2 ч. На основании полученных изотерм сорбции азота рассчитывали удельную поверхность по методу Брунауэра-Эммета-Теллера. Анализ пористости материалов выполняли с использованием данных изотерм сорбции по методу Баррета-Джойнера-Халенды. Пикнометрическую плотность порошков МоО₃-Топределяли с помощью гелиевого пикнометра Асси-Рус II 1340 (Micromeritics) с камерой объемом 1 см³. Заполнение ячейки материалом составляло 50-60%. Точность измерения массы образиов составляла ±0.0001 г. Для корректности данных выполняли 10 циклов измерения плотности для каждого образца. Погрешность измерения составляла ± 0.01 г/см³. Спектры поглощения в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах регистрировали на спектрометре UV-2600 (Shimadzu) в диапазоне длин волн 190-1400 нм. Оптическую ширину запрещенной зоны определяли графически с использованием формулы:

$$\alpha(h\mathbf{v}) = A(h\mathbf{v} - E_g)^{1/n},\tag{1}$$

где α – коэффициент поглощения, hv – энергия фотона, Eg – оптическая ширина запрещенной зоны, A - постоянная, не зависящая от частоты v,*n* – показатель, зависящий от типа оптического перехода, равный 1/2, 3/2, 2 и 3 для прямых разрешенных, прямых запрешенных, непрямых разрешенных и непрямых запрещенных переходов соответственно. Для определения оптической ширины запрещенной зоны (Eg) были построены зависимости ($\alpha h v$)^{1/n} = f(h v), прямолинейные участки которых экстраполировали до пересечения с осью энергии фотонов [38]. Наилучшее совпадение с линейностью на указанных зависимостях при переменных значениях *n* указывает на наличие определенного типа межзонного перехода. Погрешность определения составляла ± 0.01 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (рис. 1), синтезированные оксиды MoO_3 -*T* кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр. *Pbnm*) с параметрами элементарной ячейки, представленными в табл. 1. На дифрактограммах образцов наблюдаются интенсивные дифракционные пики семейства (0k0), свидетельствующие о преобладании анизотропного роста частиц MoO_3 вдоль оси *b*. Увеличение температуры синтеза триоксида молибдена сопровождается уменьшением параметров *a* и *c*, при этом параметр *b* растет. С использованием уравнения Шеррера была проведена оценка среднего размера кристаллитов MoO₃-*T*:

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta},\tag{2}$$

где D – размер кристаллитов, k – безразмерный коэффициент формы частиц, равный 0.93 (постоянная Шеррера), $\Delta(2\theta)$ — ширина пика на половине высоты, θ – брэгговский угол, λ – длина волны рентгеновского излучения. Расчет вели по интенсивным и хорошо разрешенным лифракционным пикам (020), (040), (060). Средний размер кристаллитов MoO₃-140, MoO₃-180, MoO₃-220 составляет 19, 21 и 27 нм соответственно. Очевидно, что увеличение температуры ГТ-МВ обработки способствует формированию более крупных частиц МоО₂. Следует отметить, что шавелевая кислота, благодаря наличию карбонильной функциональной группы С=О, выполняет роль мягкого восстанавливающего агента, способствуя формированию молибден-кислородных цепочек в результате реакции поликонденсации за счет ионов Мо⁵⁺ [39].

Для оценки дефектности структуры синтезированных MoO_3 -*T* была определены рентгеновская и пикнометрическая плотность образцов. Рентгенографическую плотность (ρ_p) рассчитывали по уравнению [40]:

$$\rho_p = \frac{zM}{N_A V},\tag{3}$$

где z – число формульных единиц в элементарной ячейке, M – молярная масса (г/моль), N_A – число Авогадро (6.022 × 10²³ моль⁻¹), V – объем элементарной ячейки (см³). Результаты расчетов рентгеновской и экспериментально определенной пикнометрической плотности (ρ_n), а также разница их значений ($\Delta\rho$) приведены в табл. 1. Как видно из полученных результатов, рентгеновская и пикнометрическая плотность материалов различается. С увеличением температуры синтеза $\Delta\rho$ уменьшается и для MoO₃-220 составляет 0.16 г/см³. Наибольшее



Рис. 1. Дифрактограммы порошков MoO_3 -*T* при *T* = = 140 (*1*), 180 (*2*), 220°C (*3*) и позиции брегговских пи-ков α -MoO₃ по данным JCPDS 5-508.

различие плотности наблюдается для образца MoO_3 -140 ($\Delta \rho = 0.95 \text{ г/см}^3$). Такое влияние температуры синтеза на пикнометрическую плотность MoO_3 -*T*, по-видимому, обусловлено несовершенством кристаллической решетки оксида, вызванным образованием различных типов дефектов. Концентрацию дефектов (*n*) оценивали с помощью уравнения [41]:

$$n = \frac{\Delta \rho}{M} N_{\rm A}.$$
 (4)

Наименьшая концентрация дефектов наблюдается в образцах, синтезированных при температурах 180–220°С. Очевидно, что повышение темпе-

Образен	Пара	аметры элеме	ентарной яч	ейки	$ ho_p$	$ ho_{\pi}$	Δρ	$n \times 10^{21}$,
Образец	<i>a</i> , Å	$b, \mathrm{\AA}$	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³		г/см ³		см ⁻³
MoO ₃ -140	3.991(8)	13.843(9)	3.700(8)	204.5(2)	4.69	5.64	0.95	3.9
MoO ₃ -180	3.959(8)	13.870(2)	3.694(9)	202.3(9)	4.71	4.89	0.18	0.8
MoO ₃ -220	3.960(2)	13.875(0)	3.683(2)	202.3(8)	4.72	4.88	0.16	0.7
α-MoO ₃ (JCPDS 5-508)	3.962	13.858	3.697	202.99	4.71	_	_	-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и результаты определения рентгеновской и пикнометрической плотности MoO₃-*T*



Рис. 2. СЭМ-изображения порошков MoO₃-140 (а), MoO₃-180 (б) и MoO₃-220 (в).

ратуры синтеза сопровождается упорядочением кристаллической решетки α -MoO₃, что приводит к заметному уменьшению концентрации дефектов. Полученные данные хорошо согласуются и с уменьшением объема кристаллической решетки образцов MoO₃-*T*, полученных при более высоких температурах.

Согласно СЭМ-исследованиям, синтезированные порошки MoO_3 -T имеют морфологию частиц, подобную агломерированным ремням, ширина которых увеличивается с ростом температуры синтеза и равна 100–190, 180–250, 185–520 нм для MoO_3 -140, MoO_3 -180, MoO_3 -220 соответственно (рис. 2). Длина частиц практически не зависит от условий получения и составляет несколько мкм.

На рис. 3 представлены результаты исследования удельной поверхности и пористости синтезированных образцов. Согласно классификации ИЮПАК [42], изотермы сорбции МоО₃-Т относятся к IV типу с петлей гистерезиса H3 (рис. 3а). С повышением температуры синтеза величина удельной поверхности уменьшается и для образцов МоО₃-140, МоО₃-180, МоО₃-220 составляет 19.4, 17.7, 14.4 м²/г соответственно. По-видимому, это связано с укрупнением частиц в процессе синтеза, что хорошо согласуется с данными РФА. Распределение пор по размерам в синтезированных образцах MoO_3 -*T* является полимодальным, о чем свидетельствует ход кривой распределения пор по размерам с характеристическими максимумами в области существования мезо- и микропор (рис. 3б). Значение диаметра пор первых двух экстремумов, соответствующее преимущественному их размеру, одинаково для всех образцов МоО₃-*Т* независимо от температуры синтеза и составляет 22 и 34 нм соответственно. Третий экстремум на кривой распределения указывает на наличие макропор в образцах, преимущественный размер которых с ростом температуры синтеза изменяется от 70 до 93 нм. Увеличение размеров макропор в ряду MoO₃-140, MoO₃-180, MoO₃-220 также сопровождается уменьшением объема пор, что дополнительно с ростом размера частиц при повышении температуры синтеза приводит к уменьшению удельной поверхности.

Методом КР-спектроскопии на примере образца МоО₃-160 изучено влияние соотношения компонентов реакционной смеси на структуру и фазовый состав продуктов реакции. Независимо от содержания щавелевой кислоты в реакционной массе в спектрах KP в интервале $90-1050 \text{ см}^{-1}$ фиксируются вибрационные моды, характерные для α-МоО₃ (рис. 4а) [43]. Наблюдаемые пики при 95, 125 и 153 см⁻¹ соответствуют колебаниям кристаллической решетки оксида. Полосы с максимумами при 195, 219 и 241 см⁻¹ относятся к деформационным ножничным колебаниям связей О-Мо-О. Деформационное веерное колебание связи О=Мо=О проявляется при 287 см⁻¹. Деформационные колебания связи О-Мо-О фиксируются при 336 и 378 см⁻¹. Валентные колебания мостиковых связей О-Мо-О проявляются при 665 см⁻¹. Интенсивные узкие полосы при 819 и 993 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям кратных связей Мо=О. Дополнительный анализ спектров КР в высокочастотной области позволил идентифицировать присутствие углерода. При молярном соотношении Мо : $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O = 1 : 2$ в спектре КР MoO₃-160 наблюдается широкий размытый пик в интервале 1250—1700 см⁻¹, представляющий собой суперпозицию двух пиков с максимумами при 1365 и 1591 см⁻¹ (рис. 4б). Пик при 1365 см⁻¹ описывает *D*-линию, которая соответствует колебаниям атомов углерода с *sp*³-типом гибридизации и свидетельствует о наличии разупорядочения углеродной составляющей. Пик при 1591 см⁻¹ описывает G-линию, соответствующую колебаниям атомов углерода в sp^2 -гибридизации, и указывает на наличие в образце мелкокристаллического графита [44]. Таким образом, исследования, выпол-



Рис. 3. Изотермы сорбции (а) и кривые распределения пор по размерам (б) порошков MoO_3 -*T* при *T* = 140 (*1*), 180 (*2*), 220°С (*3*).



Рис. 4. Спектры КР порошков MoO_3 -160 при молярном соотношении $Mo: H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O = 1:1$ (*1*) и 1:2 (*2*) в диапазоне частот 90–1050 см⁻¹ (а) и 1200–1700 см⁻¹ (б).

ненные с использованием КР-спектроскопии, показали, что варьированием молярного соотношения компонентов реакционной массы может быть получен α -MoO₃ и композит на его основе MoO₃/C.

На рис. 5 приведены спектры поглощения синтезированных образцов в сравнении с коммерческим триоксидом молибдена. Спектры всех образцов MoO₃-*T* демонстрируют интенсивную полосу поглощения с максимумом при $\lambda \sim 300$ нм, описывающую перенос заряда из валентной зоны O2p в зону проводимости Mo4d (O2p \rightarrow Mo4d) в октаэдрах [MoO₆] [45] (рис. 5а). Измерения спектральных характеристик в УФ- и видимой областях спектра позволили определить край полосы собственного поглощения MoO₃, формирующегося прямыми разрешенными переходами, и рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны



Puc. 5. Спектры поглощения в УΦ- и видимом диапазонах (а) и зависимость $(\alpha hv)^2$ от энергии фотона (*E*) в области края поглощения (б) для коммерческого α-MoO₃ (*I*) и порошков MoO₃-*T* при *T* = 140 (*2*), 180 (*3*), 220°C (*4*).

(рис. 5б). Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны коммерческого α-МоО₃ и синтезированных ГТ-МВ методом образцов МоО₃-140, МоО₃-180, МоО₃-220 составляет 3.04 и 3.09, 3.13, 3.18 эВ соответственно. Значение ширины запрещенной зоны коммерческого α-MoO₃, размер частиц которых составляет несколько мкм [46], значительно меньше по сравнению с Е₉ для МоО₃-Т. Согласно данным [47], уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением размера частиц вызвано квантово-размерным эффектом. Оптическая ширина запрещенной зоны для образцов MoO_3 -*T*, синтезированных при различных температурах, определяется несколькими факторами. Во-первых, квантово-размерным эффектом, приводящим к снижению Е_g для частиц, полученных при повышенных температурах и отличающихся более крупными размерами. С другой стороны, уменьшение концентрации структурных дефектов, сопровождаемое упорядочением и совершенством кристаллической решетки α-MoO₃ с ростом температуры синтеза, обусловливает значительный рост ширины запрещенной зоны [48]. Результатом суммарного эффекта является увеличение E_{g} для образцов в ряду MoO₃-140, MoO₃-180, MoO₃-220.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора пероксомолибденовой и щавелевой кислот синтезирован триоксид молибдена орторомбической сингонии с морфологией частиц, подобной ремням. Изучены морфологические особенности, текстурные и оптические свойства образцов в зависимости от условий синтеза. Увеличение температуры синтеза приводит к образованию более крупных частиц α-MoO₃, формирование которых сопровождается уменьшением дефектности кристаллической структуры и удельной поверхности. Установлено влияние размера частиц и наличия структурных дефектов на ширину запрещенной зоны. Определены условия получения композита на основе триоксида молибдена MoO₃/C, подробное изучение физикохимических и практических свойств которого является предметом дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890025-9. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" (ЦКП "САОС").

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sinaim H., Ham D.J., Lee J.S. et al. // J. Alloys Compd. 2012. V. 516. P. 172. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.024
- Chithambararaj A., Sanjini N.S., Velmathi S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 35. P. 14761. https://doi.org/10.1039/c3cp51796a

https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1450556

https://doi.org/10.1007/s00339-005-3370-6

 Куа Е., Пу Я., Хао Ю. и др. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 2. С. 145. https://doi.org/10.7668/S0424857015020097

3. Hu X., Zhang W., Liu X. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015.

4. Mandal B., Aarvashree, Das M. et al. // Mater. Res.

https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.041

5. Liu Y., Yang S., Lu Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015.

6. Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Zhu Q. et al. //

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.071

J. Electroanal. Chem. 2019. V. 840. P. 187.

https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.072

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.016

риаловедения. 2009. Т. 6. № 1. С. 64.

https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.138

https://doi.org/10.1039/c8nj03539c

 Lunk H.-J., Hartl H. // ChemTexts. 2017. V. 3. P. 1. https://doi.org/10.1007/s40828-017-0048-6

8. Bai H.X., Liu X.H., Zhang Y.C. // Mater. Lett. 2009.

9. Гараев А.М., Рзаева А., Бабаева Н. // Вестн. Том-

10. Троицкая И.Б., Гаврилова Т.А., Костровский В.Г. и др. //

11. Sui L., Xu Y.-M., Zhanget X.-F. et al. // Sens. Actuators,

12. Jiang W., Wei D., Zhang S. et al. // New J. Chem. 2018.

13. Huang J., Yan J., Li J. et al. // J. Alloys Compd. 2016.

14. He S., Li W., Feng L. et al. // J. Alloys Compd. 2019.

15. Симонено Т.Л., Бочарова В.А., Симоненко Н.П. и др. //

Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 435.

16. Xiao X., Peng Z., Chen C. et al. // NanoEnergy. 2014.

17. Wang Z., Madhavi S., Lou X.W. (David) // J. Phys.

18. Camacho-Bragado G.A., Jose-Yacaman M. // Appl.

https://doi.org/10.31857/S0044457X20040182

https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.08.001

Chem. C. 2012, V. 116, № 23, P. 12508.

https://doi.org/10.1021/jp304216z

Phys. A. 2006. V. 82. № 1. P. 19.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.055

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.349

ского гос. ун-та. Сер. Химия. 2016. Т. 5. № 3. С. 49.

Фундаментальные проблемы современного мате-

V. 44. № 8. P. 2376.

V. 359. P. 114.

V. 63. № 1. P. 100.

B. 2015. V. 208. P. 406.

V. 42. P. 15111.

V. 688. P. 588.

V. 783. P. 574.

V. 9. P. 355.

Bull. 2019. V. 109. P. 281.

https://doi.org/10.1039/c4cs00350k

 Zhou L., Yang L., Yuan P. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 49. P. 21868. https://doi.org/10.1021/jp108778v

 He S., Li W., Feng L. et al. // J. Alloys Compd. 2019.
 V. 783. P. 574. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.349

- Song Y., Zhao J., Zhao Y. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 34. P. 6502. https://doi.org/10.1039/c6ce01090c
- 24. Wang Q., Sun J., Wang Q. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 9. P. 5083. https://doi.org/10.1039/c5ta00127g
- 25. *Khandare L., Terdale S.S., Late D.J.* // Adv. Device Mater. 2016. V. 2. № 2. P. 15. https://doi.org/10.1080/20550308.2016.1221605
- 26. Волков В.Л., Захарова Г.С., Кузнецов М.В. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1807. [Volkov V.L., Zakharova G.S., Kuznetsov M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 11. P. 1686. https://doi.org/10.1134/S003602360811003X]
- 27. *Li G., Jiang L., Pang S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 48. P. 24472.
- Xia T., Li Q., Liu X. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006.
 V. 110. № 5. P. 2006. https://doi.org/10.1021/jp055945n
- 29. *Li Y.* // Physica E. 2017. V. 94. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.07.010
- Ji H., Zeng W., Li Y. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. https://doi.org/10.1007/s10854-019-00967-0
- Gong J.W., Wan X.F. // Mater. Technol. 2015. V. 30. № 6. P. 332.
- https://doi.org/10.1179/1753555715Y.000000008
- 32. *Wang S., Zhang Y., Ma X. et al.* // Solid State Commun. 2005. V. 136. № 5. P. 283. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.08.022
- 33. Фаттахова З.А., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 458. https://doi.org/10.31857/S0044457X20040054
- 34. Иванова О.С., Теплоногова М.А., Япрынцев А.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 678. [Ivanova O.S., Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Т. 63. № 6. Р. 708. https://doi.org/10.1134/S0036023618060128 https://doi.org/10.7868/S0044457X1806003X
- 35. *Phuruangrat A., Ham D.J., Thongtem S. et al.* // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. № 9. P. 1740. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.005
- Wang L., Zhang X., Ma Y. et al. // Mater. Lett. 2016.
 V. 164. P. 623. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.076
- Zakharova G.S., Schmidt C., Ottmann A. et al. // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 22. P. 3651. https://doi.org/10.1007/s10008-018-4073-1
- 38. *Tauc J.* The optical properties of solids. Academic. Waltham. 1966.
- 39. Zakharova G.S., Taschner C., Volkov V.L. et al. // Solid State Sci. 2007. V. 9. № 11. P. 1028. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.022

- 40. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1984.
- Суриков В.И., Суриков В.И., Семенюк Н.А. и др. // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 10. С. 153.
- 42. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603. https://doi.org/10.1351/pac198557040603
- 43. Phuruangrat A., Chen J.S., Lou X.W. et al. // Appl. Phys. A. 2012. V. 107. P. 249. https://doi.org/10.1007/s00339-012-6771-3
- 44. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61.
 № 20. P. 14095. https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095

- 45. *Itoh M., Hayakawa K., Oishi S.* // J. Phys. Condens. 2001. V. 13. № 31. P. 6853. https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/31/319
- 46. Zakharova G.S., Podval'naya N.V. // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 1. P. 50. https://doi.org/10.1134/S1061934813010140
- 47. *Alivisatos A.P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 31. P. 13226. https://doi.org/10.1021/jp9535506
- 48. *Ghasemi B., Hajakbari F., Hajakbari A.* // Inorg. Nano-Met. Chem. 2020. V. 50. № 5. P. 414. https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1716008

= КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ =

УДК 548.73+546.94

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ *d*²-РЕНИЯ(V) [ReO(Lⁿ_{тетра})(L_{моно})] С ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АТОМЫ КИСЛОРОДА И АЗОТА (20, 2N) ТЕТРАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ (ОБЗОР)

© 2021 г. В. С. Сергиенко^{а, b, *}, А. В. Чураков^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119191 Россия ^bВсероссийский институт научной и технической информации РАН, ул. Усиевича, 20, Москва, 125190 Россия

> *e-mail: sergienko@igic.ras.ru Поступила в редакцию 10.07.2020 г. После доработки 22.07.2020 г. Принята к публикации 27.07.2020 г.

Изучены особенности строения 30 моноядерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -Re(V) [ReO($L_{\text{тетра}}^n$)($L_{\text{моно}}$)] с тетрадентатно-хелатными (2O, 2N) ($L_{\text{тетра}}^n$) и монодентатными ($L_{\text{моно}}$) лигандами. В *транс*-позициях к кратносвязанным лигандам O(оксо) располагаются атомы O($L_{\text{тетра}}^n$) либо монодентатные лиганды $L_{\text{моно}}$ (H₂O, OR⁻, Cl⁻). Рассмотрены случаи геометрической (*транс, цис*) изомерии в двух тройках комплексов [ReO($L_{\text{тетра}}^n$)($L_{\text{моно}}$)], $L_{\text{моно}} = OR^-$ или Cl⁻.

Ключевые слова: кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, мономерные октаэдрические монооксокомплексы, тетрадентатные *mpuc*(хелатные) (20, 2N) лиганды, монодентатные лиганды

DOI: 10.31857/S0044457X21010062

Особенности строения мономерных октаэдрических комплексов (**MOK**) d^0 -. d^2 -металлов V-VII групп (Nb, V, Mo, W, Re, Tc) с кратносвязанными лигандами О(оксо) подробно изучены в работах [1-7]. Для d^2 -Re(V) методом PCA определена кристаллическая структура более пятисот соединений (см. Кембриджский банк структурных данных, версия 5.39, август 2018 г. [8]). Большинство этих комплексов – МОК ReO_{оксо}O(Lig)_{транс} – с атомами кислорода моно- и полидентатных лигандов в *транс*-позициях к оксолигандам. Ранее мы опубликовали ряд обзорных статей по МОК d^2 -Re(V) с полидентатными лигандами – бидентатно-хелатными (O, O) [9], (O, S) и (O, C) [10], (O, P) [11], (O, N) [12, 13] и тридентатно-хелатными (O, N, O) [14], (O, S, O) и (S, O, S) [15], (O, P, O) и (O, P, N) [16], (O, N, S) [17]. Мы опубликовали также обзорные статьи по особенностям строения МОК с оксолигандами d^0 -Re(VII) [18] и d^0 -, d²-технеция(V, VII) [19].

Структурное проявление трансвлияния (СПТВ) кратносвязанного лиганда O(оксо) – удлинение противолежащей связи Re-L_{modec} – ха-

рактеризуется параметром Δ (разность длин одноименных связей [Re-L_{*mpahc*}]-[Re-L_{*цuc*}]) в том случае, если в структуре есть лиганды одного сорта и в *транс*-, и в *цис*-позициях к О(оксо).

В настоящей статье рассмотрены особенности строения мономерных октаэдрических монооксокомплексов [ReO(L_{MOHO})(L_{TETDA}^{n})], содержащих тетрадентатные *mpuc*(хелатные) $L_{\text{тетра}}^{n}$, а также монодентатные (L_{моно}) лиганды. Ранее мы опубликовали обзорную статью, посвященную строению комплексов [$\text{ReO}(L_{\text{моно}})(L_{\text{тетра}}^n)$], содержащих тетрадентатные *трис*(хелатные) лиганды Lⁿ_{тетра} типа ОХ₃, X = O, N, P [20]. *Транс*-позиции к кратносвязанным оксолигандам занимают монодентатные лиганды L_{моно} (в 8 случаях) либо атомы кислорода лигандов $L_{\text{тетра}}^{n}$ (в 22 комплексах). Во всех 30 обсуждаемых соединениях атомы О и N лигандов Lⁿ_{тетра} попарно расположены в цис-позициях. Трициклические фрагменты $\operatorname{Re}(\operatorname{L}^{n}_{\operatorname{тетра}})$ либо асимметричные (а), либо симметричные (б). Последние различаются числом мостиковых атомов углерода, связывающих иминные атомы азота (один или два). Две половинки единицы $\operatorname{Re}(\operatorname{L}^{n}_{\operatorname{тетра}})$ в варианте (б) связаны зеркальной плоскостью *m*, проходящей через атом Re и либо через противолежащий атом C, либо через центр противолежащей связи C–C. В трициклических системах всех обсуждаемых комплексов три различных по составу и размерности металлоцикла сочленены по одной или двум связям Re–N. Основные длины связей в структурно исследованных комплексах приведены в табл. 1.

50

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $[ReO(L_{Tetpa}^{n})(L_{MOHO})]$ (n = 1-6) С МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В *транс*-ПОЗИЦИЯХ К О(ОКСО)

В 8 структурах [ReO(L_{Terpa}^{n})(L_{MOHO})] монодентатные лиганды L_{MOHO} – нейтральный H_2O и однозарядные OR⁻ (R = C₆H₄OMe, ReO₃, Me), Cl⁻ – находятся в *транс*-позициях к оксолигандам.

Соединения, содержащие комплексы $[ReO(L_{mempa}^{n})(H_{2}O)]^{+}$ (n = 1, 2) с лигандами $H_{2}O$ в транс-позициях к оксолигандам

Известна структура двух соединений указанзаголовке состава: ного В $[\text{ReO}(\text{L}^{1}_{\text{Terpa}})(\text{H}_{2}\text{O})]\{\text{B}(\text{C}_{6}\text{H}_{5})_{4}\}\cdot\text{CNCH}_{3}\cdot0.55\text{CH}_{2}\text{Cl}_{2}$ (I) [21] ($L_{\text{тетра}}^{1} = N, N'-$ *бис*(салицилиден) этилендиамин $OC_6H_4CHN(CH_2)_2$) и $[ReO(L_{Tetroa}^2)(H_2O)]Cl$ (II) [22] $(L_{\text{Tetpa}}^2 = \text{Acac}_2 \text{En} = \text{N}, \text{N'-этилен-} \textit{buc}(aue$ тилацетонимин) (OC(Me)CHC(Me)NCH₂)₂). В однозарядных комплексных катионах $[\text{ReO}(\text{L}^{n}_{\text{тетра}})(\text{H}_{2}\text{O})]^{+}$, где n = 1 (рис. 1) и 2, связи Re-O(H₂O) в *транс*-позициях к O(оксо) сильно удлинены (соответственно до 2.276 и 2.247 Å) вследствие СПТВ кратносвязанного оксолиганда. Структура II сходна со структурой Тс-аналога [23]. В тетрадентатных *трис*(хелатных) лигандах фрагмента $\operatorname{Re}(\operatorname{L}^n_{\operatorname{rerpa}})$ обеих структур пятичленный металлоцикл ReNC₂N и два шестичленных металлоцикла ReNC₃O попарно сочленены по связям Re–N.

Соединение [$ReO(L_{mempa}^3)(OC_6H_4OMe)$]₂

Известна кристаллическая структура комплекса [ReO(L_{Tetpa}^3)(OC₆H₄OMe)] (III) [24] (рис. 1) с атомом кислорода однозарядного лиганда OPhOMe⁻ в *транс*-позиции к оксолиганду ($L_{Tetpa}^3 = N,N'$ *бис*(салицилиден)пропан-1,3-диамин $(OC_6H_4CHNCH_2)_2CH_2$). Определена кристалличееще ская структура двух комплексов [ReO(L⁴_{тетра})(OR)] [24] сходного с III состава, отличающихся от него мостиковой единицей (С-С, а не С), связывающей атомы N(имин) лиганда $(L_{Tetpa}^{4} = N, N' -$ *бис*(салицилиден) бутан - 1, 4-диамин $(OC_6H_4CHNCH_2CH_2)_2)$, а также заместителем R лиганда OR^- (R = Pr (IV), сольват 1 : 1 с $CHCl_3$; R = *изо*-Pr (V), рис. 1). Принципиальным различием структур III и IV, V является конформационная и геометрическая изомерия. Во втором случае *транс*-положение к лиганду O(оксо) занимает не атом O(OR), как в структуре III, а атом кислорода лиганда L⁴_{тетра} (подробно об этом факте см. в следующей главе).

Комплекс [$ReO(L^2_{mempa})(OReO_3)$]

В структуре комплекса [ReO(L^2_{Terpa} (OReO₃)] (VI) [22] *транс*-позицию к оксолиганду занимает атом кислорода перренат-иона Re⁷⁺O₄. Связь Re– O(OReO₃)_{*транс*} (2.271 Å), как и в структуре I, II, сильно удлинена. Мостиковая связь Re⁷⁺–O_{мост} (1.747(6) Å) заметно длиннее (в среднем на 0.046 Å) концевых связей Re⁷⁺–O_{конц} (1.687(9)–1.715 Å, средн. 1.701 ± 0.014 Å). Валентный угол Re⁵⁺ORe⁷⁺ равен 146.5(4)°. Атом Re⁷⁺ имеет тетраэдрическую координацию. Три сочлененных металлоцикла фрагмента Re(L^2_{Terpa}) в структуре VI аналогичны таковым в структурах I, II.

Комплексы [$ReO(L^n(_{mempa})(OR)$], где n = 5, 6; R = Me, Et

Определена структура комплекса [ReO(L⁵_{тетра})(OMe)] (VII) [22] (рис. 1). Связь Re-O(OMe)_{*транс*} (1.911 Å) не удлинена, а существенно укорочена по сравнению со связями Re- $O(L_{Tetpa}^n)_{uuc}$ (средн. 2.036 Å). В тетрадентатном *трис*(хелатном) лиганде фрагмента $\operatorname{Re}(\operatorname{L}^{n}_{\operatorname{тетра}})$ структуры VII шестичленный металлоцикл ReNC₃N и два шестичленных металлоцикла ReNC₃O попарно сочленены по связям Re-N. Лиганд $L_{Terpa}^5 = AcacPn = N, N'-пропилен-$ *бис*(аце-тилацетонимин) (OC(Me)CHC(Me)NCH₂)₂CH₂близок по строению к лиганду $L^2_{\text{тетра}}$, отличаясь от последнего лишней центральной СН₂-группой в мостике CH₂-CH₂-CH₂, соединяющей иминные атомы азота. Неожиданно в кристаллической структуре [$\text{ReO}(\text{L}_{\text{тетра}}^6)$ (OEt)] (VIII) [25] (рис. 1)

-хелат-	
ratho-	
аденл	
с тетр	
[(оној	
pa)(L	
$O(L_{rer}^{n})$	
x [Re(
лекса	
комп.	
ооксо	
ном х	
ески	
лидие	
х окта	
ерны	
монои	
Å) B N	
стры (
іарамо	
ские і	
риче	
еоме	z
BHIME 1	20,2
Осно	цдами
ца 1.	лиган
Табли	НЫМИ

Nē	Комплекс	Re=O	Re-L _{uuc}	Re–L _{транс}	Δ	Источник
Ι	$[{\rm ReO}({\rm L}_{\rm rerpa}^{\rm l})({\rm H}_{2}{\rm O})]\{{\rm B}({\rm C}_{6}{\rm H}_{5})_{4}\}\cdot {\rm CNCH}_{3} \cdot 0.55{\rm CH}_{2}{\rm Cl}_{2}$	1.664(3)	$1.988(2) \pm 0.012 \text{ O}(\text{L}_{\text{Terpa}}^{\text{l}})$ $2.046(3) \pm 0.005 \text{ N}(\text{L}_{\text{Terpa}}^{\text{l}})$	2.276(3) O(H ₂ O)		[21]
Π	[ReO(L ² _{rerpa})(H ₂ O]Cl	1.682(5)	$2.025(5) \pm 0.003 \text{ O(L}_{\text{Terpa}}^2)$ $2.007(6) \pm 0.002 \text{ N(L}_{\text{Terpa}}^2)$	2.247(5) O(H ₂ O)		[22]
Ш	[ReO(L ³ _{rerpa})(OPhOMe)]	1.703	$1.997 \pm 0.007 \text{ O}(\text{L}_{\text{rerpa}}^3)$ $2.106 \pm 0.003 \text{ N}(\text{L}_{\text{rerpa}}^3)$	1.989 O(OPhOMe)		[24]
N	$[\text{ReO}(\text{L}^4_{\text{rerpa}})(\text{OPr})]\cdot\text{CHCl}_3$	1.687	1.955 O(OPr) 2.012 O(L_{Terpa}^{4}) 2.115 ± 0.014 N(L_{Terpa}^{4})	2.013 $O(L_{rerpa}^4)$	0.001	[24]
>	$[\text{ReO}(\text{L}^4_{\text{rerpa}})(\text{O} \cdot u30\text{-}\text{Pr})]$	1.688	1.948 O(O · <i>u</i> 30-Pr) 1.999 O(L_{rerpa}^{4}) 2.113 ± 0.014 N(L_{rerpa}^{4})	$2.020 \text{ O}(\mathrm{L}^4_\mathrm{Terpa})$	0.021	[24]
IV	$[ReO(L_{rerpa}^2)(ReO_4)]$	1.682(7)	$2.028(6) \pm 0.009 \text{ O(L}_{ ext{rerpa}}^2)$ $2.007(7) \pm 0.011 \text{ N(L}_{ ext{rerpa}}^2)$	2.271(7) O(OR¢O ₃)		[22]
Ν	[ReO(L ⁵ _{rerpa})(OMe)]	1.705(5)	$2.036(5) \pm 0.007 \text{ O}(\text{L}_{\text{Terpa}}^{5})$ $2.127(5) \pm 0.005 \text{ N}(\text{L}_{\text{Terpa}}^{5})$	1.911(5) O(OMe)		[22]
ΛIII	$[\text{ReO}(L_{\text{rerpa}}^{6})(\text{OEt})]$	1.684	1.946 O(OEt) 1.974 O(L_{rerpa}^{6}) 2.123 ± 0.022 N(L_{rerpa}^{6})	2.006 O(L ⁶ _{Terpa})	0.032	[25]
IX	$[ReO(L_{rerpa}^{5})CI]$	$1.689(5) \pm 0.008$	$\begin{array}{l} 2.006(5)\pm 0.015~O(L_{rerpa}^5)\\ 2.108\pm 0.013~N(L_{rerpa}^5) \end{array}$	2.466(2) ± 0.002 CI		[22]

т аолица т						
Ž	Комплекс	Re=0	Re–L _{4uc}	Re-L _{транс}	∇	Источник
×	[ReO(L ⁷ rerpa)CI]	1.664(8)	$1.988(4) \pm 0.005 \text{ O(L}_{ ext{rerpa}}^7)$ $2.046(4) \pm 0.032 \text{ N(L}_{ ext{rerpa}}^7)$	2.518(3) CI		[26]
IX	[ReO(L ⁸ _{rerpa})Cl]	1.721(9)	$1.986(5) \pm 0.013 \text{ O(}L_{\text{Terpa}}^{8}\text{)}$ $2.051(7) \pm 0.009 \text{ N(}L_{\text{Terpa}}^{8}\text{)}$	2.494(3) CI		[26]
IIX	[ReO(L ⁹ rerpa)CI]	1.695(1)	2.008(1) $O(L_{Terpa}^{9})$ 2.077(1) \pm 0.001 $N(L_{Terpa}^{9})$ 2.3814(4) CI	1.994(1) O(L ⁹ _{rerpa})	-0.014	[26]
IIIX	[ReO(L ¹⁰ .CI]	1.679(5)	1.976(5) $O(L_{rerpa}^{10})$ 2.066(7) \pm 0.011 $N(L_{rerpa}^{10})$ 2.393(2) Cl	1.994(5) O(L ¹⁰ Terpa)	0.018	[27]
XIX	[ReO(L ¹¹ rerpa)Cl]	1.680(3)	$1.981(3) O(L_{rerpa}^{11})$ $2.094(4) \pm 0.002 N(L_{rerpa}^{11})$ $2.390(1) CI$	1.995(3) O(L ¹¹ _{Terpa})	0.014	[27]
X	[ReO(L ¹²)Cl]	1.688(6)	1.983(6) $O(L_{rerpa}^{12})$ 2.133(7) \pm 0.014 $N(L_{rerpa}^{12})$ 2.387(2) Cl	1.977(5) O(L ¹² _{Terpa})	-0.006	[28]
IVX	[ReO(L ¹³)Cl]	1.683(3)	2.003(3) O(L_{rerpa}^{13}) 2.093(4) \pm 0.012 N(L_{rerpa}^{13}) 2.420(1) Cl	1.997(3) O(L ¹³ _{Terpa})	-0.006	[29]
IIVX	[ReO(L ¹⁴ Terpa)CJ]	$1.689(2) \pm 0.001$	$\begin{array}{l} 1.986(2)\pm 0.001~{\rm O(L_{rerpa}^{14})}\\ 2.146(3)\pm 0.015~{\rm N(L_{rerpa}^{14})}\\ 2.3906(9)\pm 0.066~{\rm CI} \end{array}$	$1.964(2) \pm 0.001$ O(L_{rerpa}^{14})	-0.022	[30]

Таблица 1. Продолжение

СЕРГИЕНКО, ЧУРАКОВ

Kor	иплекс	Re=O	Re-L _{uuc}	Re-L _{mpanc}	Δ	Источник
$[\text{ReO}(L_{\text{rerpa}}^{14})\text{CI}]\cdot\text{CHCI}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$		1.693(5)	1.989(4) O(L_{rerpa}^{14}) 2.150(5) \pm 0.012 N(L_{rerpa}^{14}) 2.382(2) CI	1.957(4) O(L ¹⁴ _{Terpa})	-0.032	[31]
[ReO(L ^{15a})Cl] · CHCl ₃		.689(5)	1.983(4) O(L_{rerpa}^{15a}) 2.208(5) \pm 0.030 N(L_{rerpa}^{15a}) 2.374(2) CI	1.933(4) O(LL ^{15a}	-0.050	[31]
[ReO(L ¹⁵⁶)Cl]	1	.687(3)	$1.977(2) O(L_{rerpa}^{156})$ $2.229(3) \pm 0.040 N(L_{rerpa}^{156})$ $2.369(1) CI$	1.958(2) O(L ¹⁵⁶)	-0.019	[31]
[ReO(L ¹⁶	1.6	74(7)	1.993(7) O(L_{rerpa}^{16}) 2.153(10) \pm 0.017 N(L_{rerpa}^{16}) 2.342(3) CI	$2.001(7) O(L_{rerpa}^{16})$	0.008	[32]
[ReO(L ¹⁷	1.6	93(2)	1.992(2) O(L_{rerpa}^{17}) 2.068(2) \pm 0.006 N(L_{rerpa}^{17}) 2.4401(6) CI	2.009(2) O(L ¹⁷ _{Terpa})	0.017	[33]
[ReO(L ¹⁷	1.6	89(4)	2.014(3) O(L_{rerpa}^{17}) 2.069(4) \pm 0.004 N(L_{rerpa}^{17}) 2.087(4) N(NCS)	1.992(3) O(L ¹⁷ ^{Terpa})	-0.022	[33]
[ReO(L ¹⁸ _{Terpa})(NCS)] 1.695(1.695($5) \pm 0.001$	$\begin{array}{l} 2.046(5)\pm 0.007 \ O(L_{\mathrm{rerpa}}^{18}) \\ 2.056(6)\pm 0.019 \ N(L_{\mathrm{rerpa}}^{18}) \\ 2.086(6)\pm 0.001 \ N(\mathrm{NCS}) \end{array}$	$2.006(5) \pm 0.003$ $O(L_{rerpa}^{18})$	-0.040	[34]

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ

Таблица 1. Продолжение

No	Комплекс	Re=O	Re-L _{uuc}	Re-L _{mpanc}	ν	Источник
XXX	[ReO(L ¹⁹)(NCS)]	$1.691(2) \pm 0.001$	$\begin{array}{l} 2.039(2)\pm 0.004~{\rm O(L_{rerpa}^{19})}\\ 2.029(3)\pm 0.004~{\rm N(L_{rerpa}^{19})}\\ 2.100(3)\pm 0.002~{\rm N(NCS)} \end{array}$	$2.051(2) \pm 0.002$ $O(L_{rerpa}^{19})$	0.012	[34]
IVXX	[ReO(L ¹⁸ Terpa)(CN)]	1.696(5)	$\begin{array}{c} 2.039(4) \ O(L_{rerpa}^{18}) \\ 2.081(6) \pm 0.003 \ N(L_{rerpa}^{18}) \\ 2.131(8) \ C(CN) \end{array}$	2.038(4) O(L ¹⁹ _{Terpa})	-0.001	[34]
ΙΙΛΧΧ	$[\text{ReO}(\text{L}^{20}_{\text{rerpa}})(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)$	1.714(5)	1.922(5) O(L ²⁰ _{Terpa}) 2.177(6) N1(L ²⁰ _{Terpa}) (<i>mpanc</i> k P) 2.292(6) N2(L ²⁰ _{Terpa}) (<i>mpanc</i> k O) 2.235(6) ± 0.058 N(L ²⁰ _{Terpa}) 2.472(2) P(PPh ₃)	1.929(6) O(L ²⁰ _{Terpa})	0.007	[36]
III/XXX	$[\text{ReO}(\text{L}^{19}_{\text{rerpa}})(\text{PEt}_3)](\text{PF}_6)$	$1.690(5) \pm 0.003$	$\begin{array}{l} 2.025(5)\pm 0.004~{\rm O(L_{rerpa}^{19})}\\ 2.047(6)\pm 0.023~{\rm N(L_{rerpa}^{19})}\\ 2.485(2)~{\rm P(PEt_3)} \end{array}$	$2.079(2) \pm 0.001$ $O(L_{rerpa}^{19})$	0.054	[38]
XIXX	$[\text{ReO}(\text{L}^{18}_{\text{rerpa}})(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1.688(3)	2.026(3) $O(L_{rerpa}^{18})$ 2.086(3) \pm 0.007 $N(L_{rerpa}^{18})$ 2.5252(9) $P(PPh_3)$	1.998(2) O(L ¹⁸ Tetpa)	-0.028	[38]
XXX	$[\text{ReO}(L_{\text{rerpa}}^{18})(\text{PPhEt}_2)](\text{PF}_6) \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$	$1.691(3) \pm 0.001$	$\begin{array}{l} 2.028(3)\pm 0.004 \ O(L_{\rm rerpa}^{18})\\ 2.087(3)\pm 0.004 \ N(L_{\rm rerpa}^{18})\\ 2.485(1)\pm 0.007 \ P(PPhE_{12}) \end{array}$	$2.015(3) \pm 0.005$ $O(L_{rerpa}^{18})$	-0.013	[38]
$\begin{aligned} & \frac{V_{CJOBH ble C}}{M} = 5 - (OC \\ & n = 5 - (OC \\ \{O[C_6H_2(M_1) \\ OC_6H_4CHN \\ Pr)N[CH_2(I) \\ [OC(Me)CF] \end{aligned}$	обозначения лигандов $L_{\text{тегра}}^{n}$: $n = 1 - (1.5603)$ в созначения лигандов $L_{\text{тегра}}^{n}$: $n = 1 - (1.5606)$ с(Me) CHC(Me) NCH ₂) ₂ CH ₂ : $n = 6 - (1.5606)$ (Me) CH ₂ CH ₃ CH ₃) CH ₂ : $n = 10 - (1.566)$ (MC ₆ H ₄ CH ₂ NCHC ₆ H ₄ O): $n = 14 - (0C_6$ H ₄ NC ₅ H ₄) CH ₂ C ₆ H ₃ (NO ₂)O): $n = 17 - 0C_6$ H ₂ NCC ₅ H ₅ FeC ₅ H ₃ (NO ₂)O): $n = 17 - 0C_6$ H ₂ NCCH ₂ C ₅ H ₅ FeC ₅ H ₅ (CH ₂).	DC ₆ H ₄ CH NCH ₃) ₂ ; <i>n</i> = 2 DC ₆ H ₄ CHN(CH ₃) ₂) ₂ S; <i>n</i> DC ₆ H ₅ Cl ₃ CHNCH ₃) ₂ S; <i>n</i> DC ₆ H ₅ Cl ₃ CHNCH ₃) ₂ CN CH ₂ NCH ₂ (NC ₅ H ₄); <i>n</i> = 6H ₄ CHNCH ₂ OC ₆ H ₄ CH	$- (OC(Me)CHC(Me)NCH2)2; n = 3 - (= 7 - {O[C6H2(mpemBu)2]CHN2)C6le2; n = 11 - (OC6H4CHNCH2)2CM15 - (OC6H4CH)2NCH2CH2NR2, R = MVCMe2; n = 18 - [OC(Me)CHC(Me)NQ$	$\begin{array}{l} OC_{6}H_{4}CHNCH_{2})_{2}CH_{2}; n\\ H_{8}; n = 8 - \{O[C_{6}H_{2}(mperty_{2})], n\\ 2; n = 12 - (OC_{6}H_{4}(mpertex_{2})], n\\ e(n = 15a), R = Et (n = 156)\\ H_{2} 1_{2}CH_{2}; n = 19 - [OC(n)] \end{array}$	<i>n</i> = 4 - (OC ₆ H ₄ C <i>m</i> - 8u) ₂ JCHN ₄ C <i>m</i> CH ₂ CH ₂ CHN ₂ CH <i>n</i> CH ₂ CH ₂ CCN <i>n</i> = 16 - OC(= Me)CHC(Me)N	$\begin{aligned} HNCH_2CH_2)_2; \\ DC_6H_4; & n = 9 \\ f_2)_2; & n = 13 \\ OD_2(CH)_2 \cdot u_{30} \\ CH_2]_2; & n = 20 \end{aligned}$

54

Таблица 1. Окончание

СЕРГИЕНКО, ЧУРАКОВ

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 №1

Nº 1 2021



Рис. 1. Строение комплексов $[\operatorname{ReO}(\operatorname{L}^{1}_{\operatorname{terpa}})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})]^{+}$ (I), $[\operatorname{ReO}(\operatorname{L}^{2}_{\operatorname{terpa}})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})]^{+}$ (III), $[\operatorname{ReO}(\operatorname{L}^{4}_{\operatorname{terpa}})(\operatorname{OPr})]$ (V), $[\operatorname{ReO}(\operatorname{L}^{5}_{\operatorname{terpa}})(\operatorname{OMe})]$ (VII), $[\operatorname{ReO}(\operatorname{L}^{6}_{\operatorname{terpa}})(\operatorname{OEt})]$ (VIII), $\operatorname{ReO}(\operatorname{L}^{7}_{\operatorname{terpa}})\operatorname{Cl}]$ (X), $\operatorname{ReO}(\operatorname{L}^{9}_{\operatorname{terpa}})\operatorname{Cl}]$ (XII).

лиганд OEt занимает не *транс*-, а *цис*-позицию к оксолиганду, в *транс*-положении к которому расположен атом $O(L^6_{Tetpa})$ (подробно об этом см. следующий раздел).

Комплексы [$ReO(L_{mempa}^{n})Cl$], n = 5, 7, 8

В трех комплексах с общей формулой $[\text{ReO}(\text{L}^{n}_{\text{тетра}})\text{Cl}]$ (n = 5, 7, 8) *транс*-позиции к ли-гандам O(оксо) занимают хлоролиганды.

В соединении [ReO(L_{Terpa}^{5})Cl] (IX) [22] в обеих независимых молекулах сходного строения по линиям O=Re–Cl имеет место статистическая неупорядоченность в двух позициях (92 : 8 и 94 : 6). Связи Re–Cl_{транс} (средн. 2.466 ± 0.002 Å) удлинены вследствие СПТВ кратносвязанных лигандов. Известна кристаллическая структура двух соеди-

нений [ReO($L_{reтpa}^{n}$)Cl] [26] с иминофенолятными лигандами {O[C₆H₂(*трет*-Bu)₂]CHN}₂R, различающихся мостиковыми связками – циклоалкильной C₆H₈ (**X**, *n* = 7, рис. 1) и фенильной C₆H₄ (**XI**, *n* = 8). Определена также кристаллическая структура комплекса, сходного с X, XI, состава [ReO($L_{reтpa}^{9}$)Cl] с алкильной связкой R = CMe₂ (**XII**, рис. 1). Для этих трех структур, как и для описанных выше структур II–IV, характерна конформационная и геометрическая изомерия – в соединении VII *транс*-положение к оксолиганду

занимает не Cl⁻, а атом кислорода лиганда $L^6_{\text{тетра}}$.

КОНФОРМАЦИОННАЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ В КОМПЛЕКСАХ [$\text{ReO}(\text{L}^n_{\text{тетра}})(\text{OR})$] И [$\text{ReO}(\text{L}^n_{\text{тетра}})$ Сl]

Как было сказано выше, в двух тройках комплексов $[\text{ReO}(L^n_{\text{тетла}})(\text{OR})]$ (III–V) и

 $[\text{ReO}(L_{\text{тетра}}^{n})\text{Cl}]$ (X–XII) имеет место конформационная и геометрическая изомерия. В симметричных комплексах III (n = 3, R = PhOMe), X (n = 7) и XI (n = 8) в *транс*-позициях к O(оксо) расположены лиганды L_{моно} – соответственно O(OPhOMe) в III и Cl в X, XI. В то же время в асимметричных комплексах IV (n = 4, R = Pr), V (n = 4, R = u_{30} -Pr) и XII (n = 9) *транс*-положения к оксолигандам занимают атомы кислорода лигандов Lⁿ_{тетра}, а лиганды L_{моно} расположены в *транс*-позициях к атомам N(Lⁿ_{тетра}). Отметим, что хлоролиганды в *транс*-позициях к оксолигандам в структуре X и XI, как и в IX, расположены на увеличенных вследствие СПТВ кратносвязанных лигандов расстояниях Re-Cl_{*mpahc*} - 2.518 и 2.494 Å соответственно. При этом связи Re-Cl_{транс} заметно длиннее (соответственно на 0.137 и 0.103 Å), чем Re-Cl_{uuc} (2.381 Å) в структуре XII. Иначе обстоит

дело с соотношением расстояний Re–O($L_{\text{тетра}}^{n}$) и Re–O(OR) в *транс*- и *цис*-положениях в рассматриваемых структурах III–VIII. Связь Re– O(OPhOMe)_{*транс*} (1.989 Å) в структуре III ненамного длиннее связей Re–O(OR)_{*цис*} (на 0.034 и 0.041 Å) в III (1.955 Å, R = Pr) и IV (1.948 Å, R = = *изо*-Pr). Аналогичным образом связи Re– О($L_{\text{тетра}}^{n}$)_{*тетра*})_{*тетра*} в структурах IV, V, VIII и XII (соответственно 2.013, 2.020, 2006 и 1.994 Å, средн. 2.008 ± 0.014 Å) сопоставимы по длине со связями Re–O($L_{\text{тетра}}^{n}$) в структурах III–V, VIII, X–XII (1.974–2.012 Å, средн. 1.995 ± 0.021 Å). Можно говорить о конформационной и геометрической изомерии и в двух комплексах [ReO($L_{\text{тетра}}^{n}$)(OR)], n = 5, R = Me (VII) и n = 6, R = Et (VIII). В первом из них (симметричном) лиганд ОМе расположен в *транс*-позиции к оксолиганду, во втором (асимметричном) лиганд ОЕt занимает *цис*-положение к O(оксо). Связь Re–O(OMe)_{*тепра*} (1.911 Å) в структуре VII не длиннее, а короче, чем Re–O(OEt)_{*цис*} (1.946 Å) в структуре VIII.

В структурах III, IV и V лиганды $L_{Tетра}^3$ и $L_{Tетра}^4$, координируя атомы металла, замыкают центральные металлоциклы – шестичленный ReNC₃N в III и семичленные ReNC₄O в IV, V – и сопряженные с ними по связям Re–N два периферийных шестичленных хелатных цикла ReNC₃O. В структурах X, XI и XII лиганды $L_{Tетра}^7$, $L_{Tетра}^8$ и $L_{Tетра}^9$, связываясь с атомами рения, формируют центральные металлоциклы – пятичленный ReNC₂N в X и шестичленный ReNC₃O в XI, XII, а также во всех трех структурах сопряженные с ними по связям Re–N два периферийных шестичленных хелатных цикла ReNC₃O.

В тетрадентатном *mpuc*(хелатном) лиганде фрагмента $\operatorname{Re}(\operatorname{L}^{n}_{\operatorname{тетра}})$ структуры VII шестичленный $\operatorname{ReNC}_{3}\operatorname{N}$ и два шестичленных металлоцикла $\operatorname{ReNC}_{3}\operatorname{O}$ попарно сочленены по связям $\operatorname{Re-N}$. В структуре VIII во фрагменте $\operatorname{Re}(\operatorname{L}^{6}_{\operatorname{reres}})$ ($\operatorname{L}^{6}_{\operatorname{reres}}$ =

структуре VIII во фрагменте $\text{Re}(\text{L}_{\text{тетра}}^6)$ ($\text{L}_{\text{тетра}}^6$ = = N,N'-(3-тиапентан-1,5-диил)салицилальдиминат {OC₆H₄CHN(CH₂)₂}₂S) два аналогичных периферийных хелатных цикла ReNC₃O соединены с нетипичным центральным восьмичленным металлоциклом ReNC₂SC₂N.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ

[ReO(Lⁿ_{тетра})(L_{моно})] С МОНОДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В *цис*-ПОЗИЦИЯХ К О(ОКСО)

Во всех соединениях указанного в заголовке состава *цис*-положения к оксолигандам занимают лиганды L_{moho} , а в *транс*-положениях к лигандам O(ок-

со) расположены атомы кислорода лигандов $L_{\text{тетра}}^{n}$.

Комплекс [$ReO(L_{mempa}^n)Cl_{uuc}$)], n = 10-18

Известна кристаллическая структура 11 комплексов (XII—XXII) указанного в заголовке настоящей главы состава с хлоролигандами $L_{\rm моно}$ в *цис*-позициях к O(оксо).

В двух сходных структурах [$\text{ReO}(L_{\text{тетра}}^n)$ Cl] [27], где n = 10 (XIII, рис. 2) и 11 (XIV), Salen-лиганды $L_{\text{тетра}}^{10} = 1,3-(N,N'-$ *бис*(хлорсалицилиден)диаминато)-2,2-диметилпропил (OC₆H₂Cl₂CHNCH₂)₂CMe₂ и L¹¹_{тетра} = 1,3-(N,N'-бис(салицилиден)диаминато)- $2,\dot{2}$ -диметилпропил (OC₆H₄CHNCH₂)₂CMe₂ различаются лишь наличием в XIII двух Cl-заместителей в позициях 3,5 обоих фенильных циклов. Транс-положения к оксолигандам занимают фенокси-атомы ОЗ лигандов Lⁿ_{тетра}, связи $Re-O3(L^n_{Tetpa})_{mpahc}$ с которыми (средн. 1.995 ± ± 0.001 Å) в среднем всего на 0.016 Å длиннее, чем $Re-O2(L_{Tetra}^n)_{uuc}$ (1.979 ± 0.003 Å). Две аналогичные половинки лигандов Lⁿ_{тетра} примерно взаимно перпендикулярны. Все три металлоцикла шестичленные — центральный ReNC₃N и два периферийных ReNC₃O.

В структуре [ReO(
$$L_{rerna}^{12}$$
)Cl] (XV) [28] (рис. 2)

лиганд — основание Шиффа $L_{tetpa}^{12} = N, N'-3, 6$ -диоксаоктан-1,8-диил)-бис(салицилидениминато) $(OC_6H_4CHNCH_2CH_2OCH_2)_2$ – потенциально гексадентатный (2N + 4O). Однако два эфирных атома О2,3, находящиеся от атома рения на расстояниях >4.2 Å и не входящие в типичный координационный октаэдр $\text{ReO}_{\text{оксо}}(20,2N)$ ($L_{\text{тетра}}$)Cl($L_{\text{моно}}$), участвуют в формировании необычно большого 11-членного центрального металлоцикла $Re(NC_2OC)_2$, связанного с двумя периферийными шестичленными хелатными циклами ReNC₃O. В кристаллической структуре [ReO(L_{Tetpa}^{13})Cl] (XVI) [29] (рис. 2) лиганд – основание Шиффа $L_{\text{тетра}}^{13} =$ = 1-салицилиденаминато-2-(салицилиденаминометил) бензол $OC_6H_4CHNC_6H_4CH_2C_6H_4NCHC_6H_4O$ асимметричен. При координации с атомом рения лиганд L¹³ замыкает три шестичленных металлоцикла: центральный ReNC₃N и два периферийных ReNC₃O. В структуре XVI атом Re, как обычно, смещен из экваториальной плоскости

обычно, смещен из экваториальной плоскости $ON_2Cl: \Delta_{Re} = 0.15 \text{ Å}.$ В структуре комплекса [ReO(L_{Terpa}^{14})Cl] (XVII) [30] (рис. 2), где $L_{Terpa}^{14} = N, N-\delta uc$ (2-оксибензил)-2-пиколиламин (OC₆H₄CH)₂NCH₂(NC₅H₄), есть две независимые молекулы сходного строения (здесь описана одна из них). Атом Cl1 находится в *транс*-позиции к *sp*³-гибридизованному атому N1. Связи типа Re–(*sp*³-N1) (средн. 2.158 ± 0.003 Å) на 0.023 Å длиннее, чем Re–(*sp*²-N2) (средн. 2.135 Å).

Связи типа Re–O1(L_{Tetpa}^{14})_{*mpahc*} (обе 1.964 Å) в среднем на 0.022 Å короче, чем Re–O2(L_{Tetpa}^{14})_{*цuc*} (1.986 ± ± 0.001 Å). Центральный металлоцикл ReNC₂N пятичленный, два периферийных металлоцикла ReN₃O (в конформации "твист-ванны") шестичленные. Средний параметр $\Delta_{Re} = 0.124$ Å.

В структурах [ReO(L_{rerna}^{14})Cl] · CHCl₃ · H₂O (XVIII) [31], [ReO(L^{15a}_{тетра})Cl] · CHCl₃ (XIX) [31] и [ReO(L¹⁵⁶_{тетра})Cl] (**XX**) (рис. 2) [31] в комплексных молекулах [ReO(L_{Tetpa}^{n})Cl] тетрадентатно-*mpuc*(хелатные) лиганды $L_{Tetpa}^{15} = N, N-\delta uc$ (2-оксибензил)-N,N'-R₂-этилендиамин (OC₆H₄CH)₂NCH₂CH₂NR₂, R = Me (15a) и Et (15б), имеют близкое строение, особенно L^{15a}_{гетра} и L¹⁵⁶_{тетра}, различающиеся только заместителями R₂ при атоме N2. Во всех трех структурах XVIII-XX, как и в описанной выше структуре XVII, связи Re–O2($L_{\text{тетра}}^{n}$)_{*тетра*} (средн. 1.949 ± 0.016 Å) короче, а не длиннее (в среднем на 0.034 Å), чем Re-O3(L_{retroa}^{n})_{иис} (средн. 1.983 ± \pm 0.006 Å). В структуре XVIII связь Re–N1(L_{Tetpa}^{14}), *транс* к Re-Cl (2.162 Å), на 0.024 Å длиннее, чем Re-N2(L¹⁴_{тетра}), *транс* к Re-O3(L¹⁴_{тетра}) (2.138 Å), тогда как в структурах XIX, XX, наоборот, первая из этих связей (средн. 2.184 ± 0.006 Å) в среднем на 0.069 Å короче, чем вторая (средн. 2.253 ± 0.016 Å). Этот факт, по мнению авторов [31], определяется более слабым связыванием группы NR₂ с атомом рения и более сильным трансвлиянием атома О-(феноксид) по сравнению с хлоролигандом. Более длинную связь Re-N1, чем Re-N2, в структуре XVIII авторы [31] объясняют разной гибридизацией двух атомов азота (sp^3 для N1 и sp^2 для N2). Во всех трех структурах пятичленный металлоцикл ReNC₂N соединен одной связью Re-N1 с двумя шестичленными хелатными циклами ReNC₃O. Параметр Δ_{Re} в трех структурах близок к 0.1 Å.

В кристаллической структуре [ReO(L_{Terpa}^{16})Cl] (XXI) [32] (рис. 2), $L_{Terpa}^{16} = N$ -(пиридин-2-ил)-N-(2-окси-5-нитробензил)лейцинат OC(=O)C(CH₂ · · *изо*-Pr)N[CH₂(NC₅H₄)]CH₂C₆H₃(NO₂)O, три металлоцикла – два пятичленных (ReNC₂N, ReNC₂O) и шестичленный (ReNC₃O) – сочленены по одной связи Re–N. Связь Re–O1(L_{Terpa}^{16})*мранс* (2.001 Å) всего на 0.008 Å короче, чем Re– O4(L_{Terpa}^{16})*иис* (1.993 Å).

В структуре соединения [ReO($L_{\text{тетра}}^{17}$)Cl] · 3CHCl₃ (**XXII**) [33] в комплексной молекуле (рис. 2) две половинки лиганда $L_{\text{тетра}}^{17} = 2,2'$ -(2-метилпропан-



Рис. 2. Строение комплексов [ReO ($L_{\text{тетра}}^{10}$)Cl] (XIII), [ReO($L_{\text{тетра}}^{12}$)Cl] (XII), [ReO($L_{\text{тетра}}^{13}$)Cl] (XVI), [ReO($L_{\text{тетра}}^{13}$)Cl] (XVI), [ReO($L_{\text{тетра}}^{16}$)Cl] (XXI), [ReO($L_{\text{тетра}}^{16}$)Cl] (XXI), [ReO($L_{\text{тетра}}^{17}$)Cl] (XXII).

1,2-диил)-бис(нитрило)метилидендифенолят ОС₆H₄CHNCH₂ · ОС₆H₄CHNCMe₂ различаются только наличием в одной из них двух Ме-заместителей при атоме азота. Центральный пятичленный хелатный цикл ReNC₂N соединен с двумя периферийными шестичленными металлоциклами ReNC₃O двумя связями Re–N. Связь Re–O2(L_{TeTPa}^{17})_{*mpahc*} (2.009 Å) на 0.016 Å длиннее, чем Re–O4(L_{TeTPa}^{17})_{*uuc*} (1.993 Å).



Рис. 3. Строение комплексов [ReO (L_{TeTDa}^{18})(NCS)] (XXIV), [ReO(L_{TeTDa}^{20})(PPh₃)] (XXVII), [ReO(L_{TeTDa}^{22})(PPh₃)] (XXIX).

Комплексы [ReO(
$$L_{mempa}^{n}$$
)($L_{моно}$)_{цис}],
n = 17–19, $L_{uuc} = NCS$, CN

Известна кристаллическая структура четырех комплексов указанного в заголовке данной главы состава, содержащих тиоцианатные и цианатный лиганды в *цис*-позициях к кратносвязанным лигандам O(оксо).

Строение комплексной молекулы [ReO(L¹⁷_{тетра})(NCS)] (**XXIII**) [33] сходно со струквышеописанного турой комплекса [ReO(L¹⁷_{тетра})Cl)] соединения XXII. Связь Re-O(L¹⁷_{тетра})_{транс} (1.992 Å) на 0.022 Å короче, чем Re- $O(L_{Tetpa}^{17})_{uuc}$ (2.014 Å). Параметр Δ_{Re} в комплексах XXII, XXIII равен 0.2 Å. Два комплекса $[\text{ReO}(L_{\text{тетра}}^n)(\text{NCS})]$ [34] имеют сходное строение и содержат близкие по составу лиганды $L_{\text{тетра}}^{n} =$ = N,N'-R-*бис*(ацетилацетонимин) $[OC(Me)CHC(Me)NCH_2]_2CH_2$ (XXIV, R = пропилен, n = 18, рис. 3) и [OC(Me)CHC(Me)NCH₂]₂ (**XXV**, R =этилен, n = 19). Эти комплексы различаются лишь длиной мостика между двумя атомами N(имин) – соответственно C₂ и C₃. Связи Re-N(NCS)_{uuc} (2.086–2.100 Å) в структуре XXIII–XXV несколько короче (или сопоставимы) с аналогичной связью в мономерном комплексе [Re(Lⁿ_{тетра})(NCS)(PPh₃)] [33] (2.100 Å) и короче, чем в димерном соединении [Re(L¹⁷_{тетра})(NCS)](μ-O) [33] (2.130 Å). Лиганды NCS в структурах XXIII–XXV практически линейные. В двух структурах пары периферийных шестичленных металлоциклов ReNC₃O соединены двумя связями Re-N с центральными шести- и пятичленным циклами ReNC₃N и ReNC₂N соответственно в L_{Tetpa}^{18} и L_{Tetpa}^{19} .

В структуре [ReO(L_{terpa}^{18})(CN)] (XXVI) [34] в *цис*-позиции к оксолиганду расположен атом углерода цианатного лиганда. Связи Re–O(L_{terpa}^{18}) в *транс*- и *цис*-позициях к лиганду O(оксо) соизмеримы по длине (соответственно 2.038 и 2.039 Å). Связь Re–C(CN) в структуре XXVI (2.138 Å) попадает в интервал значений 2.102–2.140 Å комплексов Re(V) с цианатными лигандами ([35] и ссылки в ней).

Строение комплексов [
$$ReO(L_{mempa}^n)(PR_3)$$
]⁺,
 $n = 18-20, R = Ph, Et$

Во всех четырех описанных в данной главе структурно исследованных соединениях, содержащих нейтральные фосфиновые лиганды PR_3 (R = Ph, Et), есть однозарядные комплексные катионы и противионы PF_6^- . Отметим, что ранее описанные комплексы, содержащие однозарядные лиганды $L_{моно}$ в *цис*-позициях к O(оксо) (Cl⁻, NCS⁻, CN⁻), нейтральные.

В комплексном катионе структуры [ReO($L_{reтpa}^{20}$)(PPh₃)](PF₆) (**XXVII**) [36] (рис. 3) лиганд $L_{reтpa}^{20} = (N,N'-$ *бис*(ферроценилметил)-4,7-диазадекан-2,9-диксо) [OC(Me)CH₂N(CH₂CpFeCp)CH₂](Cp = C₅H₅) замыкает с атомом рения три пятичленных металлоцикла: центральный ReNC₂N(A) и сочлененные с ним по связям Re–N двахелатных кольца ReNC₂O (Б1, Б2). Конформация $цикла A – <math>\delta$, колец Б1, Б2 – λ по номенклатуре [37]. Как обычно, связи Re–O($L_{reтpa}^{20}$) в *транс-* и *цис*-положениях к O(оксо) соизмеримы по длине (соответственно 1.929 и 1.922 Å, $\Delta = 0.007$ Å). Следует отметить существенную разницу длин связей рений—азот: Re–N1(L_{Tetpa}^{20}), *транс* к Re–P (2.177 Å), на 0.115 Å короче, чем Re–N2(L_{Tetpa}^{20}) (2.292 Å). По мнению авторов [36], это различие определяется разной величиной трансвлияния атомов кислорода и фосфора.

Определена кристаллическая структура трех соединений [38]: [ReO(L¹⁹_{тетра})(PEt₃)](PF₆) (**XXVIII**), $[\text{ReO}(\text{L}_{\text{Tetpa}}^{18})(\text{PR}_3)](\text{PF}_6) \cdot \text{Solv}, \text{ } \text{R}_3 = \text{PPh}_3, \text{ Solv} =$ = CH_2Cl_2 (XXIX); R_3 = PhEt₂, Solv = 0.5CH₃OH (XXX), содержащих близкие по составу комплексы [ReO(L_{Tetpa}^{n})(PR₃)] (n = 19, R = Et; n = 18, R = Ph (рис. 3); n = 18, R₃ = Et₂Ph). В структурах XVIII и XXX есть по две независимые молекулы сходного состава. Параметр Δ_{Re} в трех структурах близок к 0.20 Å. В соединении XXVIII связь Re-O2(L¹⁹_{тетра})_{*транс*} (средн. 2.079 Å) на 0.054 Å длиннее, чем Re–O1($L_{\text{тетра}}^{19}$)_{*uuc*} (средн. 2.025 Å). В структурах XXIX, XXX, наоборот, связи Re-O1(L¹⁸_{тетра})_{иис} (2.026, средн. 2.028 Å) не короче, а несколько длиннее (соответственно на 0.028, в среднем на 0.013 Å), чем Re-O2(L¹⁸_{тетра})_{тетра}) (1.998, средн. 2.015 Å). В отличие от структуры XVII, в структурах XVIII–XXX два типа связей $\text{Re-N}(\text{L}^{n}_{\text{тетра}})$ (в *транс*-позициях к $\text{Re}-O(L_{\text{тетра}}^n)$ и к Re-P) соизмеримы по длине: интервал средних значений составляет соответственно 2.030-2.081 и 2.065-2.095 Å, т.е. первые не длиннее вторых, как в структуре XVII, а наоборот, несколько короче. Расстояния Re–P в четырех описанных выше структурах (2.472–2.525 Å) попадают в интервал аналогичных расстояний рений-фосфор в оксокомплексах Re(V): 2.39–2.55 Å [39, 40 и ссылки в них].

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) С ТЕТРАДЕНТАТНО-ХЕЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ (20, 2N)

В табл. 1 приведены средние значения основных геометрических параметров в структурах I–XXX.

Следует отметить две особенности стереохимии октаэдрических монооксокомплексов металлов V–VII групп, в том числе рения.

1. Выбор *транс*-партнера (при наличии конкурирующих лигандов) определяется "правилом самосогласованности" [2]: в *транс*-положении к кратносвязанному лиганду O(оксо), как правило, располагается наименее поляризуемый нейтральный σ-донорный лиганд (атом), связь с которым легче ослабить, а не отрицательно заряженный (ацидо) лиганд (атом). 2. Связи Re–L, *транс* к O(оксо), удлиняются из-за структурного проявления трансвлияния кратносвязанного оксолиганда.

В 22 соединениях в *транс*-положениях к кратносвязанным оксолигандам расположены ацидоатомы кислорода тетрадентатно-хелатных лиган-

дов $L_{\text{тетра}}^{n}$. В двух комплексах *транс*-позиции к лигандам O(оксо) занимают нейтральные атомы O(H₂O), в трех соединениях — однозарядные атомы O(OR), еще в трех комплексах — лиганды Cl⁻.

Второе из вышеупомянутых правил реализуется в трех соединениях: I, II, VI (табл. 2): связи Re– O(H₂O) и Re–O(OReO₃) (2.247–2.276 Å) существенно удлинены, как и связи Re–Cl_{транс} в комплексах IX–XI (2.466–2.518 Å). В этих двух случаях можно говорить о СПТВ кратносвязанного оксолиганда.

В остальных 24 соединениях с отрицательно

заряженными атомами кислорода лигандов $L_{\text{тетра}}^{n}$ (22 структуры: IV, V, VIII, XII–XXX), OPhOMe (III) и OMe (VII) в *транс*-позициях к O(оксо) реализуется принципиально другой вариант. В этих комплексах связи $\operatorname{Re-O}(L)_{mpahc}$, $\operatorname{Re-O}(OR)$ (1.911–2.079 Å) сопоставимы по длине, несколько длиннее или заметно короче, чем Re-O(L), иис (1.922-2.046 Å, $\Delta = -0.050...+0.054$ Å, средн. -004 Å). На первый взгляд, этот факт противоречит "правилу самосогласованности" [2]. Однако на самом деле вышеупомянутые связи Re–O(L) и Re-O(OR)⁻ в *транс*-позициях к оксолигандам можно рассматривать как имеющие повышенную кратность, так как они соизмеримы по длине (а не удлинены вследствие СПТВ) с величинами $Re-O(L, OR)_{uuc}$, т.е. в данном случае можно говорить о псевдодиоксокомплексах, содержащих два лиганда (O(оксо) и O(L, OR)_{транс}) повышенной кратности. Напомним, что в d^2 -комплексах металлов V-VII групп, в том числе рения, два кратносвязанных лиганда всегда располагаются в транс-позициях друг к другу.

Следует отметить весьма широкий интервал средних значений длин связей Re-N_{uuc} (2.007–2.235 Å). При этом в ряде структур, например в XVII–XX, XVII, два индивидуальных расстояния Re-N существенно различаются в зависимости от *транс*-партнера (хлор, фосфор, $O(L_{\text{тетра}})$), подробнее об этих фактах см. при описании конкретных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности строения трех десятков моноядерных октаэдрических монооксокомплексов d^2 -Re(V), [ReO($L_{reтpa}^n$)($L_{моно}$)] с тетрадентатно-хелатными (2O, 2N) ($L_{reтpa}^n$) и моноден-

Параметр	Интервалы значений (Å), число примеров (в фигурных скобках) и средние значения с их разбросом (в круглых скобках)
Re-O(оксо)	$1.664 - 1.721 \{30\} (1.689 \pm 0.032)$
$\operatorname{Re-O}(\operatorname{L}^{n}_{\operatorname{retpa}})_{mpahc}$	$1.929-2.079$ {22} (1.992 ± 0.087)
$\operatorname{Re-O}(\operatorname{L}^{n}_{\operatorname{rerpa}})_{uuc}$	1.922 - 2.046 (30) (2.001 ± 0.079)
$\Delta \{ \text{Re-O}(L^n_{\text{Tetpa}}) \}$	$-0.0500.054$ {22} (-0.004 ± 0.058)
Re–O(H ₂ O) _{mpahc}	$2.247, 2.276$ {2} (2.262 ± 0.015)
Re–O(OR) _{mpahc}	1.911, 1.989 {2} (1.950 \pm 0.039)
Re–O(OR) _{µuc}	$1.946 - 1.955$ {3} (1.951 ± 0.005)
$\Delta \{\text{Re-O(OR)}\}_{\text{средн.}}$	-0.001
Re–O(OReO ₃) _{mpahc}	2.271 {1}
$\text{Re-N}(L^n_{\text{Tetpa}})_{uc}$	$2.007 - 2.235$ (30) (2.097 ± 0.147)
Re–Cl _{mpahc}	$2.466 - 2.518$ {3} (2.493 ± 0.027)
Re–Cl _{uuc}	$2.342 - 2.440$ {11} (2.388 ± 0.052)
$\Delta \{\text{Re-Cl})_{\text{средн}} \}$	0.101
Re–N(NCS) _{uuc}	$2.086 - 2.100$ {3} (2.091 ± 0.009)
Re-P _{uuc}	$2.472 - 2.525$ {4} (2.492 ± 0.033)
Re-C(CN)_{uuc}	2.131 {1}

Таблица 2. Основные геометрические параметры (Å) мономерных октаэдрических монооксокомплексов [ReO(Lⁿ_{тетра})(L_{моно})] с тетрадентатно-хелатными (2O, 2N) лигандами

татными (L_{MOHO}) лигандами. Показано, что в *транс*-положениях к кратносвязанным оксолигандам располагаются преимущественно (в 22 из 30 случаев) атомы O(L_{TeTPA}^{n}) и существенно реже монодентатные лиганды L_{MOHO} (H_2O , OR⁻, Cl⁻ – соответственно 2, 3 и 3 примера). Изучены случаи геометрической (*транс, цис*) изомерии в двух тройках комплексов [ReO(L_{TeTPA}^{n})(L_{MOHO})], $L_{MOHO} = OR^{-}$ или Cl⁻.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Порай-Кошиц М.А., Гилинская Э.А. Кристаллохимия. М.: ВИНИТИ. Итоги науки и техники, 1966. С. 126.
- Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1975. Т. 1. № 8. С. 1271.
- 3. *Griffith F., Wicing C.* // J. Chem. Soc. A. 1968. № 3. P. 379.

4. Порай-Кошиц М.А. // Изв. Югосл. кристаллогр. центра. 1974. Т. 9. С. 19.

- 5. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.
- 6. Shustorovich E.M., Porai-Koshits M.A., Buslaev Yu.A. // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 17. № 1. P. 1.
- 7. Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С. // Успехи химин. 1990. Т. 59. № 1. С. 86.
- 8. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. 2002. V. 58B. № 2. P. 380.
- 9. Sergienko V.S., Churakov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 14. P. 1708. https://doi.org/10.1134/S0036023616140047
- Sergienko V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. Р. 751. [Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 766.] https://doi.org/10.1134/S0036023617060195
- 11. Sergienko V.S., Churakov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. С. 1326. [Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1337.]

https://doi.org/10.1134/S0036023617100151

- Sergienko V.S., Churakov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 5. Р. 631. [Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 601.] https://doi.org/10.1134/S0036023618050121
- 13. Sergienko V.S., Churakov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. Р. 753. [Сергиенко В.С., Чураков А.В.

// Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 718.] https://doi.org/10.1134/S0036023618060219

- Sergienko V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1757.
 - https://doi.org/10.1134/S0036023618140048
- 15. Sergienko V.S., Churakov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 5. Р. 332. [Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 5. С. 276.] https://doi.org/10.1134/S1070328419030072
- 16. *Sergienko V.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 439. https//doi.org/10.1134/S1070328419060071 [*Сергиенко В.С.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 378.
- 17. Sergienko V.S., Churakov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 9. C. 651. https//doi.org/10.1134/S1070328419080074 [Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Корд. химия. 2019. Т. 45. № 9. С. 553.
- Sergienko V.S., Churakov A.V. // Crystallography Rep. 2014. V. 59. № 3. Р. 300. [Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 341.] https://doi.org/10.7868/S0023476114030199
- Sergienko V.S., Churakov A.V. // Crystallography Rep. 2013. V. 58. № 1. Р. 5. [Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 1. С. 3.] https://doi.org/10.1134/S106377451301010112
- 20. Sergienko V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. С. 1127. [Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 945.] https://doi.org/10.1134/S0036023619090183
- Ison E.A., Cessarich J.E., Du G. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 6. P. 2385.
- 22. Benny P.D., Barnes C.L., Piekarski P.M. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 20. P. 6516.
- 23. Jurison S., Lindoy L.F., Dancey K.P. et al. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. № 1. P. 227.

- 24. van Bommel K.J., Verboom W., Kooijman H. et al. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 17. P. 4197.
- 25. Banbery H.J., McQuillan F., Hamor T.A. et al. // Polyhedron. 1989. V. 8. № 4. P. 559.
- 26. Zwettler N., Schachner J.A., Belay F., Mösch-Zanetti N.C. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 27. P. 5973.
- 27. Hermann W.A., Rauch M.U., Artus G.R.J. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 7. P. 1988.
- 28. Banbery H.J., McQuillan F., Hamor T.A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989. № 7. P. 1405.
- 29. Gerber T.I.A., Luzipo D., Mayer P. // J. Coord. Chem. 2005. V. 58. № 16. P. 1505.
- 30. *Mayer P., Yumata N.C., Gerber T.I.A., Abrahams A. //* S. Afr. Chem. 2010. V. 63. № 1. P. 40.
- 31. *Mondal A., Sarcar S., Chopra D. et al.* // Dalton Trans. 2004. № 17. P. 3244.
- 32. Basak S., Rajak K.K. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 8813.
- 33. *Rotsch D.A., Reining K.M., Weis E.M. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 1164.
- Green J.L., Benny P.D., Engelbrecht H.P. et al. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 2005. V. 35. № 1. P. 35.
- 35. *Battistuzzi R., Saladini M.* // Acta Crystallogr. 1991. V. 47C. № 3. P. 501.
- 36. Knoesen O., Wessels P.L., Görls R., Lotz S. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 6. P. 1199.
- Cremer D., Pople J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1354.
- 38. *Benny P.D., Green J.L., Engelbercht H.P. et al.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 7. P. 2381.
- Volkert W.A., Offman T.J. // J. Chem. Rev. 1999. V. 93. P. 1137.
- 40. Bolzati C., Porchia M., Bandoli G. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 315. P. 205.

_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ____ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546+546.39+546.185+546.924+547.53.024+548.312.2

НОВЫЕ ГЕКСАБРОМОПЛАТИНАТЫ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ $[Ph_3PR]_2[PtBr_6], R = CH_3, CH=CH_2, CH_2CH=CH_2$

© 2021 г. А. Р. Зыкова^{а,} *, В. В. Шарутин^а, О. К. Шарутина^а

^а Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), пр-т им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

> *e-mail: aesya@mail.ru Поступила в редакцию 02.07.2020 г. После доработки 19.08.2020 г. Принята к публикации 25.08.2020 г.

С целью расширения знаний об ионных гексабромсодержащих комплексах платины(IV), перспективных в качестве катализаторов химических реакций и биологически активных веществ, синтезирован следующий ряд соединений: [Ph₃PCH₃]₂[PtBr₆] (I), [Ph₃PCH=CH₂]₂[PtBr₆] (II), [Ph₃PCH₂CH=CH₂]₂[PtBr₆] (III). Комплексы I–III представляют собой кристаллы красного цвета, полученные из гексабромоплатината калия и бромидов органилтрифенилфосфония в ацетонитриле с выходом 90–94%. Строение полученных соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии. В кристаллах комплексов I–III присутствуют тетраэдрические катионы фосфония. Тетраэдрическая конфигурация катионов приближается к идеальной. В гексабромоплатинатных октаэдрических анионах *транс*-углы BrPtBr равны 180°, *цис*углы близки к теоретическому значению 90°. Структура кристаллов образована слабыми водородными связями Br⁻⁻H–C между катионами и анионами.

Ключевые слова: бромиды фосфония, гексабромоплатинат калия, ацетонитрил, гексабромоплатинаты фосфония, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X21010141

введение

Октаэдрическая координационная сфера платины обусловливает широкие возможности для точной настройки фармакологических свойств соединения [1, 2]. Комплексы четырехвалентной платины являются кинетически инертными по сравнению с аналогичными комплексами двухвалентной платины [3]. Препараты на основе платины(IV) обладают рядом преимуществ: более высокой стабильностью свойств, более длительным периодом полураспада в крови и более низкой токсичностью [4]. Функциональность препаратов, как полагают, зависит от восстановления Pt(IV) до Pt(II) in vivo, в результате чего образуются реакционноспособные интермедиаты, которые могут взаимодействовать с ДНК, приводящие к запрограммированной гибели опухолевой клетки [5, 6].

Гексахлороплатинаты(IV) проявляют противоопухолевую активность против клеточной линии аденокарциномы легкого человека (А549) и клеточной линии карциномы носоглотки человека (CNE-2) [7]. Ранее нами была выявлена антимикробная активность гексахлороплатинатов(IV) аммония в отношении Escherichia coli штамма М- 17 [8]. Гексахлороплатинаты(IV) применяют также в качестве катализаторов реакций, проводимых в ионных жидкостях [9, 10].

В литературе известно только несколько гексабромоплатинатных комплексов, содержащих в качестве катионов протонированные гетероциклические соединения (замещенный имидазол, фенантролин, пиридин) [11–15], которые успешно применяются в качестве катализатора гидросилилирования фенилацетилена триэтилсиланом [11]. Другой пример практического применения заключается в получении твердых растворов на основе термического разложения бинарных комплексов, содержащих тугоплавкие металлы [15].

С целью установления особенностей синтеза и строения гексабромоплатинатных комплексов фосфония нами получены и структурно охарактеризованы ионные комплексы платины(IV) [Ph₃PCH₃]₂[PtBr₆], [Ph₃PCH=CH₂]₂[PtBr₆] и [Ph₃PCH₂CH=CH₃]₂[PtBr₆].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез [Ph₃PCH₃]₂[PtBr₆] (I). К раствору 47 мг (0.1 ммоль) бромида метилтрифенилфосфония в

3 мл ацетонитрила приливали раствор 50 мг (0.06 ммоль) гексабромоплатината калия в 3 мл ацетонитрила. После сливания растворов смесь выдерживали в течение 48 ч, фильтровали, промывали ацетонитрилом. Раствор медленно испаряли до объема 0.5 мл, наблюдали образование кристаллов. Выход 72 мг (90%), красные кристаллы, $t_{пл}$ = 234°C. ИК-спектр (v, см⁻¹): 3058, 2971, 2905, 2361, 1584, 1479, 1436, 1403, 1342, 1332, 1317, 1163, 1115, 1025, 995, 974, 893, 782, 747, 717, 690, 515, 502, 475, 429.

	С	Н
Найдено, %:	37.1;	2.99.
Для C ₃₈ H ₃₆ Br ₆ PtP ₂		
вычислено, %:	37.16;	2.93.

Соединения II и III синтезировали аналогично.

[Ph₃PCH=CH₂]₂[PtBr₆] (II). Красные кристаллы, выход 93%, *t*_{разл} = 219°С. ИК-спектр (v, см⁻¹): 3058, 3015, 2988, 2955, 2852, 2361, 1584, 1481, 1434, 1386, 1340, 1313, 1265, 1186, 1161, 1113, 1017, 995, 979, 848, 755, 738, 725, 689, 599, 536, 490, 480, 437, 419.

	С	Н
Найдено, %:	38.26;	2.94.
Для C ₄₀ H ₃₆ P ₂ Br ₆ Pt		
вычислено, %:	38.31;	2.87.

[Ph₃PCH₂CH=CH₂]₂[PtBr₆] (III). Красные кристаллы, выход 94%, *t*_{пл} = 238°С. ИК-спектр (v, см⁻¹): 3034, 3011, 2981, 2865, 2361, 1632, 1603, 1582, 1481, 1435, 1388, 1312, 1186, 1161, 1111, 995,

975, 924, 836, 810, 783, 753, 743, 720, 689, 616, 598, 538, 516, 505, 457, 437.

	С	Н
Найдено, %:	39.26;	2.94.
Для $C_{42}H_{40}Br_6P_2Pt$		
вычислено, %:	39.34;	3.12.

ИК-спектры регистрировали на инфракрасном спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетках КВг в области 4000–400 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов I–III (ССDС 1988380 для I, 1988472 для II, 1989018 для III, deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk) выполнен на дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Мо K_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Обработку данных, редактирование и уточнение параметров элементарной ячейки и структур проводили по программам SMART и SAINT-*Plus* [16], SHELXL/PC [17] и OLEX2 [18]. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов I—III осуществляли взаимодействием бромидов органилтрифенилфосфония с гексабромоплатинатом калия в ацетонитриле (мольное соотношении реагентов 2:1). Преимуществами данного метода синтеза являются одностадийность, высокий выход и чистота целевого продукта.

$$2[Ph_{3}PR]Br + K_{2}PtBr_{6} \xrightarrow{CH_{3}CN} [Ph_{3}PR]_{2}[PtBr_{6}] + 2KBr,$$

$$R = CH_{3}(I), CH = CH_{2}(II), CH_{2}CH = CH_{2}(III).$$

При испарении растворителя наблюдали образование красных кристаллов с выходом до 94%.

Известно, что поглощение связей Р–С_{Рh} проявляется в интервале частот 1450–1435 см⁻¹ [19]. Так, в ИК-спектрах соединений I–III присутствуют полосы поглощения при 1436, 1434 и 1435 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей фосфор–углерод фенильных колец в катионах. В полученных спектрах наблюдаются полосы поглощения при 3058 (I), 3058 (II) и 3034 см⁻¹ (III), которые отвечают колебаниям С_{Ar}–Н и проявляются в области 3080–3030 см⁻¹. Присутствуют также полосы поглощений, связанные с валентными колебаниями алкильных и алкенильных групп: –СH₃ 2971 (I), –СH₂ 2852, 1481 (II), 2865, 1481 (III), –CH=CH₂ 995 см⁻¹ (III) [20].

Кристаллическая структура комплексов I–III состоит из тетраэдрических катионов и октаэдрических анионов. В катионах кристаллов I–III атомы углерода С_{Аг} и С_R, связанные с фосфором, лежат в вершинах искаженного тетраэдра (рис. 1–3). Алкильная группа в катионах метилтрифенилфосфония I статистически разупорядочена по двум положениям. В структуре комплекса II присутствуют два типа кристаллографически независимых катионов [Ph₃PCH=CH₂]²⁺. Углы СРС оттеоретического клоняются ОТ значения: 108.4(3)°-111.4(2)° $107.8(2)^{\circ} - 111.0(2)^{\circ}$ (I), 106.8(2)°-111.3(2)° (II), 107.8(3)°-112.3(3)° (III). Длины связей Р-С_{Рh} (1.788(5)-1.794(5) Å (I), 1.792(5)—1.797(5), 1.799(5)—1.804(5) Å (II), 1.786(6)—1.792(6) Å (III)) равнозначны, как и расстояния Р-С_R (1.800(6) Å (I), 1.776(5), 1.781(5) Å

Параметр	I	Ш	III
M	1229.16	1253.18	1281.23
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_{1}/n$	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$
<i>a</i> , Å	10.214(6)	9.968(9)	10.297(9)
b, Å	13.023(6)	14.533(11)	10.705(10)
c, Å	15.219(7)	14.784(15)	10.882(10)
α, град	90.00	94.50(5)	80.92(4)
β, град	97.64(2)	102.86(5)	69.47(4)
ү, град	90.00	93.05(4)	73.95(5)
<i>V</i> , Å ³	2006.4(17)	2076(3)	1077.1(18)
Ζ	4	2	1
$ ho_{\rm выч},$ г/см 3	2.035	2.005	1.975
μ, мм ⁻¹	9.577	9.259	8.925
<i>F</i> (000)	1164.0	1188.0	610.0
Размер кристалла, мм	$0.49 \times 0.24 \times 0.19$	$0.17\times0.15\times0.13$	$0.34 \times 0.21 \times 0.12$
Область сбора данных по θ, град	6.24-68.98	6.00-50.12	6.55-56.99
Интервалы индексов отражений	$-16 \le h \le 16,$ $-20 \le k \le 20,$ $-24 \le l \le 24$	$-11 \le h \le 11,$ $-17 \le k \le 17,$ $-17 \le l \le 17$	$-13 \le h \le 13,$ $-14 \le k \le 14,$ $-14 \le l \le 14$
Измерено отражений	57080	53254	30583
R _{int}	0.0736	0.0484	0.0453
Независимых отражений	8434	7328	5465
Переменных уточнения	215	445	239
GOOF	1.010	1.027	1.108
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0450, wR_2 = 0.0859$	$R_1 = 0.0261, wR_2 = 0.0594$	$R_1 = 0.0401, wR_2 = 0.0748$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.1002, wR_2 = 0.1056$	$R_1 = 0.0399, wR_2 = 0.0654$	$R_1 = 0.0503, wR_2 = 0.0792$
Остаточная электронная плот- ность (min/max), e/Å ³	1.95/-3.39	0.81/-0.94	2.04/-1.46

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III



Рис. 1. Геометрия катиона и аниона в комплексе I, атомы показаны в виде эллипсоидов тепловых колебаний с вероятностью 40%.



Рис. 2. Геометрия катиона и аниона в комплексе II, атомы показаны в виде эллипсоидов тепловых колебаний с вероятностью 40%.

(II), 1.792(6) Å (III)). Геометрические параметры совпадают со значениями аналогичных фосфониевых катионов [21–25]. Центральный атом платины координирует шесть атомов брома, которые образуют октаэдр. В анионах всех исследованных комплексов атомы платины находятся в частных позициях – координаты платины совпадают с координатами центра инверсии, из-за этого октаэдрический фрагмент симметричен. В октаэдрических анионах *транс*-углы BrPtBr равны теоре-

тическому значению (180.0° (I); 180.0° (II), 180.0° (II)), *цис*-углы составляют 89.52(4)°-90.48(4)° в I, 89.36(7)°-90.64(7)°, 88.90(6)°-91.10(6)° в II, 89.32(6)°-90.68(6)° в III. Связи Pt-Br сопоставимы по длине и составляют 2.4626(11)-2.4694(12) Å в I, 2.4688(18)-2.4721(19), 2.458(2)-2.4638(18) Å в II, 2.4621(18)-2.4655(18) Å в III, что меньше суммы ковалентных радиусов атомов платины и брома (2.56 Å [26]).



Рис. 3. Геометрия катионов и анионов в комплексе III, атомы показаны в виде эллипсоидов тепловых колебаний с вероятностью 40%.



Рис. 4. Вид кристаллической упаковки комплекса I вдоль оси *a* (а), комплекса II вдоль оси *b* (б) и комплекса III вдоль оси *a* (в).

В кристаллах комплексов I–III присутствуют слабые водородные связи Вг^{...}H–С (2.964–3.033, 2.863–2.913, 2.908–3.010 Å) (рис. 4). Каждый катион в I и III имеет короткие контакты с четырьмя

анионами, а в II — с двумя анионами. В кристаллах I и III в цепочках из катионов присутствуют короткие контакты H[…]H (2.26 Å). Анионные цепочки Br[…]Br в кристаллах отсутствуют, возмож-

но, из-за большого размера фосфониевых катионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез новых ионных гексабромоплатинатов(IV) фосфония и исследовано их строение. Структура кристаллов сформирована за счет водородных связей катионов с анионами. Полученные комплексы могут быть использованы для изучения биологической и каталитической активности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wheate N.J., Walker S., Craig G.E., Oun R. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 8113. https://doi.org/10.1039/C0DT00292E
- Galanski M., Keppler B.K. // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2007. V. 7. P. 55. https://doi.org/10.2174/187152007779314017
- Petruzzella E., Sirota R., Solazzo I. et al. // Chem. Sci. 2018. V. 9. P. 4299.
- Li Z., Chen Y., Zhifang Liu Z. // Monatshefte f
 ür Chemie – Chemical Monthly. 2020. V. 151. P. 353. https://doi.org/10.1007/s00706-020-02561-1
- Lakomska I., Wojtczak A., Sitkowski J. et al. // Polyhedron. 2008. V. 27. P. 2765. https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.05.032
- 6. *Alvarado-Soto1 L., Ramirez-Tagle R. //* J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 5. P. 688. https://doi.org/10.1134/S0022476620050030
- 7. *Zhao J., Chen F., Han Y. et al.* // Molecules. 2018. V. 23. P. 1397.
 - https://doi.org/10.3390/molecules230613972018
- Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 4. Р. 1. [*Ткачёва А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 4. С. 599.] https://doi.org/10.1134/S1070363220040155
- Elmali A., Elerman Y., Eren G. et al. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2005. V. 60. P. 164. https://doi.org/10.1515/znb-2005-0206
- 10. Bell K.J., Westra A.N., Warr R.J. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2008. V. 47. P. 1745.

- Hu J.J., Li F., Hor T.S. // Organomet. Chem. 2009. V. 28. P. 1212. https://doi.org/10.1021/om800978j
- Kim N., Ha K. // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2010. V. 225. P. 37. https://doi.org/10.1524/ncrs.2010.0014
- 13. Ha K. // Z.Kristallogr. New Cryst. Struct. 2013. P. 228.
- 14. *Rosokha S.V., Kumar A.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1138. P. 129.
 - https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.0090022-2860
- 15. Yoshida T. // CSD Commun. (Priv. Commun.) 2016.
- SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.
- 17. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Bruker AXS Inc. 1998. Madison, Wisconsin, USA.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- Преч Э., Бюльцманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений М.: Мир, 2006.
- Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012.
- 21. *Kuznetsov M.L., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. № 24. P. 4683.
- 22. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. 2011. Т. 6. № 33.
- 23. Li H.H., Chen Z.R., Wang C. et al. // Chin. J. Struct. Chem. 2005. V. 24. P. 1318.
- Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Slepukhin P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 9. Р. 1816. [Ткачёва А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Слепухин П.А. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 9. C. 1414.] https://doi.org/10.1134/S1070363219090147
- 25. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S., Andreev P.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. Р. 1178. [Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С., Андреев П.В. // Журн. неорган. химии. 2018. V. 63. № 9. С. 1153.] https://doi.org/10.1134/S0036023618090188
- 26. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. https://doi.org/10.1039/B801115J

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18

ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. В. М. Волохов^{а, *}, Т. С. Зюбина^{*a*}, А. В. Волохов^{*a*}, Е. С. Амосова^{*a*}, Д. А. Варламов^{*a*}, Д. Б. Лемперт^{*a*}, Л. С. Яновский^{*a*, *b*, *c*}

^аИнститут проблем химической физики РАН,

пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия ^bЦентральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, ул. Авиамоторная, 2, Москва, 111116 Россия

^сМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),

Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

**e-mail: vvm@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 26.05.2020 г. После доработки 03.08.2020 г. Принята к публикации 27.08.2020 г.

Оценка термохимических свойств ряда газообразных веществ (кДж/кг): $C_4N_8O_6$ (2854.0), $C_4HN_7O_4$ (2932.3), $C_4H_2N_6O_2$ (3104.8), $C_2N_6O_4$ (4252.6), $C_2N_8O_4$ (4395.9), $C_2N_6O_3$ (4645.6), $C_2N_8O_4$ (4755.2), $C_2HN_7O_2$ (4815.7), $C_4N_6O_2$ (5153.2), $C_4N_8O_2$ (5609.1) проведена в рамках программного комплекса GAUSSIAN-09 с использованием метода DFT с гибридным функционалом плотности B3LYP на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p) и комбинированных методов G4(MP2) и G4. Для экспериментально изученных веществ $C_2N_6O_4$, $C_2N_6O_3$, $C_2N_8O_4$ рассчитанные на уровне G4 значения энтальпии

 $\Delta_f H_{298}^{\circ}(r)$ больше экспериментальных на 8–15%, что почти вдвое меньше разброса экспериментальных значений для этих соединений. Термохимические данные, ИК-спектры поглощения, структурные параметры и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний высокоэнергетических соединений C₄N₈O₆, C₄HN₇O₄, C₄H₂N₆O₂, C₂N₈O₄, C₂HN₇O₂, C₄N₆O₂, C₄N₈O₂ получены впервые. Продемонстрировано, что использование уровня расчета G4(MP2) для выбранного класса молекул дает очень близкие (в пределах 1–3%) относительно уровня G4 результаты и ведет к существенной (в 3–8 раз) экономии расчетного времени. Однако результаты на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p) отличаются от G4 на 2–11%. Полученные данные могут быть использованы как справочные и позволяют выделить наиболее перспективные группы веществ для работы в качестве высокоэнергетических компонент перспективного топлива.

Ключевые слова: энтальпия образования, квантово-химические расчеты, высокоэнтальпийные вещества, ИК-спектры газообразных молекул, комбинированные методы G4 и G4(MP2) **DOI:** 10.31857/S0044457X21010116

введение

Большой интерес к созданию высокоэнергетических материалов различного назначения стимулируется бурно развивающимися новыми технологиями, особенно в области двигателей перспективных летательных аппаратов. В последнее время в создании новых материалов с определенными свойствами все более важную роль играют современные компьютерные технологии [1–3].

Поскольку одним из основных критериев энергоемкости химического соединения является его стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$, определение этой величины, как экспериментальное, так и расчетное, становится ключевой задачей для оценки эффективности применения того или иного вещества как компонента высокоэнергетических материалов, таких как взрывчатые вещества, ракетное топливо, порох, пиротехнические композиции и пр. В задачах термохимии важно знать, как меняется энтальпия образования (ЭО) вещества при небольших изменениях структуры. Как правило, замещение определенного фрагмента в молекуле на другой сопровождается изменением ЭО. Но часто окружение атома сильно влияет на величины ЭО, поэтому применять широко известные так называемые аддитивные величины ЭО различных фрагментов, чтобы оценить ЭО конкретного соединения, в ряде случаев ненадежно. Желательно знать заранее закономерности изменения ЭО при замещении одного молекулярного фрагмента другим в рядах структурно близких по строению соединений.

Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ$ в том агрегатном состоянии, в котором исследуемое вещество намечено к применению является основным параметром, характеризующим энергоемкость вещества. Эксплуатационные характеристики (удельный импульс топлива, дальность полета и другие) энергоемких соединений и композиций на их основе в достаточно широком диапазоне значений приблизительно линейно зависят от изменения $\Delta_f H^\circ$. Для получения наиболее достоверной оценки перспективности того или иного соединения в энергетических составах различного назначения необходимо иметь как можно более точные величины $\Delta_{f} H^{\circ}$ компонентов, особенно присутствующих в композиции в качестве основного вещества. Из экспериментальных методов определения ЭО на сегодня практически единственным является сжигание вещества в калориметре: исследователи определяют удельную теплоту сгорания в кислороде, после чего рассчитывают ЭО. Калориметрическое измерение собственно теплового эффекта на современном оборудовании осушествляется с высокой точностью при условии 100%-го сгорания вещества до воды, азота и СО2. Часто наряду с азотом в продуктах сгорания образуются и оксиды азота, что требует их количественного определения и ввода поправки на теплоту их образования. Самые прецизионные эксперименты обычно дают средние величины ЭО с точностью 40-50 кДж/кг. При экспериментальном определении ЭО большой проблемой является недостаточно высокая чистота вещества. При этом, как правило, заранее неизвестно, какие микропримеси присутствуют в образце и каково их количество. Например, наличие в качестве примеси 0.1% воды при калориметрическом измерении ЭО октогена ($\Delta_{f}H^{\circ} = 295.15 \text{ кДж/кг}$) дает ошибку 9.5 кДж/кг, что составляет 3% от ЭО октогена, а если загрязнением является вещество с большей удельной теплотой сгорания, чем октоген, например бензол, то каждый 0.1% примеси бензола повысит ЭО на 32.3 кДж/кг, что составляет 11%.

Приведенные выше примеры свидетельствуют о важности применения прямых методов расчета энергетических и термохимических параметров высокоэнергетических веществ, таких как квантово-химические расчеты на основе *ab initio* подходов. Кроме того, квантово-химические методы позволяют осуществлять компьютерный дизайн и с высокой точностью рассчитывать предполагаемые термохимические параметры гипотетических, еще не синтезированных соединений. Это позволяет существенно сузить круг веществ, намеченных к синтезу, и ускорить процесс создания новых видов топлива.

В работе [4] на основании расчетов 454 газообразных веществ проведено подробное сравнение точности метода G4 с методами G2 и G3, а также с экспериментальными данными. Показано, что усредненное отклонение результатов расчетов методом G4 от экспериментальных данных составляет 0.83 ккал/моль. В работе [5] комбинированным методом W4-17 рассчитаны реакции атомизации 200 молекул и радикалов, состоящих из атомов первого и второго ряда, в состав которых входит не более восьми неводородных атомов. Анализ рассмотренных соединений показал, что комбинированные методы G4, Wn, Wn-F12, WnX, ccCA-PS3 обеспечивают среднеквадратичное отклонение расчета от эксперимента от 2.3 до 4.0 кДж/моль, в то время как для методов G3, Gn(MP2) и CBS оно превышает 4.2 кДж/моль. Комбинированный метод G4 дает наилучшие результаты (среднеквадратичные отклонения (СКО) равны 4.0 кДж/моль), однако для высокофторированных и хлорированных систем, таких как SF₆, PF₅, PF₃, BF₃, CCl₄, C₂Cl₂, C_2Cl_4 и C_2Cl_6 , эти отклонения могут достигать 20 кДж/моль. Метод G4(MP2) является наилучшим из комбинированных методов типа Gn(MP2), СКО равны 5.4 кДж/моль. Методы G4(MP2)-6X, ROG4(MP2)-6X, G3(MP2) и G3(MP2)B3 не так хороши, для них СКО находятся в интервале от 6.9 до 9.3 кДж/моль. Комбинированные методы типа CBS (CBS-QB3, ROCBS-QB3 и CBS-4M) приводят к среднеквадратичным отклонениям в диапазоне 8.5-17.7 кДж/моль. Метод ссСА-PS3 дает результаты, близкие к полученным методом G4 (СКО равны 3.8 кДж/моль). Использование метода W1 приводит к снижению СКО до 3.1 кДж/моль. Методы W1-F12 и W1X-п дают сопоставимые с W1 результаты при значительно уменьшенном вычислительном времени - они приводят к СКО между 2.8 (W1X-1) и 3.3 (W1X-2) кДж/моль. Более дорогие вычислительные методы W2-типа дают несколько лучшие результаты с СКО 2.3 (W2-F12), 2.4 (W2) и 2.6 (W2X) кДж/моль. Однако методы типа Wn пока доступны лишь для малых молекул, поэтому в качестве рабочих мы выбрали комбинированные методы G4 и G4(MP2).

Для исследования энергетических возможностей высокоэнтальпийных полиазотистых соединений как компонентов твердого ракетного топлива необходимо знать $\Delta_f H^\circ$ соединения в том фазовом состоянии, в каком оно должно находиться в композиции (чаще всего в твердой фазе). Для перевода параметров вещества из газообразного в твердое состояние необходимо знать энергию сублимации ($\Delta_{sub}H^\circ$). Классический метод измерения $\Delta_{sub}H^\circ$ (или энтальпии парообразования) это измерение температурной зависимости дав-

Таблица 1. Полученные из литературных источников энергии сублимации ($\Delta_{sub}H_{298}^{\circ}$, кДж/кг) и энтальпии $C_2N_6O_4$ (структура 4, табл. 2), $C_2N_6O_3$ (структура 6, табл. 2) и $C_2N_8O_4$ (структура 7, табл. 2) в газообразном ($\Delta_f H_{298}^{\circ}(\Gamma)$, кДж/кг) и кристаллическом состоянии ($\Delta_f H_{298}^{\circ}(\kappa p)$, кДж/кг)

N⁰	Формула	$\Delta_{f}H_{298}^{\circ}({f r}),$ кДж/кг	$\Delta_{ m sub} H_{ m 298}^{\circ},$ кДж/кг	$\Delta_{f} H_{298}^{\circ}(\kappa \mathrm{p}),$ кДж/кг
4	$C_2N_6O_4$	3051.818 ± 16.72 [1] 3678.4 [3]	331.892 ± 83.6 [1]	2719.926 ± 83.6 [1] 2675.2 [3]
6	$C_2N_6O_3$	3031.336 ± 20.9 [1] 4321 [4] 4311 [5]	268.356 ± 83.6 [1] 264.176 ± 14.212 [2]	2762.98 ± 87.78 [1], 2813.976 ± 40.128 [5]
7	$C_2N_8O_4$	3976.016 ± 25.08 [1] 4316 [6] [7]	359.898 ± 83.6 [1]	3616.118 ± 87.78 [1]

ления насыщенных паров испытуемого образца $(\ln p = A + \exp(\Delta_f H^\circ/(RT)))$, но пригодное для точного измерения давление паров многих энергоемких соединений возникает уже при температурах, когда начинается заметное разложение. Кроме того, этот метод неприменим, пока вещество не синтезировано реально, поэтому непригоден для предсказания и прогнозов. Однако можно воспользоваться различными методами оценки энергии сублимации, например, предложенными в работах [6] и [7]. Это позволяет переходить при расчете энтальпии образования вещества от газообразного к кристаллическому состоянию (и обратно).

Для расчета энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ газообразных молекул существует несколько методов различной сложности и точности. Среди них эмпирические и полуэмпирические методы, опирающиеся на предположение об аддитивности энтальпии образования сложной молекулы из групп атомов, энтальпии образования которых известны [8]. Используются также методы, опирающиеся на DFT-расчеты [9–15]. Расчеты на базе комбинированного метода G3 [16–18], проведенные в работах [19–30] при исследовании распада структур типа $C_m H_n$, демонстрируют точность воспроизведения сравнительных энергий в пределах 10 кДж/моль.

В настоящей работе проведен расчет структуры, энтальпии образования и ИК-спектров десяти газообразных молекул ряда высокоэнтальпийных производных гетероциклов на базе фуразана, фуроксана и 1,2,3-триазола: (1) $C_4N_8O_6$ (4,8-динитро-4H,8H-*бис*([1, 2, 5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин), (2) $C_4HN_7O_4$ (4-нитро-4H,8H-*бис*([1, 2, 5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин), (3) $C_4H_2N_6O_2$ (4H,8*H*-*бис*([1, 2, 5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин), (4) $C_2N_6O_4$ ([1, 2, 5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразин), (5) $C_2N_8O_4$ (1-нитро-1H-[1–3]триазоло[4,5-*e*] [1–4]тетразин-5,7-диоксид), (6) $C_2N_6O_3$ ([1, 2, 5]ок-

садиазоло[3,4-*e*] [1–4]тетразин-4,6-диоксид), (7) $C_2N_8O_4$ ([1–4]тетразино[5,6-*e*] [1–4]тетразин-1,3,6,8-тетраоксид), (8) $C_2HN_7O_2$ (1H- [1–3]триазоло[4,5-*e*] [1–4]тетразин-5,7-диоксид), (9) триплет $C_4N_6O_2$, (10) $C_4N_8O_2$ ((4*Z*,9*Z*)-*бис*([1, 2, 5]оксадиазоло)[3,4-*c*:3',4'-*g*] [1, 2, 5, 6]тетразоцин).

В табл. 1 приведены полученные из литературных источников энергии сублимации и энтальпии трех известных веществ: $C_2N_6O_4$, $C_2N_6O_3$ и $C_2N_8O_4$ в газообразном и кристаллическом состоянии. Видно, что разница в экспериментально полученных значениях $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\Gamma)$ достаточно велика (от 10 до 30% от наибольшего значения). В связи с этим возникает вопрос о дальнейшем уточнении этих результатов (например, квантово-химическими методами). Поэтому кроме трех известных, приведенных в табл. 1, нами рассчитаны семь новых, еще не синтезированных веществ (табл. 2), структуры которых приведены на рис. 1.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В данной работе расчет энтальпии образования был проведен методом атомизации исследуемых молекул с применением комбинированных методов G4 и G4(MP2) [4, 31, 32]. Ниже на примере молекулы $C_m H_n$ продемонстрированы основные принципы расчета энтальпии образования методом атомизации газообразных молекул. При этом выполняется наиболее естественная и удобная, на наш взгляд, последовательность расчетов.

На первом этапе рассчитывается энергия атомизации в нерелятивистском приближении: $\sum D_0 = mE_e(C) + nE_e(H) - E_0(C_mH_n)$, где $E_e(C), E_e(H)$ – рассчитанные полные энергии атомов углерода и водорода. Полную энергию молекулы $E_0(C_mH_n)$ рассчитывают по формуле $E_0(C_mH_n) = \varepsilon_0 + ZPE$, где ε_0 – полная энергия молекулы, а ZPE – сумма энергий нулевых колебаний всех колебательных мод молекулы. Энталь-

Nº	Формула <i>М</i> , а.е.м.	Энтальпия			N7.
		ккал/моль	кДж/моль	кДж/кг	– уровень расчета
1	C ₄ N ₈ O ₆	199.7	835.9	3264.0	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	256.094	180.9	757.2	2956.7	G4(MP2)
		174.6	730.9	2854.0	G4
2	C ₄ HN ₇ O ₄	166.8	698.0	3306.5	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	211.097	152.9	639.7	3030.4	G4(MP2)
		147.9	619.0	2932.3	G4
3	$C_4H_2N_6O_2$	136.3	570.6	3435.3	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	166.100	126.8	530.8	3195.7	G4(MP2)
		123.2	515.7	3104.8	G4
4	$C_2N_6O_4$	180.7	756.4	4396.1	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	172.060	178.7	748.0	4347.3	G4(MP2)
		174.8	731.7	4252.6	G4
5	$C_2N_8O_4$	218.8	915.9	4577.8	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	200.074	214.5	897.9	4487.8	G4(MP2)
		210.1	879.5	4395.9	G4
6	$C_2N_6O_3$	180.3	754.7	4835.9	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	156.061	176.3	738.0	4728.9	G4(MP2)
		173.2	725.0	4645.6	G4
7	$C_2N_8O_4$	231.3	967.9	4837.7	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	200.074	231.8	970.0	4848.2	G4(MP2)
		227.4	951.4	4755.2	G4
8	C ₂ HN ₇ O ₂	182.7	764.8	4931.7	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	155.077	181.2	758.5	4891.1	G4(MP2)
		178.4	746.8	4815.7	G4
9	$C_4N_6O_2$	206.6	864.3	5267.4	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	164.084	204.0	853.7	5203.0	G4(MP2)
		202.1	845.6	5153.2	G4
10	$C_4N_8O_2$	272.8	1141.9	5944.4	B3LYP/6-311+G(2d,p)
	192.098	260.1	1088.8	5667.9	G4(MP2)
		257.4	1077.5	5609.1	G4

Таблица 2. Структурные формулы, молекулярные веса и энтальпии рассчитанных молекул, полученные на разных уровнях расчета*

* Для расчета использованы экспериментальные атомные энтальпии образования из NIST-JANAFThermochemicaltables [33]: $\Delta_f H_{298}^{\circ} = 171.288 \pm 0.108$ (C), $\Delta_f H_{298}^{\circ} = 112.974 \pm 0.096$ (N), $\Delta_f H_{298}^{\circ} = 59.554 \pm 0.024$ (O) и $\Delta_f H_{298}^{\circ} = 52.103 \pm 0.001$ (H) (ккал/моль).

пия образования молекулы при 0 К рассчитывается по формуле $\Delta H_f^0(C_m H_n, 0K) = m \Delta H_f^0(C, 0K) + n \Delta H_f^0(H, 0K) - \sum D_0$. Первые два слагаемых – это энтальпии образования газообразных атомных компонент, известные из эксперимента. Энтальпия образования молекулы при 298.15 К вычисляется как $\Delta H_f^0(C_m H_n, 298 \text{ K}) = \Delta H_f^0(C_m H_n, 0 \text{ K}) + (H^0(C_m H_n, 298 \text{ K}) - H^0(C_m H_n, 0 \text{ K}))$ –


Рис. 1. Геометрические параметры рассчитанных структур (в Å и град).

 $m(H^0(C, 298 \text{ K}) - H^0(C, 0 \text{ K})) - n(H^0(H, 298 \text{ K}) - H^0(H, 0 \text{ K}))$. Второе слагаемое получается из расчета молекулы. Третий и четвертый члены в последнем уравнении известны из эксперимента (или рассчитаны по экспериментальным молекулярным постоянным). Значения энтальпии обра-

зования газообразных атомов и термические поправки могут быть взяты из различных справочников или литературных источников, например [32–36]. В настоящей работе мы использовали экспериментальные атомные энтальпии образования из термохимических таблиц NIST-JANAF [33]. Поскольку теоретический расчет систематически завышает величины частот нулевых колебаний, существует практика коррекции частот с использованием эмпирически подобранных коэффициентов. Как и при рассмотрении самих частот, для получения более точных результатов необходимо корректировать частоты колебаний при расчете поправок ZPE и $(H^0(C_mH_n, 298 \text{ K}) - H^0(C_mH_n, 0 \text{ K}))$. Для этого используются значения масштабирующих множителей, рекомендуемые в литературе для различных методов расчетов и различных базисных наборов [37].

Однако описание энергий реакций требует использования теории высокого уровня, которая бы адекватно учитывала эффект электронной корреляции. В связи с этим особое внимание было уделено выбору наиболее эффективных методов квантово-химических расчетов, сочетающих точность расчетов и оптимальные временные затраты на вычисления. Специально для термохимических расчетов в последние десятилетия был разработан и усовершенствован ряд комбинированных методов, из которых наиболее известными являются методы семейства Gaussian-N (Gn) [31]. В них расчет высокого уровня аппроксимируется серией расчетов более низкого уровня с целью достижения более высокой точности в предсказании термохимических характеристик системы. В настоящей работе был использован метод G4 (Gaussian-4), представленный в 2007 г. Кертиссом и коллегами [4]. В этой работе показано, что метод G4 по сравнению с G3 [16, 38] значительно улучшает среднеквадратичное отклонение (от 1.13 ккал/моль для G3 до 0.83 ккал/моль для G4). Во многом это определило выбор данного метода для проведения наших квантово-химических расчетов.

В методе G4 для аппроксимации энергий более точных расчетов метод CCSD(T) с достаточно высоким уровнем корреляции электронов и базисным набором среднего размера (6-31G(d)) сочетается с энергиями из расчетов более низкого уровня теории (MP4 и MP2) с большими базисными наборами. Кроме того, в оценку оставшихся погрешностей включены эмпирические поправки, не зависящие от изучаемой молекулы. Существует несколько модификаций метода G4, из которых в настоящей работе использован метод G4(MP2) [31]. В этом случае расчет MP4 заменяется на MP2. Метод G4(MP2) менее требователен к компьютерным ресурсам, поэтому он может использоваться в тех случаях, когда расчет G4 не может быть проведен из-за ограниченности вычислительных ресурсов. Этот метод имеет меньшую точность по сравнению с методом G4. Для тестирования метода его разработчики использовали тестовый набор, содержащий 270 экспериментальных энтальпий образования. Общее среднее абсолютное отклонение (САО) в этом тестовом наборе составляло 3.3 кДж/моль для G4 и

4.1 кДж/моль для G4(MP2) методов. Авторы [39]

представили результаты расчетов $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\Gamma)$ для 63 азотсодержащих соединений (амины, амиды, нитроэфиры, нитросоединения и др.). Стандартное отклонение в случае метода G4 составляло 3.1 кДж/моль. Согласно [31], при расчете энтальпий для G4 САО составляет 3.1 кДж/моль, а для G4(MP2) – 3.9 кДж/моль. В настоящее время метод G4 позволяет получить самые надежные значения энтальпии образования методом реакций атомизации для крупных (более 10 неводородных атомов) органических молекул.

В нашей предыдущей работе [40] показано, что использование уровня расчета G4(MP2) для молекул типа $C_m H_n$ (m = 10, 16, 18, 19, 26, n = 6, 8, 10) дает очень близкие (в пределах 1%) относительно уровня G4 результаты и ведет к существенной (в 3–8 раз) экономии расчетного времени. Для экспериментально измеренного соединения 1,4-диэтинилбензола ($C_{10}H_6$) было получено отклонение расчетного значения ЭО от экспериментально измеренного 2–3% на уровнях G4(MP2) и G4.

В настоящей работе моделирование было выполнено в рамках программного комплекса GAUSSIAN 09 [37] с использованием хорошо зарекомендовавшего себя в молекулярных расчетах гибридного функционала плотности B3LYP [41, 42] с базисом 6-311+G(2d,p) и комбинированных методов G4 и G4(MP2) [4, 31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Энтальпии образования. Результаты расчетов показаны в табл. 2 и на рис. 1–7, где приведены структуры, геометрические параметры, ИК-спектры поглощения, смещения атомов и энтальпии образования рассчитанных газообразных молекул, полученные на разных уровнях расчета. В целом, приведенные в табл. 2 значения демонстрируют незначительные различия (в пределах 1-3%) в результатах, полученных на уровнях G4 и G4(MP2). Однако результаты, полученные на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p), отличаются от наиболее точных, полученных на уровне G4, на 2–11%. При этом наибольшие отклонения наблюдаются для молекул типа $(C_2N_2O-R1)_2$ $(R1 = N_2O_2, NH, N и N_2,$ структуры 1-3, 9 и 10, рис. 2), а наименьшие – для молекул типа $C_2N_4O_2-R2$ (R2 = NONO, N_4O_2 , NON, N₂ON₂O, N₃H, структуры **4–8**, рис. 3).

Из табл. 2 и рис. 2, 3 видно, что в случае сшивки фуразановых пятичленных колец C_2N_2O фрагментами $R1 = N_2O_2$, NH, N и N_2 (структуры 1–3, 9 и 10 соответственно) энтальпия возрастает (2854.0, 2932.3, 3104.8, 5153.2 и 5609.1 кДж/кг соответственно) с ростом массовой доли азота во фрагменте R1 (от 23 до 100% соответственно).



Рис. 2. Относительные изменения энтальпий образования структур **1–3** и **9–10**. Черные квадраты – уровень расчета B3LYP/6-311+G(2d,p), красные круги – уровень расчета G4(MP2), синие треугольники – уровень расчета G4.

Анализ присоединения различных фрагментов к циклу С₂N₄O₂ показывает, что, например, структура 6 (ЭО = 4645.6 кЛж/кг) образуется в результате присоединения к циклу C2N4O2 фрагмента $R2 = N_2O$. Присоединение кислорода к фрагменту N₂O с образованием фрагмента NONO (структура 4) приводит к уменьшению энтальпии на 393 кДж/кг (от 4645.6 до 4252.6 кДж/кг). Однако замена N_2O на N_3H (структура 8, $\Theta =$ = 4815.7 кДж/кг) приводит к увеличению энтальпии на 170 кДж/кг. Структура 8, в которой к циклу C₂N₄O₂ присоединен фрагмент N₃H, имеет энтальпию образования 4815.7 кДж/кг. Однако замена водорода на фрагмент NO₂ (структура 5) приводит к уменьшению энтальпии на 420 кДж/кг подобно тенденции, отмеченной для структур 3 и 1. Увеличение цепочки NONO (структура 4) до N_4O_2 (структура 7) приводит к увеличению энтальпии на 503 кДж/кг (от 4252.6 до 4755.2 кДж/кг).

Для экспериментально изученных веществ $C_2N_6O_4$ (структура **4**), $C_2N_6O_3$ (структура **6**), $C_2N_8O_4$ (структура **7**) рассчитанные значения эн-

тальпии $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\mathbf{r})$ больше экспериментальных на 8–15%, что значительно меньше разброса экспериментальных значений для этих соединений (табл. 2).

Таким образом, можно отметить, что энтальпия для $C_2N_4O_2$ -R2 (структуры **4–8**) растет в ряду R2 = NONO, N₄O₂, NON, N₂ON₂O, N₃H с увеличением массовой доли азота и уменьшением массовой доли кислорода. При одинаковом соотношении азота и кислорода энтальпия выше при об-



Рис. 3. Относительные изменения энтальпий образования структур **4–8**. Черные квадраты – уровень расчета B3LYP/6-311+G(2d,p), красные круги – уровень расчета G4(MP2), синие треугольники – уровень расчета G4.

разовании шестичленного цикла по сравнению с пятичленным, образованными за счет четырех (структура 7) и трех (структура 5) атомов азота группы R2 соответственно.

Следует отметить, что влияние заместителей R2 на энтальпию структур **4–8** не превышает 563 кДж/кг, что составляет 12-13% от общей величины, в то время как сшивка пятичленных колец C₂N₂O фрагментом R1 = N₂ (структура **10**) увеличивает энтальпию почти вдвое по сравнению с NH (структура **3**). Однако почти такой же эффект оказывает образование из структуры **3** бирадикала (триплета) со структурой **9** за счет удаления атомов водорода.

ИК-спектры. На рис. 4 и 5 приведены ИКспектры поглощения рассчитанных молекул (в соответствии с рис. 2 и 3). Смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний приведены на рис. 6 и 7.

Согласно рис. 4 и 6, можно сказать, что наиболее высокие частоты с заметной интенсивностью имеет фрагмент R1: ~1700 (R1 = NO₂, структура 1), 3631 (R1 = H, структура 3), 1612 см⁻¹ (R1 = N₂, структура 10). Вторые по величине – частоты, отвечающие колебаниям связи С–С: 1542 (C₄N₈O₆), 1639, 1480, 1340 (C₄H₂N₆O₂), 1186 см⁻¹ (C₄N₈O₂). Далее с гораздо меньшей интенсивностью идут более низкие частоты, отвечающие колебаниям фрагмента N₂O.

Анализируя рис. 5 и 7, можно отметить, что наиболее высокое значение частоты с заметной интенсивностью имеет фрагмент NO_2 в структуре 5



Рис. 4. ИК-спектры поглощения рассчитанных молекул (в соответствии с рис. 2).

(1730 см⁻¹). Вторые по величине — частоты, отвечающие колебаниям фрагмента NO (1458—1706 см⁻¹). Далее с гораздо меньшей интенсивностью идут более низкие частоты, отвечающие колебаниям связей С–С (1445—1613 см⁻¹) и N–N (941—1272 см⁻¹).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантово-химических расчетов на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p) и комбинированных методов G4(MP2) и G4 с использованием прикладного пакета GAUSSIAN 09 на высоко-

№ 1

2021



Рис. 5. ИК-спектры поглощения рассчитанных молекул (в соответствии с рис. 3).

производительных вычислительных ресурсах были проведены оценки термохимических свойств ряда газообразных веществ (в кДж/кг): $C_4N_8O_6$ (2854.0), $C_4HN_7O_4$ (2932.3), $C_4H_2N_6O_2$ (3104.8), $C_2N_6O_4$ (4347.3), $C_2N_8O_4$ (4252.6), $C_2N_6O_3$ (4645.6), $C_2N_8O_4$ (4755.2), $C_2HN_7O_2$ (4815.7), $C_4N_6O_2$ (5153.2), C₄N₈O₂ (5609.1). Для экспериментально изученных веществ C₂N₆O₄, C₂N₆O₃, C₂N₈O₄ рассчитанные на уровне G4 значения энтальпии $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\mathbf{r})$ больше экспериментальных на 8–15%, что значительно меньше опубликованной разни-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021



Рис. 6. Смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний (в соответствии с рис. 4, v, см⁻¹).

цы экспериментальных значений для этих соединений. Термохимические данные для высокоэнергетических соединений $C_4N_8O_6$, $C_4HN_7O_4$, $C_4H_2N_6O_2$, $C_2N_8O_4$, $C_2HN_7O_2$, $C_4N_6O_2$ и $C_4N_8O_2$, а также ИК-спектры поглощения, структурные параметры и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний впервые получены в настоящей работе. Эти данные могут быть использованы как справочные и позволяют выделить наиболее перспективные группы веществ для работы в качестве высокоэнергетических компонент перспективного топлива.

Показано, что энтальпия для $C_2N_4O_2-R2$ растет в ряду R2 = NONO, N_4O_2 , NON, N_2ON_2O , N_3H с ростом массовой доли азота и уменьшением массовой доли кислорода. При одинаковом соотношении азота и кислорода энтальпия выше при образовании шестичленного цикла по сравнению с пятичленным, образованных четырьмя и тремя атомами азота группы R2 соответственно.

Продемонстрировано, что использование расчета G4(MP2) для выбранного класса молекул дает очень близкие (в пределах 1–3%) по сравнению с расчетом G4 результаты и ведет к существенной (в 3–8 раз) экономии расчетного времени. Однако результаты, полученные на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p), отличаются от наиболее точных, полученных на уровне G4, на 2–11%.

В работе продемонстрирована возможность компьютерного дизайна гипотетически перспективных, еще не синтезированных молекул, что открывает новые возможности для эффективного отбора перспективных для исследования молекул.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова (проект Enthalpy-2065) [43, 44] и собственных вычислительных ресурсов ИПХФ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Квантово-химическое моделирование структуры высокоэнергетических газообразных молекул выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-07-00319. Смещения атомов рас-



Рис. 7. Смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний (в соответствии с рис. 5, v, см⁻¹).

считаны в рамках темы государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119120690042-9. Расчет ИК-спектров выполнен по теме государственного задания, № гос. рег. АААА-А19-119061890019-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Hosseini S.G., Moeini K., Abdelbaky M.S.M., Garcia-Granda S. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 3. P. 389. https://doi.org/10.26902/JSC_id52850
- 2. Абдулов Х.Ш., Муллоев Н.У., Табаров С.Х., Ходиев М.Х. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 4. Р. 540. https://doi.org/10.26902/JSC_id53992
- Lv G., Zhang D.-L., Wang D. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 7. P. 1219. https://doi.org/10.26902/JSC id43057

- 4. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 084108. https://doi.org/10.1063/1.2436888
- 5. *Karton A., Sylvetsky N., Martin J.M.L.* // J. Comput. Chem. 2017. V. 38. P. 2063.
- 6. Сунцова М.А. Прогнозирование энтальпий образования новых азотсодержащих высокоэнергетических соединений на основе квантово-химических расчетов. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2016.
- Kiselev V.G., Gritsan N.P., Zarko V.E. et al. // Combust. Explos. ShockWaves. 2007. V. 43. P. 562. https://doi.org/10.1007/s10573-007-0074-6
- Muthurajian H., Sivabalan R., Talavar M.B. et al. // J. Hazard. Mater. 2006. V. 133. P. 30.
- Ryce B.M., Hai S.V., Hare J. // Combust. Flame. 1999. V. 118. P. 445.
- Byrd E.F.C., Ryce B.M. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 1005.
- 11. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. Р. 646. [*Михайлов О.В., Чачков Д.В.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 598.] https://doi.org/10.1134/S0036023620050174

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021

- Ma D.X., Xia Q.Y. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 1. P. 28. https://doi.org/10.1134/S0022476618010055
- Hasan T., Ghalib R.M., Mehdi S.H. et al. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 5. P. 1078. https://doi.org/10.1134/S0022476618050098
- Zeyrek C.T., Unver H., Temiz-Arpaci O. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 2. P. 241. https://doi.org/10.1134/S0022476619020094
- *Turovtsev V.V., Orlov Yu.D., Kaplunov I.A.* // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 8. Р. 1960. [*Туровцев В.В., Ор-лов Ю.Д., Каплунов И.А.* // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 8. С. 2021.] https://doi.org/10.1134/S0022476618080279
- Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7764. https://doi.org/10.1063/1.477422
- Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 314. P. 101. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01126-4
- Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 7650. https://doi.org/10.1063/1.478676
- Belisario-Lara D., Mebel A.M., Kaiser R.I. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. № 16. P. 3980. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01836
- Morozov A.N., Mebel A.M., Kaiser R.I. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. № 22. P. 4920. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b02934
- Zhao L., Yang T., Kaiser R.I. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 15780. https://doi.org/10.1039/C7CP01571B
- 22. Zhang F.T., Kaiser R.I., Kislov V.V. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. № 14. P. 1731. https://doi.org/10.1021/jz200715u
- Zhang F.T., Kaiser R.I., Golan A. et al. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 3541. https://doi.org/10.1021/jp300875s
- 24. Kaiser R.I., Belau L., Leone S.R. et al. // Chem. Phys. Chem. 2007. V. 8. P. 1236. https://doi.org/10.1002/cphc.200700109
- Kaiser R.I., Mebel A., Kostko O., Ahmed M. // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 485. P. 281. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.12.027
- Kaiser R.I., Maksyutenko P., Ennis C. et al. // Faraday Discuss. 2010. V. 147. P. 429. https://doi.org/10.1039/C003599H
- Kaiser R.I., Sun B.J., Lin H.M. et al. // Astrophys. J. 2010. V. 719. P. 1884. https://doi.org/10.1088/0004-637X/719/2/1884

- Kostko O., Zhou J., Sun B.J. et al. // Astrophys. J. 2010.
 V. 717. P. 674. https://doi.org/10.1088/0004-637X/717/2/674
- Kaiser R.I., Krishtal S.P., Mebel A.M. et al. // Astrophys. J. 2012. V. 761. P. 178. https://doi.org/10.1088/0004-637X/761/2/178
- Golan A., Ahmed M., Mebel A.M., Kaiser R.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 341. https://doi.org/10.1039/C2CP42848B
- Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // Comput. Mol. Sci. 2011. V. 1. P. 810. https://doi.org/10.1002/wcms.59
- Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 3. P. 1063. https://doi.org/10.1063/1.473182
- NIST-JANAF Thermochemical tables https://janaf.nist.gov/ [Электронный ресурс: дата доступа 08.08.2019].
- Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase https://cccbdb.nist.gov/hf0k.asp [Электронный ресурс: дата доступа 08.08.2019].
- Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
- *Гурвич Л.В.* Энергии разрыва химических связей.
 М.: Наука, 1974.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. 124107. https://doi.org/10.1063/1.2039080
- He X., Zhang J., Gao H. // Int. J. Quant. Chem. 2012.
 V. 112. P. 1688. https://doi.org/10.1002/qua.23163
- 40. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Химическая физика. 2020. № 12 (в печати).
- 41. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 4. P. 5648. https://doi.org/10.1063/1.464906
- Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 4. P. 5612. https://doi.org/10.1063/1.464906
- Voevodin VI., Antonov A., Nikitenko D. et al. // Supercomputing Frontiers and Innovations, 2019. V. 6. P. 4. https://doi.org/10.14529/jsfi190201
- 44. Воеводин В.В., Жуматий С.А., Соболев С.И. и др. // Открытые системы. СУБД. 2012. № 7. С. 36.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544332.031,544.032.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СМЕШАННЫХ ФТОРИДОВ 3*d*-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. М. И. Никитин^а, Н. С. Чилингаров^b, А. С. Алиханян^{а, *}

^{*а*}Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^{*b*}Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

> *e-mail: alikhan@igic.ras.ru Поступила в редакцию 18.06.2020 г. После доработки 30.07.2020 г. Принята к публикации 31.07.2020 г.

Проанализированы литературные данные о существовании смешанных фторидов 3*d*-элементов $M(II)M(III)F_5$ (M = Mn, Fe, Co, Ni). Рассмотрены гетерогенные равновесия в системах MF_2-MF_3 , рассчитаны константы равновесия и энтальпии реакций с участием $M_2F_5(\kappa)$. Подтверждено значение энтальпии сублимации FeF₂, равное 268.7 ± 1.9 кДж/моль, и существенно уточнена величина энтальпии сублимации FeF₃(κ), равная 264.5 ± 2.2 кДж/моль. Определены величины стандартных энтальпий образования кристаллических фторидов Mn_2F_5 , Fe₂F₅, Co₂F₅ и Ni₂F₅, равные при температуре 0 К –1909.0 ± 7.8, –1716.3 ± 4.4, ≥–1554.2 ± 11 и –1370.5 ± 8.0 кДж/моль соответственно. Величины энтальпий и энергий Гиббса образования этих соединений из кристаллических MF₂ и MF₃ попадают в диапазон значений, характерных для твердых растворов со слабым взаимодействием.

Ключевые слова: гетерогенные равновесия, масс-спектрометрия, энтальпии образования соединений

DOI: 10.31857/S0044457X21010050

ВВЕДЕНИЕ

Существование смешанных фторидов 3d-элементов M(II)M(III)F₅ известно достаточно давно, например Fe₂F₅ [1], Cr₂F₅ [2]. Они легко синтезируются из водных растворов фторидов M(II) и M(III) в виде кристаллогидратов с различным содержанием воды. При их термическом обезвоживании происходит только частичное удаление воды. Дальнейшее повышение температуры приводит к термогидролизу [3].

Это ставит под сомнение результаты [1]. Действительно, по данным [4], диаграмма фазового состояния системы FeF_2 — FeF_3 включает только простую эвтектику состава 1 : 1. Образование соединения Fe_2F_5 не обнаружено. Однако в более поздней работе [5] методом рентгенофазового анализа (**РФА**, синхротронное излучение) достоверно обнаружены фазы M_2F_5 для Mn, Fe и Co, а Ni₂F₅ синтезирован термическим разложением безводного фторида Ni(III) [6] и помимо химического анализа идентифицирован методом **РФА** как индивидуальная фаза.

Цель настоящей работы — устранение этих противоречий и получение термодинамических характеристик смешанных кристаллических фто-

ридов M_2F_5 3*d*-элементов, необходимых для расчетов равновесий реакций с их участием.

Так, одним из современных способов получения магнитных сплавов, включающих редкоземельные элементы, является восстановление безводных смесей их трифторидов с фторидом железа(III), получаемым фторированием его оксида газообразным фтором. Применяемые условия фторирования должны исключать возможность образования кристаллического Fe_2F_5 [7, 8].

СИСТЕМА MnF₃-MnF₂

Насыщенный пар над системой VF₃—MnF₃ начального состава, близкого к MnF₃, был исследован эффузионным методом с масс-спектрометрической регистрацией состава пара [9]. Для реакции

$$MnF_4(\Gamma) + VF_4(\Gamma) = MnF_3(\Gamma) + VF_5(\Gamma)$$
(1)

была определена $\Delta_r H^\circ$ ((1), 0) = -49.8 кДж/моль, существенно отличающаяся от найденной в работах [10, 11] (-17.5 ± 4.0 кДж/моль). Причины расхождения, связанные с расшифровкой массспектров, подробно рассмотрены в [10, 11].

Казалось бы, устранить проблему расшифровки ионных токов из молекул фторидов марганца можно заменой реакции (1) гетерогенной реакцией

<i>Т</i> , К	$K^{\circ}((2), 0)$	$\Delta_r H^\circ \left((2), 0 \right)$	$\Delta\Delta_r H^{\circ}(2)$	$a(MnF_2)$	$a(MnF_3)$	$\Delta_r H^{\circ}((3), 0)$
[12]				Настоящ	ая работа	
957	0.69	-17.5	-10.8	0.26	1	10.8
957	0.71	-17.7	-10.9	0.25	1	10.9
957	0.88	-19.4	-12.6	0.20	1	12.6
957	0.76	-18.3	-11.5	0.24	1	11.5
957	0.64	-16.9	-10.1	0.28	1	10.1
967	0.65	-17.2	-10.4	0.27	1	10.4
967	0.62	-16.8	-10.1	0.29	1	10.1
967	0.53	-15.6	-8.8	0.33	1	8.8
		10]		Настоящ	ая работа	
823	1.2	-19.3	-12.5	0.16	1	12.5
873	0.055	2.3	9.1	1	0.28	9.1
1013	0.049	3.9	10.6	1	0.28	10.6
1013	0.053	3.1	9.9	1	0.31	9.9

Таблица 1. Расчет энтальпий реакций (2), (3) (в кДж/моль) и активностей (а) фторидов марганца в системе MnF₃–VF₃

$$VF_4(r) + MnF_3(\kappa) = VF_5(r) + MnF_2(\kappa), \quad (2)$$

предположив, что активности фторидов марганца равны единице. Последнее допущение использовалось в ряде работ, где MnF₃ применяли как фторирующий агент. В этом случае $K^{\circ}(2)$ численно равна отношению парциальных давлений $p(VF_5)/p(VF_4)$, рассчитанному в [12] по расшифрованным ионным токам этих молекул согласно [10]. Полученные в этой работе результаты, представлены в табл. 1¹.

Видно, что и в этом случае в пределах разброса

значений величина $\Delta_r H_0^{\circ}$ (2) различается не только в [12] и [10], но и в самой работе [10]. Кроме того, она не согласуется с рассчитанной по энтальпиям образования фторидов ванадия [11] и кристаллических ди- и трифторидов марганца и равна $\Delta_r H^{\circ}((2), 0) = -6.8$ кДж/моль. Энтальпии образования при 0 К кристаллических дифторида (-852.1 ± 5.0 кДж/моль) и трифторида марганца (-1046.2 ± 6.0 кДж/моль) получены пересчетом энтальпий равновесий из работы [15].

Это объясняется изменением в ходе опыта исходного состава системы, близкого к MnF₃, из-за расхода фтора на реакции с фторидами ванадия на состав, близкий к MnF₂. При этом активности фторидов марганца равны единице, если соединение Mn₂F₅ не образуется, и плавно меняются от единицы до нуля и от нуля до единицы при неограниченной растворимости компонентов. При образовании соединения Mn₂F₅ существуют две области: 100 мол. % MnF₃–50 мол. % MnF₂, где $a(MnF_3) = 1$ и $a(MnF_2) < 1$, и 50 мол. % MnF₃– 100 мол. % MnF₂, где $a(MnF_3) < 1$ и $a(MnF_2) = 1$.

По результатам измерений получены две группы со средними значениями $\Delta_r H_0^{\circ}(2) - 17.7 \pm 0.9$ и 3.1 ± 1.9 кДж/моль. Отклонения $\Delta\Delta_r H^{\circ}(2)$ от рассчитанного выше значения $\Delta_r H^{\circ}(2)$, 0) составляют -17.7 - (-6.8) = -10.9 и 3.1 - (-6.8) = = 9.9 кДж/моль. Использование этих отклонений позволяет рассчитать величины активностей фторидов марганца из соотношения $\Delta\Delta_r H^{\circ}(2) =$ = $-RT \ln(K^{\circ}(2)/K^{\circ}(2)')$, где $K^{\circ}(2)$ соответствует единичным активностям MnF₂ и MnF₃, а $K^{\circ}(2)'$ их реальным активностям (отношения парциальных давлений VF₄ и VF₅ в обоих случаях одно и то же). Таким образом, для положительных отклонений ln $a(MnF_3) = -\Delta\Delta_r H^{\circ}(2)/RT$, а для отрицательных – ln $a(MnF_2) = \Delta\Delta_r H^{\circ}(2)/RT$ (табл. 1).

Понижение активностей объясняется образованием в системе MnF_2 - MnF_3 соединения $Mn_2F_5(\kappa)$,

энтальпия образования которого $\Delta_f H_0^{\circ}(\text{Mn}_2\text{F}_5(\kappa)) = -1909.0 \pm 7.8 \ \kappa$ Дж/моль вычисляется по энтальпии реакции

$$Mn_{2}F_{5}(\kappa) = MnF_{3}(\kappa) + MnF_{2}(\kappa), \qquad (3)$$

¹ За исключением оговоренных случаев, приведенные в тексте расчеты выполнены по III-му закону термодинамики. Термодинамические функции и энтальпии образования участников реакций взяты из работ [13, 14]. Для соедине-

ний $M_2F_5(\kappa)$ принято $\Phi_T^{\circ} = \Phi_T^{\circ}(MF_2(\kappa)) + \Phi_T^{\circ}(MF_3(\kappa))$. Буква "к" в скобках означает использование в расчетах только термодинамических свойств кристалла. Погрешности энтальпий реакций (3)–(5) равны 95%-ному доверительному интервалу воспроизводимости. В энтальпии образования $M_2F_5(\kappa)$ включены погрешности энтальпий образования бинарных фторидов из оригинальных работ.

 $K^{\circ}(3) = a(MnF_2) \times a(MnF_3)/a(Mn_2F_5), \Delta_r H^{\circ}((3), 0) =$ = 10.6 ± 0.8 кДж/моль. Расчет по II-му закону термодинамики дает из температурной зависимости $lnK^{\circ}((3), T) = -(1984 \pm 589) + (0.746 \pm 0.625),$ $\Delta_r H^{\circ}((3), T) = 16.5 \pm 4.9 кДж/моль и \Delta_r S^{\circ}((3), T) =$ = 6.2 ± 5.2 Дж/(моль K).

СИСТЕМА FeF₃-FeF₂

В [12] масс-спектрометрическим методом была исследована ионная составляющая насыщенного пара над системой FeF_3 —AlF₃ начального мольного состава 1 : 0.023. Испарение проводили из платиновой эффузионной камеры. После завершения эксперимента РФА не показал однозначного присутствия в остатке ни FeF_2 , ни Fe_2F_5 . Возможно, остаток представлял оксифторид FeOF или твердый раствор перечисленных веществ.

Рассчитанная по данным [12] энтальпия реакции

$$\operatorname{FeF}_{3}(\kappa) + \operatorname{AlF}_{4}^{-}(\Gamma) = \operatorname{AlF}_{3}(\kappa) + \operatorname{FeF}_{4}^{-}(\Gamma) \qquad (4)$$

 $\Delta_r H^{\circ}((4), 0)$ обнаруживает температурную и временную (состав конденсированной фазы менялся в ходе опыта) зависимости. Выборочные значения показаны в табл. 2 (всего 46 измерений) и на рис. 1.

Активности a(FeF₃) рассчитаны по отклонениям от средней величины $\Delta_r H^{\circ}((4), 0) = 12.2 \pm$ ± 0.2 кДж/моль внутри интервала 701-837 К. гле принято, что $a(FeF_3) = 1$. В интервале 837-857 К происходит статистически достоверный рост $\Delta_{\mu}H^{\circ}((4), 0)$ до 25.1 ± 0.3 кДж/моль, $a(FeF_3)$ при этом практически скачком падает и мало меняется с ростом температуры до 927 К. Кратковременное нагревание системы, когда из-за испарения состав изменялся очень мало, это подтвердило, причем снижение температуры до ~720 К приводило к восстановлению величины *К*°(4). При вскрытии эффузионной камеры обнаружено, что поверхность образца покрыта тонким слоем вещества желто-коричневого цвета, под которым находились зеленые кристаллы трифторида железа. Анализ налета не проводили, поэтому однозначно утверждать, что образовался дифторид железа и установилось равновесие реакции

$$Fe_2F_5(\kappa) = FeF_3(\kappa) + FeF_2(\kappa), \qquad (5)$$

невозможно. Кристаллический трифторид железа может содержать существенные количества гигроскопической воды. Поэтому, скорее всего, это были неустановленные продукты термогидролиза, ограничивающие поток молекул FeF₃ из эффузионной камеры и создающие впечатление пониженной термодинамической активности FeF₃.

Особенно наглядно это видно на рис. 1. Здесь значения $\Delta_r H_0^{\circ}(5)$ последовательно и равномерно

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021

Таблица 2. Рассчитанные по данным [12] термодинамические характеристики реакции (4), $\Delta_r H^{\circ}((4), 0)$, кДж/моль

<i>Т</i> , К	<i>K</i> °(4)	$\Delta_r H^{\circ}$ (4)	$a(\text{FeF}_3)$
701	0.135	12.6	0.54
722	0.191	11.4	0.45
734	0.170	12.7	2.0
775	0.070	20.4	0.91
775	0.254	12.1	0.93
798	0.393	10.3	0.76
798	0.274	12.7	0.75
816	0.190	16.0	1.0
837	0.158	18.4	1.3
837	0.128	19.9	1.3
857	0.069	25.5	0.41
888	0.088	25.7	0.34
907	0.036	33.6	0.29
907	0.120	24.6	0.18
878	0.082	25.5	0.20
878	0.206	18.8	0.18
878	0.073	26.4	0.06
878	0.088	25.0	0.14
927	0.113	26.3	0.17
927	0.087	28.4	0.25

размещены по времени проведения опыта (измерения проводили через примерно одинаковый временной интервал). Полученная зависимость аппроксимирована (при аппроксимации значения энтальпий, обозначенные черными кружками, удалены) сигмоидальной функцией. Разность



Рис. 1. Временно́е изменение расчетных значений $\Delta_r H^{\circ}((4), 0)$.

энтальпий между участками, параллельными оси абсцисс (11.1 кДж/моль), является поправкой к измеряемой энтальпии сублимации FeF₃ из препаратов, сравнимых по содержанию воды и качеству.

Прежде всего это относится к работам [16, 17], в которых эффузионным методом (сдвоенная платиновая камера, стандартное вещество KF) с масс-спектрометрическим анализом состава пара определено давление $p(FeF_3) = 2.2 \times 10^{-5}$ атм при 1002 К. Эта величина соответствует энтальпии сублимации 275.0 кДж/моль, а с учетом поправки $\Delta_s H^{\circ}(FeF_3, 0) = 263.9$ кДж/моль. Близкое значение 265.2 ± 2.2 кДж/моль получено в [13, 18] методом точек кипения. Рекомендованная в настоящей работе величина равна среднему арифметическому $\Delta_s H^{\circ}(FeF_3, 0) = 264.5 \pm 2.2$ кДж/моль и заметно отличается от принятой в [16, 17].

Из рассмотренного материала следует вывод: необходимо работать с чистыми препаратами FeF₃ в условиях, исключающих попадание в них гигроскопической воды. Такие условия были созданы в работах [19, 20] при масс-спектрометрическом изучении взаимодействия трифторида железа с металлическими платиной, никелем и железом.

Так, в [19] показано, что навеска трифторида железа полностью испаряется из платиновой эффузионной камеры без разложения. Полученный масс-спектр практически совпал с данными [16, 17] (в скобках): FeF_3^+ : FeF_2^+ : FeF^+ : FeF^+

 $[17] (B CKOOKAX): FeF_3 : FeF_2 : FeF' : Fe' = 0.21 (0.193) : 1 : 0.24 (0.24) : 0.203 (0.18).$

В присутствии никеля на начальной стадии происходит разложение трифторида железа, как помещенного в инертный контейнер, так и при непосредственном контакте [20]. Одновременно идет образование новой фазы Fe₂F₅(к) и накопление FeF₂(к). Активность FeF₃ при этом меньше единицы, а в масс-спектре насыщенного пара регистрируются молекулы FeF₃ и FeF₂. Расшифровку суммарного масс-спектра, приведенного в табл. 3, проводили по индивидуальным масс-спектрам FeF₃ и FeF₂ [17]. Последний (в скобках) совпал с полученным в опыте по полному испарению дифторида железа из платиновой эффузионной камеры [19]: FeF_2^+ : FeF^+ : $Fe^+ = 0.53 (0.538) : 1 : 0.30 (0.267)$. В этом опыте также определено давление насыщенного пара FeF₂, равное 9.24 \times 10⁻⁵ атм при 1080 К. Рассчитанная по этому значению $\Delta_{s}H^{\circ}(\text{FeF}_{2}, 0) = 267.5 \text{ кДж/моль хорошо согласу$ ется с величиной, полученной в [13] по данным [21] эффузионным и торзионным методами $(-269.9 \pm 1.9 \text{ кДж/моль})$. Среднее арифметическое значение $\Delta_{s} H^{\circ}(\text{FeF}_{2}, 0) = 268.7 \pm 1.9 \,\text{кДж/моль при-}$ нято в данной работе как рекомендованная величина.

В [20] не указан состав конденсированной фазы, к которому относятся измерения в табл. 3. Ниже рассмотрены два варианта расчета включенных в нее величин.

1) Парциальные давления FeF₃ в области составов FeF₂-Fe₂F₅ рассчитывали по формулам $p(FeF_2) = p^{\circ}(FeF_2)$ и $p(FeF_3) = p^{\circ}(FeF_2) \times C$. Отношения парциальных давлений три-и дифторидов железа (С) рассчитывали по отношениям полных ионных токов молекул с учетом полных сечений ионизации. В свою очередь, отношения полных ионных токов находили из отношений токов молекулярных ионов и их долей в масс-спектрах из [17]. Следует отметить, что использование массспектров из [19, 20] принципиально не меняет величины активностей (и энтальпий реакций) в табл. 3. Давление насыщенных паров FeF₂ и FeF₃ вычислено по принятым в данной работе энтальпиям сублимации и использовано для расчета активностей.

2) Подобный расчет для области составов Fe_2F_5 — FeF_3 дает физически абсурдные величины активностей фторида железа(III).

Следовательно, представленные в табл. 3 активности FeF₃ относятся к области составов FeF₂—Fe₂F₅ с единичными активностями и позволяют рассчитать $K^{\circ}((5), T) = a(\text{FeF}_2) \times a(\text{FeF}_3)/a(\text{Fe}_2\text{F}_5)$ и $\Delta_r H^{\circ}((5), 0) = 13.9 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}$ (подчеркнуты в табл. 3). Погрешности измерений ионных токов и расшифровки масс-спектров, особенно при малом вкладе в суммарный масс-спектр ионных токов из молекул FeF₂, приводят в некоторых случаях к физически нереальным активностям FeF₃ и из расчетов исключены. Результаты, полученные на завершающих стадиях опытов, рассмотрены в разделе "Обсуждение результатов". Энтальпия образования $\Delta_f H^{\circ}(\text{Fe}_2\text{F}_5(\text{к}), 0) = -1716.3 \pm 4.4 \text{ кДж/моль}$

Результаты опыта по взаимодействию фторида железа(III) с металлическим железом [19] не приведены, так как равновесия интересующих реакций не устанавливали.

СИСТЕМА NiF₃-NiF₂

Система NiF₃-NiF₂ подробно рассмотрена в [22]. Энтальпии образования $\Delta_{f}H^{\circ}(Ni_{2}F_{5}(\kappa), 0) =$ = -1370.5 ± 8 и $\Delta_{f}H^{\circ}(NiF_{3}(\kappa), 0) =$ -699.8 ± ± 3 кДж/моль дают энтальпию реакции

$$Ni_2F_5(\kappa) = NiF_3(\kappa) + NiF_2(\kappa)$$

 $\Delta_r H^{\circ}(0) = 10.6 \pm 1.1$ кДж/моль.

СИСТЕМА СоF₃-СоF₂

Какие-либо данные о термодинамических характеристиках Co₂F₅ или полезных для их расчета

[20]			Настоящая работа				
<i>Т</i> , К	$i(\text{FeF}_3^+)$	$i(\text{FeF}_2^+)$	I(FeF ⁺)	a(FeF ₃)	$\Delta_r H^{\circ}(5)$	<i>K</i> °(7)	$\Delta_r H^{\circ}(7)$
	FeF ₃ в плати	новом контей	нере, помеще	нном в никеле	вую эффузион	ную камеру	I
1019	0.16	1.0		0.256	<u>11.6</u>		
1021	0.17	1.0		0.391	<u>7.97</u>		
1023	0.19	1.0		3.36	-10.3		
1055	0.11	1.0		0.074	22.8		
1056	0.14	1.0		0.149	<u>16.7</u>		
1056	0.23	1.0		-0.350			
1063	0.16	1.0		0.276	<u>11.4</u>		
1063	0.16	1.0	0.31	0.276	<u>11.4</u>		
1080	0.19	1.0		3.71	-11.8		
1081	0.20	1.0		-1.68			
1097	0.19	1.0		3.82	-12.2		
984	0.20	1.0	0.24	-1.42			
984	0.19	1.0		3.14	-9.36		
988	0.14	1.0	0.28	0.132	<u>16.6</u>		
1049	0.20	1.0		-1.59			
1050	0.19	1.0		3.52	-11.0		
1050	0.06	0.80	1.0	0.036	29.2		
1050	0.02	0.50	1.0	0.015	36.9	68.7	-41.5
1075	0.01	0.63	1.0	0.005	47.0	192	-51.9
1082	0.02	0.43	1.0	0.019	35.8	53.6	-40.8
1086	0.02	0.60	1.0	0.012	39.7	80.9	-44.7
1086	0.01	0.40	1.0	0.009	42.7	113	-47.8
1093	0.01	0.41	1.0	0.009	43.2	115	-48.3
1095	0.02	0.69	1.0	0.011	41.4	941	-46.5
1095	0.01	0.59	1.0	0.006	46.9	173	-52.1
1097	0.02	0.56	1.0	0.014	39.1	73.0	-44.3
1101	0.01	0.60	1.0	0.006	47.2	174	-52.5
1101	0.01	0.62	1.0	0.006	47.6	181	-52.8
		FeF ₃ 1	з никелевой э	ффузионной к	амере		
933	0.20	1.0	0.60	-1.44			
1000	0.15	1.0	0.76	0.178	<u>14.4</u>		
1017	0.15	1.0	0.50	0.183	<u>14.3</u>		
1023	0.14	1.0	0.60	0.140	<u>16.7</u>		
1042	0.15	1.0	0.50	0.191	<u>14.3</u>		
1044	0.15	1.0	0.45	0.192	<u>14.3</u>		
1055	0.15	1.0	0.60	0.196	<u>14.3</u>		
1073	0.14	1.0	<u>0.43</u>	0.153	<u>16.8</u>		
1086	0.13	1.0	0.60	0.122	19.0		
1086	0.13	1.0	1.07	0.122	19.0		
1089	0.04	1.0	1.95	0.0156	37.7	64.3	-42.8
1089	0.03	1.0	2.00	0.0110	40.9	91.3	-46.0
1114	0.03	1.0	2.00	0.0114	41.4	87.5	-46.8
1145	0.02	1.0	1.90	0.0076	46.5	132	-52.3

Таблица 3. Масс-спектры насыщенного пара при испарении фторида Fe(III) в различных условиях, активности *a*(FeF₃) и энтальпии реакций (5, 7) при 0 К (в кДж/моль)

нами не найдены. Вряд ли завышенную в [23] энтальпию сублимации CoF₃ по сравнению с [24] можно однозначно объяснить образованием кристаллического Co₂F₅. В лучшем случае ее можно рассматривать как оценку сверху $\Delta_r H^{\circ}(0) \leq 19$ кДж/моль реакции

$$\operatorname{Co}_{2}F_{5}(\kappa) = \operatorname{Co}F_{3}(\kappa) + \operatorname{Co}F_{2}(\kappa). \tag{6}$$

Энтальпия этой реакции принята равной средневзвешенному значению для аналогичных реакций с Mn, Fe и Ni, а именно $\Delta_r H^{\circ}((6), 0) = 11.3 \text{ кДж/моль}$ из этой работы.

В [25] возможность образования $Co_2F_5(\kappa)$ не учитывалась, поэтому величины энтальпий образования $Co_2F_5(\kappa)$ и $CoF_3(\kappa)$ следует скорректировать. При выбранных для них термодинамических функциях разности [$\Delta_f H^{\circ}(CoF_3(\kappa), 0) - \Delta_f H^{\circ}(CoF_2(\kappa), 0)$] в [25] и [$2 \times \Delta_f H^{\circ}(CoF_3(\kappa), 0) - \Delta_f H^{\circ}(Co_2F_5(\kappa), 0)$] численно равны 189.1 кДж/моль. Комбинация $\Delta_r H^{\circ}((6), 0)$ и последней разности дает $\Delta_f H^{\circ}(CoF_3(\kappa), 0) = -872.3 \pm 10$ и $\Delta_f H^{\circ}(Co_2F_5(\kappa), 0) =$ = -1555.4 ± 11 кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерной особенностью кристаллических М₂F₅ являются практически одинаковые малые энтальпия и энергия Гиббса реакции

$$MF_{2}(\kappa) + MF_{3}(\kappa) = M_{2}F_{5}(\kappa).$$

При выбранных термодинамических функциях они численно равны $\sim -(10-15)$ кДж/моль и близки к аналогичным величинам для растворов со слабым взаимодействием компонентов. Это объясняет трудность синтеза таких соединений и противоречивые сведения об их существовании.

Приведем еще два примера. Визуальные наблюдения показывают превращение при нагревании черного NiF₃(к) до температур, не сильно превышающих комнатную, в красно-коричневый Ni₂F₅(к) [6]. В [26] отмечено его легкое разложение до NiF₂(к). В [5] найдено, что при медленном разложении фторида кобальта(III) в никелевом капилляре, когда края капилляра плотно сжаты, образуется $Co_2F_5(\kappa)$. При таких же условиях, но в потоке аргона образуется только фторид кобальта(II). Трудно сказать, насколько этим требованиям удовлетворяет эффузионная камера с конкретными параметрами. В связи с этим желательно подтверждение установления термодинамического равновесия в опытах [19, 20].

Ожидать в присутствии восстановителя сохранения единичной активности FeF_3 не приходится. Так, для реакции

$$\operatorname{FeF}_{3}(\kappa) + \frac{1}{2}\operatorname{Ni}(\kappa) = \operatorname{FeF}_{2}(\kappa) + \frac{1}{2}\operatorname{NiF}_{2}(\kappa) \quad (7)$$

 K_{ρ}° ((6)1000 K) = 255 и *a*(FeF₃) = 0.004 при единичных активностях остальных соединений. В табл. 3 достижение равновесия этой реакции подтверждают измерения в интервалах температур 1050–1101 и 1089–1145 К на конечной стадии опытов. Соответствующая энтальпия реакции $\Delta_{\mu}H^{\circ}((7), 0) =$ = -47.4 ± 2.4 кДж/моль хорошо согласуется с рассчитанной по данным [13] (-50.1 кДж/моль). Это позволяет считать, что устанавливалось и равновесие реакции (5), так как измерения проводились длительное время (состав системы менялся медленно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитанные в этой работе по литературным данным результаты подтверждают существование термически малоустойчивых кристаллических смешанных фторидов (M_2F_5) марганца, железа, кобальта и никеля. Их рекомендованные энтальпии образования, а также газообразного FeF₃ представляются достаточно надежными и могут быть включены в базы справочных данных для использования в термодинамических расчетах. Диаграммы состояния рассмотренных систем нуждаются в дальнейшем исследовании с учетом существования малоустойчивых соединений $M_2F_5(\kappa)$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Brauer G., Eichner M.Z.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1958. Bd. 296.
- Stainfenk H., Burns J.H. // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 823.
 - https://doi.org/10.1107/S0365110X64002237
- 3. *Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 25. № 3. С. 775.
- Циклаури Ц.Г., Ипполитов Е.Г., Жигарновский Б.М. и др. // Сообщения АН Груз. ССР. 1973. Т. 69. № 3. С. 593.
- 5. *Rau J.V., Albertini V.R., Chilingarov N.S. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003. V. 76. № 6. P. 1165.
- Tramšek M., Žemva B. // Acta Chim. Slov. 2002. V. 49. P. 209.
- Жеронкина О.Г., Софронов В.Л., Буйновский А.С. и др. // Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России. Тез. докл. 19–21 ноября 2013 г. Томск. 2013. С. 87.

- Сазонова Л.Р., Андреев В.А. // XII Междунар. конф. студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук". Россия, Томск. 21– 24 апреля, 2015. С. 514.
- Igolkina N.A., Nikitin M.I. Boltalina O.V. et al. // High. Temp. Sci. 1986. V. 21. P. 111.
- 10. *Nikitin M.I., Zbezhneva S.G.* // Russ. High Temperature. 2014. V. 52. № 5. Р. 778. [*Никитин М.И., Збежснева С.Г.* // ТВТ. 2014. Т. 52. № 5. С. 800.] https://doi.org/10.7868/S0040364414050135
- 11. Nikitin M.I., Zbezhneva S.G. // Russ. High Temperature. 2014. V. 52. № 6. Р. 809. [Никитин М.И., Збежнева С.Г. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 809.] https://doi.org/10.7868/S0040364414060106
- Иголкина Н.А. Отрицательные ионы в парах фторидов металлов первого переходного ряда. Дис. канд. хим. наук. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 133 с.
- 13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронное справочное издание. Т. 5. Элементы Mn, Cr, V, Sc и их соединения (https://www.chem.msu.su/rus/tsiv/).
- 14. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978– 1982.
- Никитин М.И., Раков Э.Г., Цирельников В.И., Хаустов С.В. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1154.
- 16. *Журавлева Л.В., Алиханян А.С., Сидоров Л.Н. //* Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 7. С. 1349.

- 17. *Журавлева Л.В., Алиханян А.С., Сидоров Л.Н.* Рукопись деп. ВИНИТИ. № 459-76. М., 1976.
- 18. Johansen H.G. Ph. D. Thesis. Trondheim: Univ. of Trondheim Norway, Dept. 1975.
- 19. *Рау Д.В.* Масс-спектральное исследование реакций атомарного фтора с фторидами кобальта и железа. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. 147 с.
- 20. *Чилингаров Н.С., Скокан У.В., Рау Д.В. //* Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С.1183.
- 21. *Bardi G., Brunetti B., Piacente V.G.* // Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. № 1. P. 14.
- Nikitin M.I., Alikhanyan A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019.
 V. 64. № 5. Р. 641. [Никитин М.И., Алиханян А.С. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 528.] https://doi.org/10.1134/S0036023619050139
- 23. Никулин В.В., Попов А.И., Зайцева И.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 1. С. 38.
- 24. Osina E.V., Chilingarov N.S., Osin S.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 2. Р. 185. [Осина Е.Л., Чилингаров Н.С., Осин С.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 163.] https://doi.org/10.1134/S0036024419020195
- Nikitin M.I., Chilingarov N.S., Alikhanyan A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. Р. 377. [Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Алиханян А.С. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 302.] https://doi.org/10.1134/S0036023619030136
- Vasiliev A.A., Bezmelnitsin V.N., Siniansri V.F. et al. // J. Fluor. Chem. 1999. V. 95. № 1–2. P. 153. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00015-9

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 66, № 1, с. 88–96

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31:546.57.81'23

ДИАГРАММА ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ SnSe-Sb₂Se₃-Se И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНИДОВ ОЛОВА-СУРЬМЫ

© 2021 г. Э. Н. Исмайлова^{*a*}, Л. Ф. Машадиева^{*a*}, Д. М. Бабанлы^{*a*, *b*}, А. В. Шевельков^{*c*}, М. Б. Бабанлы^{*a*, *}

^аИнститут катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1148 Азербайджан ^bAзербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр-т Азадлыг, 16/21, Баку, AZ-1010 Азербайджан ^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: babanlymb@gmail.com Поступила в редакцию 06.07.2020 г. После доработки 31.08.2020 г. Принята к публикации 01.09.2020 г.

Методами электродвижущих сил (ЭДС) и рентгенофазового анализа изучена система SnSe–Sb₂Se₃–Se, построена диаграмма твердофазных равновесий при 400 К. Из данных измерений ЭДС концентрационных цепей относительно электрода SnSe в интервале температур 300–450 К вычислены парциальные термодинамические функции SnSe в различных фазовых областях исследуемой системы. На основании этих данных с использованием соответствующих термодинамических функций SnSe и Sb₂Se₃ рассчитаны парциальные молярные функции олова в сплавах и стандартные термодинамические функции SnSe $_2$, Sn₂Sb₆Se₁₁, SnSb₂Se₄ и Sn₂Sb₂Se₅.

Ключевые слова: селениды олова, селениды олова-сурьмы, фазовая диаграмма, метод ЭДС, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21010049

введение

Бинарные и тройные соединения, образующиеся в системах $A^{IV}-B^V-X$ ($A^{IV} = Ge$, Sn, Pb; $B^V = Sb$, Bi; X = Se, Te), относятся к числу перспективных функциональных материалов [1–5]. Многие из этих соединений, в частности тетрадимитоподобные фазы типа $A^{IV}B_2^VTe_4$, $A^{IV}B_4^VTe_7$, $A^{IV}B_6^VTe_{10}$ и др., имеют высокие термоэлектрические характеристики [6–11]. Недавние исследования показали, что последние являются также трехмерными топологическими изоляторами и чрезвычайно перспективны для использования в спинтронике, квантовых вычислениях, медицине, системах безопасности и т.д. [12–19].

Для разработки методик и оптимизации условий синтеза и выращивания кристаллов многокомпонентных фаз необходимо наличие надежных данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах и термодинамическим функциям образующихся в них фаз [20–27]. Ранее в работах [28–32] были проведены комплексные исследования фазовых равновесий в системах $A^{IV}-B^V-X$ и термодинамических свойств образующихся в них тройных соединений и твердых растворов методом электродвижущих сил (ЭДС).

В настоящей работе представлены результаты подобного комплексного исследования системы Sn—Sb—Se в области составов SnSe—Sb₂Se₃—Se.

Фазовые равновесия в тройной системе Sn– Sb–Se исследовали в работах [33–37]. Построены политермические разрезы $SnSe_2-Sb_2Se_3$ и SnSe–Sb₂Se₃, некоторые изотермические сечения фазовой диаграммы и проекция поверхности ликвидуса. Показано, что система $SnSe_2-Sb_2Se_3$ имеет диаграмму состояния простого эвтектического типа [33]. Результаты работ [34–37] по системе $SnSe-Sb_2Se_3$ существенно отличаются друг от друга. Согласно [34], в системе $SnSe-Sb_2Se_3$ образуется одно конгруэнтно плавящееся тройное соединение $Sn_2Sb_6Se_{11}$. Авторы [35] утверждают, что в данной системе образуются два соединения состава $Sn_2Sb_6Se_{11}$ и $Sn_2Sb_2Se_5$. В [36] показано



Рис. 1. Диаграмма твердофазных равновесий системы SnSe–Sb₂Se₃–Se. #1 и #2 – составы образцов, порош-ковые дифрактограммы которых приведены на рис. 2.

образование только одного тройного соединения $SnSb_2Se_4$. Авторы работы [37] предполагают, что соединения $Sn_2Sb_6Se_{11}$ и $SnSb_2Se_4$ лежат в области гомогенности одной фазы. К этому же заключению привело наше недавнее исследование по уточнению фазовой диаграммы системы $SnSe-Sb_2Se_3$ [38]. Было показано, что в системе $SnSe-Sb_2Se_3$ образуется тройное соединение $Sn_2Sb_2Se_5$ и промежуточная γ -фаза с областью гомогенности 48–60 мол. % Sb_2Se_3 . В эту область входят стехиометрические составы тройных соединений $SnSb_2Se_4$ и $Sn_2Sb_6Se_{11}$, ранее указанных в [34–37].

Соединения $Sn_2Sb_2Se_5$ и $SnSb_2Se_4$ кристаллизуются в орторомбической решетке [38—40].

Мы не обнаружили какие-либо данные по термодинамическим свойствам тройных соединений системы Sn—Sb—Se.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов сначала синтезировали бинарные соединения SnSe и Sb₂Se₃ методом прямого сплавления элементарных компонентов. Использовали олово, сурьму и селен высокой степени чистоты фирмы Evochem Advanced Materials GMBH (Германия). Синтез проводили в вакуумированных (~10⁻² Па) кварцевых ампулах при температуре несколько выше (20-30 К) температур плавления синтезируемых соединений. Учитывая высокую упругость паров селена при температуре плавления SnSe, синтез этого соединения проводили в двухзонном режиме. Температура горячей зоны составляла 1200 К, холодной – 900 К, что несколько ниже температуры кипения селена (958 К) [41]. Sb₂Se₃ синтезировали в однозонной печи при ~950 К. Полученные бинарные соединения идентифицировали методами ДТА (Netzsch 404 F1 Pegasus system) и РФА (дифрактометр D2 Phaser фирмы Bruker).

Для планирования исследований нами на основании литературных данных по фазовым равновесиям в системах Sn(Sb)-Se [42] и SnSe(SnSe₂)-Sb₂Se₃ [33, 38] построена диаграмма твердофазных равновесий системы SnSe-Sb₂Se₃-Se (рис. 1). Правильность построения этой диаграммы контролировали рентгенофазовым анализом выборочных сплавов, приготовленных сплавлением синтезированных и идентифицированных бинарных соединений SnSe, Sb₂Se₃ и элементарного селена в условиях вакуума (10⁻² Па). В качестве примера на рис. 2 приведены порошковые дифрактограммы равновесных сплавов из фазовых областей $Sn_2Sb_2Se_5 + SnSe + SnSe_2$ (сплав 1) и ($SnSb_2Se_4$) + + SnSe₂ (сплав 2). Видно, что фазовые составы этих сплавов находятся в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1). Отметим, что полученная нами картина твердофазных равновесий при 400 К отличается от результатов работы [36], согласно которой в подсистеме SnSe-Sb₂Se₃-Se при 673.2 К образуется только одно тройное соединение $SnSb_2Se_4$, которое сосуществует с бинарными соединениями SnSe, SnSe₂, Sb₂Se₃ и образует трехфазные области $SnSe + SnSe_2 + SnSb_2Se_4$ и $SnSe_2 + SnSb_2Se_4 + Sb_2Se_3$.

Для термодинамического исследования системы SnSe—Sb₂Se₃—Se были составлены концентрационные цепи типа

$$(-)$$
SnSe(тв) жидкий электролит,Sn²⁺ (Sn в сплаве)(тв)(+). (1)

Как и в работах [29, 30], концентрационные цепи относительно оловянного электрода оказались необратимыми — значения ЭДС непрерывно падали в течение опытов. По-видимому, это обусловлено химическим взаимодействием между электродами через электролит, приводящим к изменению их состава. Правыми электродами в цепях типа (1) служили равновесные сплавы из трехфазной области SnSe + SnSe₂ + Se и вдоль квазибинарного разреза SnSe-Sb₂Se₃ (составы 30, 35, 47, 50, 55, 62, 80 и 90 мол. % Sb₂Se₃ с 1 ат. % избытком селена), приготовленные вышеуказанным способом. Учитывая важность равновесности электрод-сплавов,



Рис. 2. Порошковые дифрактограммы сплавов 1 и 2 на рис. 1.

литые образцы подвергали термическому отжигу при 750 К (500 ч) и дополнительно при 400 К (100 ч). Фазовые составы отожженных сплавов контролировали методом РФА. Электроды готовили прессованием стертых в порошок SnSe (левый электрод) и отожженных сплавов из вышеуказанных фазовых областей (правые электроды) в виде таблеток диаметром ~5 мм и толщиной 2–3 мм на молибденовые проволоки, использованные в качестве токоотводов в электрохимической ячейке.

Электролитом служил глицериновый раствор KCl с добавлением 0.5 мас. % SnCl₂. Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите, глицерин (ч. д. а.) тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре ~400 K, использовали безводные, химически чистые соли.

Следует отметить, что метод ЭДС с глицериновым электролитом успешно применяется для термодинамического исследования бинарных и более сложных металлических, полупроводниковых и др. систем [28–32, 43–46].

Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [43, 47]. Измерения ЭДС проводили в ячейке с инертной атмосферой с помощью высокоомного цифрового вольтметра Keithley 2100 6 1/2 Digit Multimeter в интервале температур 300–450 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения ЭДС цепей типа (1) привели к воспроизводимым результатам, находящимся в полном соответствии с диаграммой твердофазных равновесий системы $SnSe-Sb_2Se_3-Se$. В пределах каждой трехфазной области при заданной температуре численные значения ЭДС одинаковы (с точностью ± 0.5 мВ) независимо от общего состава



Рис. 3. Зависимость ЭДС цепей типа (1) при температуре 400 К от состава в системе SnSe–Sb₂Se₃.

сплавов – правых электродов. Зависимость Е-х вдоль разреза $SnSe-Sb_2Se_3$ представлена на рис. 3, из которого видно, что на границе раздела двухфазных областей SnSe + Sn₂Sb₂Se₅ и Sn₂Sb₂Se₅ + γ ЭДС меняется скачкообразно, в пределах области гомогенности у-фазы является функцией состава. а в двухфазных полях остается постоянной. Для всех изученных электрод-сплавов температурные зависимости ЭДС имеют линейный характер (рис. 4). Учитывая это, полученные экспериментальные данные были обработаны с помощью компьютерной программы Microsoft Office Excel 2003 методом наименьших квадратов в приближении линейной температурной зависимости ЭДС. Ход расчетов для трехфазной области γ + SnSe₂ + + Sb₂Se₃ приведен в табл. 1. Полученные линейные уравнения представлены в табл. 2 в виде

$$E = a + bT \pm t \left[\frac{S_E^2}{n} + \frac{S_E^2 (T - \overline{T})^2}{\sum (T_i - \overline{T})^2} \right]^{\frac{1}{2}},$$
 (2)

рекомендованном в современной литературе [44]. В уравнении (2) n — число пар значений E (мВ) и T (K); S_E и S_b — дисперсии отдельных измерений ЭДС и постоянной b; \overline{T} — средняя температура; t критерий Стьюдента. При доверительном уровне 95% и числе экспериментальных точек $n \ge 20$ критерий Стьюдента $t \le 2$.

Из данных табл. 2 по соотношениям [43, 44]:

$$\Delta G_{\text{SnSe}} = -zFE,$$

$$\Delta \overline{S}_{\text{SnSe}} = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P} = zFb,$$

. =

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021



Рис. 4. Зависимости ЭДС цепей типа (1) от температуры в некоторых фазовых областях системы Sn–Sb– Se: $1 - \text{SnSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Se}; 2 - \gamma(60 \text{ мол. }\% \text{ Sb}_2\text{Se}_3) +$ $+ \text{SnSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3; 3 - \gamma(55 \text{ мол. }\% \text{ Sb}_2\text{Se}_3) + \text{SnSe}_2; 4 -$ $\gamma(50 \text{ мол. }\% \text{ Sb}_2\text{Se}_3) + \text{SnSe}_2; 5 - \text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5 + \text{SnSb}_2\text{Se}_4 +$ $+ \text{SnSe}_2.$

$$\Delta \overline{H}_{\text{SnSe}} = -zF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P}\right] = -zFa$$

были рассчитаны парциальные молярные термодинамические функции компонента SnSe в сплавах при 298 К (табл. 3).

Комбинированием данных табл. 3 с относительными парциальными термодинамическими функциями Sn в SnSe [48] (табл. 4) рассчитаны значения парциальных молярных функций олова в указанных фазовых областях, которые приведены в табл. 4.

Нетрудно показать, что парциальные молярные функции олова в трехфазных областях $SnSe_2 + Sb_2Se_3 + Se$, $\gamma(Sn_2Sb_6Se_{11}) + SnSe_2 + Sb_2Se_3$ и $Sn_2Sb_2Se_5 + \gamma(SnSb_2Se_4) + SnSe_2$ являются термодинамическими функциями следующих потенциалообразующих реакций (все вещества кристаллические):

$$Sn + 2Se = SnSe_2, \tag{3}$$

$$Sn + SnSe_2 + 3Sb_2Se_3 = Sn_2Sb_6Se_{11},$$
 (4)

$$\operatorname{Sn} + \operatorname{SnSe}_2 + 2\operatorname{SnSb}_2\operatorname{Se}_4 = 2\operatorname{Sn}_2\operatorname{Sb}_2\operatorname{Se}_5.$$
(5)

В соответствии с этими реакциями интегральные термодинамические функции соединений $SnSe_2$, $Sn_2Sb_6Se_{11}$ и $Sn_2Sb_2Se_5$ были вычислены по соотношениям:

$$\Delta_f Z^{\circ}(\mathrm{SnSe}_2) = \Delta \overline{Z}_{\mathrm{Sn}},\tag{6}$$

$$S^{\circ}(\mathrm{SnSe}_2) = \Delta \overline{S}_{\mathrm{Sn}} + S^{\circ}(\mathrm{Sn}) + 2S^{\circ}(\mathrm{Se}), \qquad (7)$$

ИСМАЙЛОВА и др.

Составляющие уравнения $E = a + bT \pm t \left[(S_E^2/n) + S_b^2 (T - \overline{T})^2 \right]^{1/2}$							
<i>T_i</i> , K	<i>Е</i> _{<i>i</i>} , мВ	$T_i - \overline{T}$	$E_i(T_i-\overline{T})$	$(T_i - \overline{T})^2$	$ ilde{E}$	$E_i - \tilde{E}$	$\left(E_i - \tilde{E}\right)^2$
299.2	144.62	-77.77	-11247.58	6048.69	143.63	0.99	0.99
305.8	144.71	-71.17	-10299.49	5065.64	143.74	0.97	0.95
312.6	143.64	-64.37	-9246.59	4143.93	143.85	-0.21	0.04
316.1	143.22	-60.87	-8718.28	3705.56	143.91	-0.69	0.47
321.7	144.55	-55.27	-7989.76	3055.14	144.00	0.55	0.30
325.6	143.27	-51.37	-7360.26	2639.22	144.06	-0.79	0.63
333.4	144.43	-43.57	-6293.30	1898.64	144.19	0.24	0.06
340.3	143.55	-36.67	-5264.46	1344.93	144.31	-0.76	0.58
347.5	144.61	-29.47	-4262.14	868.68	144.43	0.18	0.03
352.7	143.68	-24.27	-3487.59	589.19	144.51	-0.83	0.70
356.3	144.83	-20.67	-2994.12	427.39	144.57	0.26	0.07
361.8	145.02	-15.17	-2200.44	230.23	144.67	0.35	0.13
367.9	144.31	-9.07	-1309.37	82.33	144.77	-0.46	0.21
372.1	144.96	-4.87	-706.44	23.75	144.84	0.12	0.02
376	144.14	-0.97	-140.30	0.95	144.90	-0.76	0.58
380.2	144.77	3.23	467.12	10.41	144.97	-0.20	0.04
384.5	145.81	7.53	1097.46	56.65	145.04	0.77	0.59
390	144.81	13.03	1886.39	169.69	145.13	-0.32	0.11
393.3	145.92	16.33	2382.39	266.56	145.19	0.73	0.53
398.4	144.68	21.43	3100.01	459.10	145.27	-0.59	0.35
404.3	145.14	27.33	3966.19	746.75	145.37	-0.23	0.05
410.7	145.03	33.73	4891.38	1137.49	145.48	-0.45	0.20
415.9	145.22	38.93	5652.93	1515.29	145.56	-0.34	0.12
420.1	145.44	43.13	6272.34	1859.91	145.63	-0.19	0.04
425.4	146.48	48.43	7093.54	2345.14	145.72	0.76	0.57
430.1	145.51	53.13	7730.46	2822.44	145.80	-0.29	0.08
434.7	146.37	57.73	8449.45	3332.37	145.88	0.49	0.24
438.8	145.81	61.83	9014.95	3822.54	145.94	-0.13	0.02
444.3	146.88	67.33	9888.94	4532.88	146.04	0.84	0.71
449.5	146.12	72.53	10597.60	5260.12	146.12	0.00	0.00
$\overline{T} = 376.97$	$\overline{E} = 144.92$		$\sum \left(T_i - \overline{T}\right) = 971.05$	$\sum (T_i - \overline{T})^2 = 58461.60$			$\sum \left(E_i - \tilde{E} \right)^2 = 9.41$

Таблица 1. Результаты компьютерной обработки данных измерений ЭДС в фазовой области γ + SnSe₂ + Sb₂Se₃ для получения линейного уравнения температурной зависимости ЭДС типа (2)

$$\Delta_f Z(\mathrm{Sn}_2 \mathrm{Sb}_6 \mathrm{Se}_{11}) =$$

$$= \Delta \overline{Z}_{\mathrm{Sn}} + \Delta_f Z^{\circ}(\mathrm{SnSe}_2) + 3\Delta_f Z^{\circ}(\mathrm{Sb}_2 \mathrm{Se}_3), \qquad (8)$$

$$S^{\circ}(Sn_{2}Sb_{6}Se_{11}) = \Delta S_{Sn} + S^{\circ}(Sn) + + S^{\circ}(SnSe_{2}) + 3S^{\circ}(Sb_{2}Se_{3}),$$
(9)

$$\Delta_f Z(\operatorname{Sn}_2 \operatorname{Sb}_2 \operatorname{Se}_5) = 0.5 \Delta Z_{\operatorname{Sn}} + + 0.5 \Delta_f Z^{\circ}(\operatorname{SnSe}_2) + \Delta_f Z^{\circ}(\operatorname{SnSb}_2 \operatorname{Se}_4),$$
(10)

 $S^{\circ}(\operatorname{Sn}_{2}\operatorname{Sb}_{2}\operatorname{Se}_{5}) = 0.5\Delta\overline{S}_{\operatorname{Sn}} + 0.5S^{\circ}(\operatorname{Sn}) + 0.5S^{\circ}(\operatorname{SnSe}_{2}) + S^{\circ}(\operatorname{SnSb}_{2}\operatorname{Se}_{4}).$ (11)

В уравнениях (6), (8), (10) Z≡G, Н. Стандартные интегральные термодинамические функции γ-фазы стехиометрического состава SnSb₂Se₄ вычислены интегрированием уравнения Гиббса– Дюгема по лучевой прямой, исходящей из вершины Sn концентрационного треугольника и проходящей через состав SnSb₂Se₄ [43]. ДИАГРАММА ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ SnSe-Sb₂Se₃-Se

Фазовая область	$E, \mathbf{MB} = a + bT \pm 2\tilde{S}_{E}(T)$
$SnSe_2 + Sb_2Se_3 + Se$	$296.41 - 0.0825T \pm 2 \left[\frac{0.49}{30} + 8.4 \times 10^{-6} \left(T - 376.97 \right)^2 \right]^{1/2}$
$\gamma + SnSe_2 + Sb_2Se_3$	$138.66 + 0.0166T \pm 2\left[\frac{0.31}{30} + 5.4 \times 10^{-6} \left(T - 376.97\right)^2\right]^{1/2}$
$\gamma + SnSe_2$	$136.68 - 0.0240T \pm 2\left[\frac{0.31}{30} + 5.5 \times 10^{-6} \left(T - 374.28\right)^2\right]^{1/2}$
$SnSb_2Se_4 + SnSe_2$	$121.42 - 0.0252T \pm 2\left[\frac{0.33}{30} + 6.0 \times 10^{-6} \left(T - 374.28\right)^2\right]^{1/2}$
$Sn_2Sb_2Se_5 + SnSb_2Se_4 + SnSe_2$	$105.70 - 0.0402T \pm 2\left[\frac{0.30}{30} + 5.4 \times 10^{-6} \left(T - 374.28\right)^2\right]^{1/2}$

Таблица 2. Уравнения температурной зависимости ЭДС (*T* = 300–450 K) для сплавов системы Sn–Sb–Se

Таблица 3. Парциальные термодинамические функции SnSe в сплавах системы Sn-Sb-Se при 298.15 К

Фазовая область	$-\Delta \overline{G}_{SnSe}$	$-\Delta \overline{H}_{ m SnSe}$	$\Delta \overline{S}_{SnSe},$
	кДж/	Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	
$SnSe_2 + Sb_2Se_3 + Se$	52.45 ± 0.10	57.20 ± 0.43	-15.93 ± 1.12
$\gamma + SnSe_2 + Sb_2Se_3$	27.71 ± 0.08	26.76 ± 0.34	3.21 ± 0.89
$\gamma + SnSe_2$	24.99 ± 0.08	26.38 ± 0.34	-4.64 ± 0.90
$SnSb_2Se_4 + SnSe_2$	21.98 ± 0.08	23.43 ± 0.36	-4.85 ± 0.94
$Sn_2Sb_2Se_5 + SnSb_2Se_4 + SnSe_2$	18.09 ± 0.08	20.40 ± 0.34	-7.75 ± 0.90

Таблица 4. Парциальные термодинамические функции олова в сплавах системы Sn-Sb-Se при 298.15 К

Фазовая область	$-\Delta \overline{G}_{ m Sn}$	$-\Delta \overline{H}_{ m Sn}$	$K\Delta\overline{S}_{Sn},$
	кДж,	Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	
$SnSe + SnSe_2$ [43]	67.51 ± 0.10	65.00 ± 0.44	8.39 ± 1.16
$SnSe_2 + Sb_2Se_3 + Se$	119.96 ± 0.20	122.20 ± 0.87	-7.54 ± 2.28
$\gamma + SnSe_2 + Sb_2Se_3$	95.22 ± 0.18	91.76 ± 0.78	11.60 ± 2.05
$\gamma + SnSe_2$	92.20 ± 0.18	91.38 ± 0.78	3.76 ± 2.06
$SnSb_2Se_4 + SnSe_2$	89.49 ± 0.18	88.43 ± 0.80	3.56 ± 2.10
$Sn_2Sb_2Se_5 + SnSb_2Se_4 + SnSe_2$	85.60 ± 0.18	85.40 ± 0.78	0.67 ± 2.06

При расчетах интегральных термодинамических функций тройных фаз использованы литературные данные по соответствующим термодинамическим характеристикам Sb₂Se₃ (табл. 5), а также значения стандартных энтропий олова (51.55 \pm 0.21 Дж K⁻¹ моль⁻¹) и селена (42.13 \pm \pm 0.21 Дж K⁻¹ моль⁻¹), приведенные в [49]. Использованные при расчетах стандартные интегральные термодинамические функции Sb₂Se₃ являются взаимосогласованными и вполне надежными. Значения стандартных теплоты образования и энтропии (табл. 5), рекомендованные в различных справочниках [49—53], согласуются между собой и практически совпадают с калориметрическими данными [54], а стандартная свободная энергия образования Гиббса рассчитана нами из этих величин.

В расчетах по соотношениям (10) и (11) использованы полученные нами данные для γ -фазы состава SnSb₂Se₄ (табл. 5).

Погрешности находили методом накопления ошибок.

	$-\Delta_{\!f}G^{\circ}$	$-\Delta_{\!f} H^{\circ}$	$\Delta_{f}S^{\circ}$	S°	
Соединение		Источник			
	кДж/	иоль	Дж K ⁻	¹ моль ⁻¹	
Sb ₂ Se ₃	125.9 ± 3.0	127.6 ± 1.3	_	212.1 ± 3.3	[44-47]
		127.6 ± 1.1			[48]
SnSe ₂	120.0 ± 0.3	122.2 ± 0.9	-7.5 ± 2.3	128.3 ± 3.0	Наст. работа
	119.7 ± 0.1	121.3 ± 0.4		130.4 ± 1.7	[43]
	119.7 + 0.2	124.7 + 1.2	—		[49]
		119.0 ± 4.2			[50]
	110.0	117.2		111.7	[46]
		124.7 ± 8.4		118.0	[45]
		82.4			[44]
	91.4	82.4		119.0 ± 4.2	[47]
$Sn_2Sb_6Se_{11}$	592.9 ± 9.4	596.9 ± 5.2	-13.1 ± 5.5	827.8 ± 15.2	Наст. работа
SnSb ₂ Se ₄	232.8 ± 3.2	234.9 ± 2.4	-6.7 ± 3.9	306.5 ± 6.0	Наст. работа
$Sn_2Sb_2Se_5$	335.4 ± 3.4	338.6 ± 3.3	-3.5 ± 6.1	396.8 ± 8.6	Наст. работа

Таблица 5. Стандартные интегральные термодинамические функции бинарных и тройных соединений в подсистеме SnSe–Sb₂Se₃–Se

Результаты, полученные нами для $SnSe_2$, находятся в соответствии с данными [48, 50, 51, 54] и значительно выше величин, приведенных в [49, 52], которые, по-видимому, являются заниженными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты комплексного исследования твердофазных равновесий в системе SnSe-Sb₂Se₃-Se и термодинамических свойств промежуточных фаз методами ЭДС и РФА. Построена диаграмма твердофазных равновесий исследуемой системы при комнатной температуре, отличающаяся от результатов недавно опубликованной работы [36]. Измерением ЭДС обратимых концентрационных относительно электрода SnSe цепей в интервале температур 300-450 К получены линейные уравнения температурной зависимости ЭДС в некоторых трехфазных областях и вычислены парциальные термодинамические функции SnSe в сплавах. На основании этих данных с использованием соответствующих термодинамических функций SnSe и Sb₂Se₃ рассчитаны парциальные молярные функции олова в сплавах и стандартные термодинамические функции образования, а также стандартные энтропии соединений SnSe₂, Sn₂Sb₆Se₁₁, SnSb₂Se₄ и Sn₂Sb₂Se₅. Полученные результаты для SnSe₂ дополняют имеющиеся в литературе данные, а термодинамические функции тройных фаз определены нами впервые.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках международной совместной научно-исследовательской лаборатории "Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений", созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана и Международного физического центра Donostia (Испания), и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alonso-Vante N.* // Springer Inter. Publish. AG, 2018. P. 226.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0

- Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te / Ed. Ahluwalia G.K. Cham. Springer, 2016. P. 461. https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3
- Sanghoon X.L., Tengfei L.J., Zhang L.Y-H. Chalcogenide. From 3D to 2D and Beyond. Elsevier, 2019. P. 398. https://doi.org/10.1016/C2017-0-03585-1
- Chalcogenides: Advances in Research and Applications / Ed. Nova P.W. 2018. P. 111.
- Greenberg E., Hen B., Layek S. et al. // J. Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 6. P. 064514-5. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.064514

- Matsumoto R., Hou Z., Hara H. et al. // Appl. Phys. Express. 2018. V. 11. № 9. P. 093101-4. https://doi.org/10.7567/APEX.11.093101
- Kosuga A., Nakai K., Matsuzawa M. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 618. P. 463. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.183
- Zemskov V.S., Shelimova L.E., Konstantinov P.P. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2013. V. 4. P. 77. https://doi.org/10.1134/S2075113313020196
- Von R.F., Schilling A., Cava R.J. // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. № 7. P. 075804. https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/7/075804
- Quang T.V., Kim M. // J. Korean Phys. Soc. 2019. V. 74. № 3. P. 256. https://doi.org/10.3938/jkps.74.256
- Kuropatwa B.A., Kleinke H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 15. P. 2640. https://doi.org/10.1002/zaac.201200284
- Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703. https://doi.org/10.1134/S0036023617130034
- Shvets I.A., Klimovskikh I.I., Aliev Z.S. et al. // J. Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 195127-5. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.195127
- Vergniory M.G., Menshchikova T.V., Silkin I.V. et al. // J. Phys. Rev. B. 2015. V. 92. № 4. https://doi.org/10.1103/physrevb.92.045134
- Pacile D., Eremeev S.V., Caputo M. et al. // J. Phys. Stat. Sol. (RRL) - Rapid Research Letters. 2018. P. 1800341-8. https://doi.org/10.1002/pssr.201800341
- Papagno M., Eremeev S., Fujii J. et al. // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 3518. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07750
- 17. *Hattori Y., Tokumoto Y., Kimoto K. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. https://doi.org/10.1038/s41598-020-64742-6
- Shvets I.A., Klimovskikh I.I., Aliev Z.S. et al. // J. Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 235124 -7. https://doi.org/10.1103/physrevb.96.235124
- Mal P., Bera G., Turpu G.R. et al. // J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 15030. https://doi.org/10.1039/c9cp01494b
- Matsushita T., Mukai K. Chemical Thermodynamics in Materials Science: From Basics to Practical Applications. Springer, 2018. P. 257. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0405-7
- Воронин Г.Ф., Герасимов Я.И. Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. М.: МИЭТ, 1980. С. 3–10.
- Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1649. https://doi.org/10.1134/S0036023619130035
- Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1703. https://doi.org/10.1134/S0036023618130041
- 24. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Tagiyev D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 733. https://doi.org/10.1134/S0036023620050022
- Исмаилова Э.Н., Машадиева Л.Ф., Бахтиярлы И.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 646. [Ismailova E.N., Mashadieva L.F., Bakhtiyarly I.B.

et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 6. P. 801. https://doi.org/10.1134/S0036023619060093] https://doi.org/10.1134/S0044457X19060096

- Бахтиярлы И.Б., Курбанова Р.Д., Абдуллаева А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 736. [Bakhtiyarly I.B., Kurbanova R.D., Abdullaeva A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 890. https://doi.org/10.1134/S0036023619070039] https://doi.org/10.1134/S0044457X19070031
- Кертман А.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 93. [Kertman A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 130. https://doi.org/10.1134/S0036023619010133] https://doi.org/10.1134/S0044457X19010136
- Гусейнов Ф.Н., Бабанлы К.Н., Алиев И.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 1. С. 107. [Guseinov F.N., Babanly K.N., Aliev I.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 100. https://doi.org/10.1134/S003602361201010X]
- Гусейнов Ф.Н., Сеидзаде А.Э., Юсибов Ю.А. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 347. [Guseinov F.N., Seidzade A.E., Yusibov Yu.A. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 354. https://doi.org/10.1134/S0020168517040057]
- Бабанлы М.Б., Гусейнов Ф.Н., Дашдыева Г.Б. и др. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 3. С. 284. [Babanly M.B., Guseinov F.N., Dashdyeva G.B. et al. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 3. Р. 235. https://doi.org/10.1134/S0020168511030022]
- Бабанлы М.Б., Шевельков А.В., Гусейнов Ф.Н. и др. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 796. [Babanly M.B., Shevelkov A.V., Guseinov F.N. et al. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 7. Р. 712. https://doi.org/10.1134/S002016851107003X]
- 32. Mansimova Sh.H., Mirzoeva R.J., Mashadiyeva L.F. et al. // J. Appl. Sol. Stat. Chem. 2018. № 4. P. 104. https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-4-5-104-111
- Ostapyuk T.A., Yermiychuk I.M., Zmiy O.F. et al. // Chem. Met. Alloys. 2009. V. 2. P. 164. https://doi.org/10.30970/cma2.0100
- Wobst W. // J. Less Common Metals. 1968. V. 14. № 1. P. 77.
- 35. Господинов Г.Г., Один И.И., Новоселова А.В. // Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 7. С. 1211.
- 36. Chang J., Chen S. // Metall. Mater. Trans. E. 2017. V. 4. № 2–4. P. 89. https://doi.org/10.1007/s40553-017-0110-8
- 37. *Shen J., Blachnik R.* // J. Therm. Acta. 2003. V. 399. № 1–2. P. 245. https://doi.org/10.1016/s0040-6031(02)00461-6
- 38. *Ismailova E.N., Bakhtiyarly I.B., Babanly M.B.* // J. Chem. Probl. 2020. № 2. P. 250. https://doi.org/10.32737/2221-8688-2020-2-250-256
- 39. Smith P.K., Parise J.B. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1985. V. 41. P. 84. https://doi.org/10.1107/S0108768185001665
- 40. Mukherjee A. // Jpn. J. Appl. Physics. 1982. V. 20. P. 681.
- 41. *Emsley J.* The Elements, third ed. Clarendon Press, 1998.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021

- Massalski T.B. Binary Alloys Phase Diagrams, Second Edition // ASM International. Mat. Park. Ohio, 1990.
- Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ, 2011. С. 306.
- 44. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИЦК Академкнига, 2003. С. 334.
- Vassiliev V.P., Lysenko V.A. // Electrochimica Acta. 2016. V. 222. P. 1770. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.075
- 46. Sidorko V.R., Goncharuk L.V., Antonenko R.V. // Powder Metal. Metal Ceramics. 2008. V. 47. P. 234. https://doi.org/10.1007/s11106-008-9009-3
- 47. *Imamaliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M. et al.* // Thermochimica Acta. 2019. V. 679. P. 178319-7. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319

- 48. Ismayilova E.N., Babanly D.M., Zlomanov V.P. et al. // J. New Mater. Comp. Appl. 2020. № 3.
- 49. База данных термических констант веществ / Электронная версия под ред. Йориша В.С., Юнгмана В.С. 2006. http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv
- Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J. Materials Thermochemistry. 6-th ed. Pergamon Press, England. 1993. P. 363.
- 51. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition. VCH. 2008.
- Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочник. М.: Металлургия, 1974. Т. 6. С. 312.
- 53. *Howlett B.W., Misra S., Bever M.* // Trans. Metall. Soc. AIME. 1964. V. 230. P. 1367.
- 54. Мелех Б.Т., Степанова Н.Б., Фомина Т.А. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 2018.

__ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ __ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.022

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО Zn-ЗАМЕЩЕННОГО КИСЛОРОДНО-ИОННОГО ПРОВОДНИКА НА ОСНОВЕ BaLaInO₄

© 2021 г. Н. А. Тарасова^{а, *}, И. Е. Анимица^{а, b}, А. О. Галишева^а, И. А. Анохина^{а, b}

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620137 Россия *e-mail: Natalia. Tarasova@urfu.ru Поступила в редакцию 17.07.2020 г. После доработки 10.08.2020 г. Принята к публикации 15.08.2020 г.

Впервые получена фаза состава BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}, характеризующаяся блочно-слоевой структурой Раддлесдена—Поппера (пр. гр. *Pbca*), выполнена ее рентгенографическая аттестация. Установлено, что в атмосфере сухого воздуха ($pO_2 = 0.21$ атм, $pH_2O = 3.5 \times 10^{-5}$ атм) она проявляет доминирующий кислородно-ионный тип проводимости. Показано, что при акцепторном допировании катионной подрешетки BaLaInO₄ ионами Zn²⁺ наблюдается рост электропроводности вследствие образования в структуре вакансий кислорода. С ростом ионного радиуса допанта происходит увеличение значений кислородно-ионной проводимости как результат увеличения свободного объема кристаллической решетки.

Ключевые слова: BaLaInO₄, структура Раддлесдена–Поппера, кислородно-ионная проводимость **DOI:** 10.31857/S0044457X21010098

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых аспектов перехода к экологически чистой ресурсосберегающей энергетике является разработка новых материалов, потенциально способных к применению в твердооксидных топливных элементах (**ТОТЭ**) [1–4]. Одним из важнейших компонентов ТОТЭ является электролит, который должен обладать высокими значениями ионной проводимости.

Число известных структурных типов с высокой кислородной проводимостью ограничено. Это соединения со структурой флюорита (оксид циркония ZrO₂, стабилизированный Y₂O₃, Sc₂O₃ или CaO; оксид церия CeO₂, стабилизированный Gd₂O₃), перовскита (LaGaO₃, допированный стронцием и магнием), слоистые перовскитоподобные фазы Ауривиллиуса (BIMEVOX), семейство редкоземельных цирконатов со структурой пирохлора Ln₂Zr₂O₇ (Ln = Nd-Tb) [5].

На настоящий момент одним из наиболее изученных кислородно-ионных проводников и, соответственно, наиболее подготовленным в плане использования как электролитическая мембрана в твердооксидном топливном элементе, является допированный диоксид циркония. Однако кислородно-ионные электролиты на основе диоксида циркония подвержены деградации свойств вследствие изменения фазового состава и имеют высокую рабочую температуру ~900°С [6]. Это приводит к проблеме как химической совместимости, так и совместимости коэффициентов термического расширения компонентов ТОТЭ.

Из указанных выше структурных типов, проявляющих кислородно-ионную проводимость в области средних температур, значимый уровень электролитической проводимости реализуется только для фаз семейства BIMEVOX. Однако нестабильность Bi-содержащих фаз в восстановительных средах делает невозможным использование таких систем в ТОТЭ. Все это позволяет говорить о том, что дальнейшее развитие O^{2–}проводящих материалов предполагает исследование соединений с иным типом структуры.

В последние годы в литературе появились сведения о проявлении кислородно-ионного транспорта в соединениях на основе SrLaInO₄ [7] и BaNdInO₄ [8–10] со структурой Раддлесдена-Поппера AA'BO₄. Структура данных соединений представляет собой чередование перовскитоподобных слоев $A_{\#}A'_{\#}BO_3$, содержащих октаэдры ВО₆, со слоями каменной соли А'О. При этом частичное замещение ионов А'- и В-подрешеток ионами двухзарядных металлов может приводить к росту кислородно-ионной составляющей проводимости вследствие появления в структуре вакансий кислорода:

$$2\mathrm{MO} \xrightarrow{\mathrm{Me}_2\mathrm{O}_3} 2\mathrm{M'_{Me}} + 2\mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\mathsf{x}} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\mathsf{x}}, \qquad (1)$$

где М_{ме} – атом металла М в позиции металла Ме, О₀[×] – атом кислорода в регулярной позиции, V₀[•] – вакансия кислорода.

Помимо данных соединений в литературе описано существование фазы состава BaLaInO₄ [11], изоструктурной упомянутым выше соединениям и характеризующейся ромбической симметрией (пр. гр. Pbca). Возможность кислородноионного переноса, а также влияние допирования ионами шелочноземельных элементов подрешетки La были исследованы нами ранее [12]. Было показано, что появление в структуре вакансий кислорода вследствие замещения трехзарядного иона La³⁺ двухзарядными катионами щелочноземельных металлов, обладающих большими по сравнению с лантаном ионными радиусами, приводит к значимому росту электропроводности (вплоть до ~1.5 порядков величины). Однако аспект корреляции размера допанта с величиной кислородно-ионного транспорта не был рассмотрен. В то же время для блочно-слоевых структур в литературе присутствуют сведения о возможности замещения ионов In³⁺ двухзарядными ионами металлов [13, 14], что дает основания полагать возможность аналогичного замещения для BaLaInO₄.

В настоящей работе для установления корреляции между структурными характеристиками допированных фаз на основе BaLaInO₄ и их транспортными свойствами проведено замещение ионов In³⁺ ионами меньшего радиуса – Zn²⁺. Впервые получен образец состава BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}, исследована его структура и электрические свойства. Проведен сравнительный анализ структурных и электротранспортных характеристик базового BaLaInO₄ и допированных BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95} и BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95} (M = Ca, Sr, Ba) образцов. Выявлено влияние размера иона-допанта на подвижность ионов кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы BaLaInO₄ и BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95} были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных BaCO₃, La₂O₃, In₂O₃ и ZnO согласно приведенным ниже реакциям:

$$BaCO_3 + 0.5La_2O_3 + 0.5In_2O_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow BaLaInO_4 + CO_2,$$
(2)

$$BaCO_3 + 0.5La_2O_3 + 0.45In_2O_3 + 0.1ZnO \rightarrow$$

$$\rightarrow BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95} + CO_2.$$
(3)

Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300°С) и многократном перетирании в агатовой ступке в среде этилового спирта. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч.

Рентгенографический анализ выполняли на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 в Си K_{α} -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 15 мА. Съемку производили в интервале $2\theta = 10^{\circ} - 80^{\circ}$ с шагом 0.01° и скоростью сканирования 0.5 град/мин. Расчеты параметров решетки проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы FullProf Suite.

Определение химического состава образцов было выполнено с помощью оптического эмиссионного спектрометра Perkin Elmer Optima 4300 DV с индуктивно-связанной плазмой.

Электропроводность исследуемых фаз изучали в сухой атмосфере, которую задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($pH_2O = 3.5 \times 10^{-5}$ атм). Парциальное давление паров воды pH_2O контролировали датчиком влажности газов ИВГ-1 МК-С. Для предотвращения возможной карбонизации керамики предварительно из воздуха удаляли углекислый газ СО₂ с помощью реактива "Аскарит".

Для измерений электрических свойств образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1300°С в течение 24 ч. В качестве критерия оценки плотности полученной керамики использовали отношение объемной и рентгенографической плотности. Плотность образцов составляла ~90–93%. Припекание платиновых электродов проводили при температуре 900°С в течение 3 ч.

Электропроводность изучали методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц-1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса Elins Z-1000P. Съемку проводили в температурном интервале 200-1000°С в режиме охлаждения. Измерения выполняли в статическом режиме с шагом 10-20°С и выдержкой в каждой точке до наступления стационарного состояния. Температуру задавали терморегулятором Варта ТП703, контроль температуры осуществляли с помощью терморегулятора ОВЕН ТРМ1. Контроль парциального давления кислорода рО2 в газовой фазе осуществляли с помощью датчика Zirconia-M. Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы BaLaInO₄ и BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95} являются однофазными и характеризуются орторомбической симметрией (пр. гр. *Pbca*). Химический анализ порошков, полученных после твердофазного синтеза, показал хорошее соответствие их состава с зашихтованными (теоретическими) составами (табл. 1).

Анализ имеющихся в литературе данных показал, что в блочно-слоевых структурах SrLaM_{0.5}Ti_{0.5}O₄ [13] и La₂Sr₂MMnO₈ [14] (M = Zn, Mg) цинк располагается в В-подрешетке. Исходя из того, что ионные радиусы Zn²⁺ и In³⁺ близки, а радиусы Zn^{2+} и La³⁺ существенно различаются ($r_{Zn^{2+}} = 0.74$ Å (КЧ = 6), $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80$ Å (КЧ = 6), $r_{\text{La}^{3+}} = 1.216$ Å (КЧ = 9) [15]), можно предположить, что цинк локализуется в подрешетке индия. Для подтверждения данного предположения был выполнен структурный полнопрофильный анализ методом Ритвельда (рис. 1). Наилучший фактор сходимости между теоретическим и экспериментальным рентгенографическими профилями был получен при фиксировании цинка в позиции индия (табл. 2). Необходимо отметить, что аналогичный расчет был выполнен для модели в случае распределения атомов нинка в позициях лантана (Ba-La_{0.9}Zn_{0.1}InO_{3.95}). Факторы сходимости были значительно выше и составили $R_p = 12.41\%$, $R_{wp} = 11.22\%$, $R_{\rm exp} = 9.86\%, \chi^2 = 7.87.$ Значения параметров решетки, полученные для BaLaInO₄, хорошо согласуются с описанными ранее в литературе [11]. Как видно из табл. 3, введение допанта с меньшим ра-





Рис. 1. Рентгенограмма образца состава ВаLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}. Показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021

Таблица 1. Содержание элементов (ат. %) в образцах BaLaInO₄ и BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95} по данным элементного анализа (в скобках приведены теоретические значения)

Элемент	BaLaInO ₄	BaLaIn _{0.9} Zn _{0.1} O _{3.95}
Ba	33.1 (33.3)	33.1 (33.3)
La	34.1 (33.3)	33.7 (33.3)
In	32.8 (33.4)	29.8.3 (30)
Zn	_	3.4 (3.4)

диусом приводит к уменьшению параметров и объема элементарной ячейки.

Исследование электрических свойств образцов BaLaInO₄ и BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95} было выполнено в атмосфере сухого воздуха ($pH_2O = 3.5 \times 10^{-5}$ атм). На рис. 2 представлен типичный годограф импеданса, представляющий полуокружность, выходящую из начала координат и отвечающую сопротивлению объема зерен образца ($C_{o6} \sim 10^{-11}$ Ф). Температурные зависимости общей электропроводности для допированного и базового образцов представлены на рис. 3 (закрытые знаки). Политермы проводимости допированного состава имеют вид, аналогичный зависимости, полученной для BaLaInO₄. Допирование приводит к увеличению значений электропроводности (~0.8 порядка величины) во всем температурном интервале.

Поскольку общая проводимость кристаллических твердотельных материалов, к которым относятся исследуемые образцы, является суммой вкладов электронной и ионной составляющих проводимости, варьирование парциального давления кислорода pO_2 в газовой фазе позволяет вычленить их вклады [16]. Для выявления вкладов парциальных составляющих проводимости были выполнены измерения в атмосфере сухого аргона, т.е. при пониженном значении pO_2 в условиях до-



Рис. 2. Годограф импеданса для образца состава $BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$ в атмосфере сухого воздуха при температуре 500°С.

Атом Позиция	Пориция	Коэффициент	Координаты атомов			
	заполнения	x	У	Z.		
Ba	8 <i>c</i>	0.5	0.1428 (2)	-0.0012 (1)	0.0022 (3)	
La	8 <i>c</i>	0.5	0.1428 (2)	-0.0012 (1)	0.0022 (3)	
In	4 <i>b</i>	0.45	0.5	0	0	
Zn	4 <i>b</i>	0.05	0.5	0	0	
01	8 <i>c</i>	0.9875	0.022 (3)	0.212 (0)	0.211 (1)	
O2	8 <i>c</i>	0.9875	0.331 (2)	0.016 (2)	0.007 (1)	

Таблица 2. Координаты атомов образца состава BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}

 $R_p = 4.32\%, R_{wp} = 3.45\%, R_{exp} = 2.31\%, \chi^2 = 1.52.$

Таблица 3. Параметры и объем элементарных ячеек

Образец	<i>a</i> , Å	$b, \mathrm{\AA}$	c, Å	<i>V</i> , Å ³
BaLaInO ₄	12.932 (3)	5.906 (1)	5.894 (2)	450.19 (5)
BaLaInO ₄ [11]	12.933 (3)	5.911 (1)	5.905 (1)	451.445 (0)
$BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$	12.928 (3)	5.891 (2)	5.871 (3)	447.17 (7)

минирования кислородно-ионной проводимости для $BaLaInO_4$ и составов, полученных на его основе [17]. Для недопированного образца $BaLaInO_4$



Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для образцов BaLaInO₄ и BaLaIn $_{0.9}$ Zn $_{0.1}$ O $_{3.95}$, полученные в атмосфере сухого воздуха (закрытые знаки) и сухого аргона (открытые знаки).

значения электропроводности, полученные в аргоне (кислородно-ионная проводимость, рис. 3, открытые знаки), были ниже значений, полученных на воздухе (смешанная ионно-электронная проводимость, рис. 3, закрытые знаки), во всем температурном интервале. Повышение электропроводности на воздухе обусловлено наличием электронного вклада проводимости.

Для допированного образца $BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$ значения, полученные в атмосферах воздуха и аргона, были близки между собой, что говорит о доминирующем кислородно-ионном характере переноса. Значение энергии активации в атмосфере сухого аргона составляло 0.83 эВ, что характерно для кислородно-ионного переноса. Наблюдающийся рост ионной проводимости для допированного образца $BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$ по сравнению с базовым $BaLaInO_4$ обусловлен появлением в его структуре вакансий кислорода (уравнение (1)), т.е. повышением концентрации ионных носителей заряда.

Для сопоставления и анализа результатов настоящей работы с данными, полученными ранее для образцов $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}$ (M = Ca, Sr, Ba) [12], на рис. 4 представлены температурные зависимости кислородно-ионной проводимости для базового и всех допированных образцов.

Анализ полученных результатов позволяет выявить тенденцию роста значений кислородно-ионной проводимости в ряду $BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$ — $BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95}$ — $BaLa_{0.9}Sr_{0.1}$ - $InO_{3.95}$ — $BaLa_{0.9}Ba_{0.1}InO_{3.95}$, т.е. при увеличении радиуса иона-допанта. Поскольку для всех допированных образцов концентрация вакансий кислорода одинаковая, а подвижность вакансий кислорода μ_{ν} . определяется уравнением:

$$\mu_{V_0^{-}} = \sigma_{V_0^{-}} / Zec_{V_0^{-}}, \qquad (4)$$

где Ze – абсолютная величина заряда, а c_{V_0} – кон-

центрация вакансий кислорода (1/см³), различие в значениях проводимости допированных образцов обусловлено различиями в величинах подвижности вакансий кислорода. Иными словами, значения подвижности вакансий кислорода, как и значения кислородно-ионной проводимости, возрастают с увеличением радиуса иона-допанта. Значения подвижности вакансий кислорода для допированных образцов при 500°С приведены в табл. 4.

Исходя из полученных результатов, очевидно, что существует корреляция между размерами иона-допанта и величиной подвижности вакансий кислорода. Для соотнесения структурных и транспортных характеристик исследуемых образцов между собой на основе полученных значений объема элементарной ячейки были рассчитаны значения объема псевдокубической ячейки (V_p) $a_p = a/2, b_p = b/\sqrt{2}, c_p = c/\sqrt{2},$ а также значения свободного объема элементарной ячейки (V_p). Он определялся как разность между общим (приведенным) объемом ячейки и суммой объемов, занимаемых индивидуальными ионами в ячейке, и был рассчитан по формуле:

$$V_f = V_p - \sum m_i (4/3)\pi r_i^3,$$
 (5)

где V_p – объем псевдокубической ячейки, m_i – коэффициент химического состава, r_i – ионный радиус.

Как видно из табл. 4, акцепторное допирование подрешеток лантана и индия приводит к увеличению свободного объема элементарной ячейки, при этом с ростом радиуса допанта наблюдается рост свободного объема. Иными словами, чем больше ионный радиус допанта, тем больше в кристаллической решетке пространства для вакансионного транспорта и тем выше подвижность вакансий кислорода и кислородно-ионная проводимость.



Рис. 4. Температурные зависимости кислородноионной проводимости для образцов $BaLaInO_4$ (*1*), $BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$ (*2*), $BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95}$ (*3*) [12], $BaLa_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3.95}$ (*4*) [12] и $BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95}$ (*5*) [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно заключить, что для соединения BaLaInO₄, характеризующегося структурой Раддлесдена— Поппера, акцепторное допирование подрешетки индия приводит к росту электропроводности вследствие образования в структуре вакансий кислорода. Увеличение значений кислородно-ионной проводимости обусловлено увеличением подвижности вакансий кислорода вследствие увеличения свободного объема элементарной ячейки при допировании.

Таблица 4. Значения приведенного и свободного объема элементарной ячейки, а также подвижности вакансий кислорода при 500°C

Образец	V_p , Å ³	V_{f} , Å ³	$\lg \mu_{V_o^{**}} [cM^2/(Bc)]$
BaLaInO ₄	112.54 (3)	39.41	
$BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$	111.87 (7)	39.76	- 8.31
BaLa _{0.9} Ca _{0.1} InO _{3.95}	112.80 (3)	40.21	- 7.65
$BaLa_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3.95}$	112.97 (5)	40.23	- 7.55
BaLa _{0.9} Ba _{0.1} InO _{3.95}	113.55 (0)	40.41	- 7.45

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание № АААА-А20-120061990010-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Goodenough J.B.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. V. 33. P. 91.
- https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651
 Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A. // Solid State Ionics. 2004. V. 174. P. 135.
 - https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.015
- 3. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells / Ed. Ishihara T. Springer Science Business Media, LLC. 2009. https://doi.org/10.1007/978-0-387-77708-5
- Ishihara T. Oxide Ion Conductor // Encyclopedia of Applied Electrochemistry / Eds. Kreysa G., Ota K., Savinell R.F. N.Y.: Springer, 2014. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5 165
- Mahato N., Banerjee A., Gupta A. et al. // Prog. Mater Sci. 2015. V. 72. P. 141. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001
- Medvedev D., Murashkina A., Pikalova E. et al. // Prog. Mater Sci. 2014. V. 60. P. 72. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.08.001

- Kato S., Ogasawara M., Sugai M. et al. // Solid State Ionics. 2002. V. 149. P. 53. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00138-8
- Fujii K., Shiraiwa M., Esaki Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 11985. https://doi.org/10.1039/C5TA01336D
- 9. Yang X., Liu S., Lu F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6416. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01530
- Shiraiwa M., Fujii K., Esaki Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. F1392. https://doi.org/10.1149/2.0411713jes
- Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya. // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 1999. V. 10. P. 160.
- Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A. et al. // Materials. 2019. V. 12. P. 1668. https://doi.org/10.3390/ma12101668
- Ren G.R., Zhu J.Y., Li L. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 2582. https://doi.org/10.1111/jace.14644
- Burley J.C., Battle P.D., Gaskell P. et al. // J. Solid State Chem. 2002. V. 168. P. 202. https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9710
- 15. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. A32. P. 751. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
- Kröger F.A., Vink H.J. // Solid State Physics. 1956. V. 3. P. 307. https://doi.org/S0081-1947(08)60135-6
- Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 1497. https://doi.org/10.1007/s10008-020-04630-1

__ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ _ И НАНОМАТЕРИАЛЫ _

УДК 546.712

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КАТИОНОВ Mn²⁺ В МАТРИЦЕ ХАЛЬКОПИРИТА CuGaSe₂

© 2021 г. М. А. Зыкин^{а,} *, Т. Г. Аминов^а, В. В. Минин^а, Н. Н. Ефимов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: mzykin@gmail.com

> Поступила в редакцию 30.08.2020 г. После доработки 07.09.2020 г. Принята к публикации 10.09.2020 г.

Проведены исследования методом ЭПР-спектроскопии допированных марганцем полупроводников со структурой халькопирита CuGa_{1 – x}Mn_xSe₂ (x = 0.02-0.20). Для всех образцов наблюдается синглетный сигнал с величиной *g*-фактора ~2.00, ширина которого уменьшается с ростом концентрации марганца от 22.5 до 16.2 мТл. Для наиболее разбавленного образца с x = 0.02 в высокочастотном W-диапазоне (93 ГГц) наблюдается тонкая и сверхтонкая структура спектра иона Mn²⁺. Оценен параметр сверхтонкого расщепления *A* и определено время продольной и поперечной релаксации при 10 К методом электронного спинового эха.

Ключевые слова: халькопириты, импульсная ЭПР-спектроскопия, высокочастотная ЭПР-спектроскопия, разбавленные магнитные полупроводники

DOI: 10.31857/S0044457X2101013X

ВВЕДЕНИЕ

После демонстрации возможности совмещения ферромагнитных и полупроводниковых свойств в одном веществе на примере GaAs, допированного марганцем [1], резко вырос интерес к получению таких соединений; начался активный поиск новых полупроводниковых материалов, способных проявлять ферромагнетизм при высоких температурах. Подобные материалы могут найти применение в так называемых устройствах спинтроники второго поколения [2–5], в которых магнитным состоянием полупроводниковых слоев можно управлять напрямую, меняя концентрацию носителей заряда.

Подавляющее большинство исследуемых разбавленных магнитных полупроводников представляет собой соединения с алмазоподобной структурой, допированные магнитными ионами (чаще всего марганцем). Так, наиболее исследованными и перспективными являются допированные полупроводники семейства III-V (GaAs:Mn), однако также активно исследуются полупроводники семейств IV [6], II-VI [7-9] и более сложные тройные аналоги с халькопиритной структурой: II–IV–V₂ (типа CdGeP₂) [10–13] и I-III-VI₂ (типа CuGaS₂) [14-17]. В последних двух сериях возникновение магнитных свойств может быть связано как со встраиванием марганца в структуру халькопирита, так и с образованием примесных магнитных фаз типа MnAs [18, 19].

Во "флагманском" соединении GaAs:Мп введение ионов марганца обеспечивает одновременно появление магнитных ионов и свободных носителей заряда (дырок), так как осуществляется гетеровалентное замещение (трехвалентный галлий замещается на двухвалентный марганец). Наличие свободных дырок при этом является необходимым условием для возникновения ферропоскольку обеспечивают магнетизма. они дальние обменные взаимодействия между магнитными центрами, описываемые механизмом Зенера [20, 21]. Различие в заряде марганца и галлия существенно осложняет получение целевых соединений, поскольку резко ограничивает растворимость марганца, однако это удается преодолеть неравновесными физическими методами получения (молекулярно-лучевая эпитаксия). Таким образом, вопрос о степени окисления марганца и наличии свободных дырок является ключевым при исследовании потенциальных разбавленных магнитных полупроводников. В настоящей работе с применением в том числе и высокочастотной ЭПР-спектроскопии исследованы новые соединения – допированные марганцем халькопириты CuGaSe₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ЭПР-спектры шести образцов CuGa_{1-x}Mn_xSe₂ с различной концентрацией марганца (табл. 1)

Таблица 1. Исследованные образцы $CuGa_{1-x}Mn_xSe_2c$ различной концентрацией марганца *x* и параметры измеренных спектров ЭПР: *g*-фактор, ширина пика ΔN_{nn}

	1	01. 1, 1	pp
Образец	x	<i>g</i> -фактор	ΔN_{pp} , мТл
m02	0.02	1.998	22.5
m04	0.04	2.002	21.2
m08	0.08	1.994	19.0
m12	0.12	1.989	16.2
m14	0.14	1.987	16.2
m20	0.20	1.988	16.2

были измерены на приборе Elexsys E-680 фирмы Bruker в X-диапазоне (рабочая частота ~9.8 ГГц) при комнатной температуре. Наиболее разбавленный образец с x = 0.02 также был исследован в W-диапазоне (рабочая частота ~93 ГГц) при температуре 10 К методом электронного спинового эха.



Рис. 1. Спектры ЭПР образцов в X-диапазоне при комнатной температуре: а — первая производная для всех образцов; 6 — вторая производная для наиболее разбавленных образцов **m02** и **m04**.

ЭПР-спектры всех образцов при комнатной температуре в Х-диапазоне приведены на рис. 1а.

Для всех образцов наблюдается одиночный интенсивный сигнал с g = 1.99-2.00. Для наиболее разбавленного образца **m02** (2 мол. % Мп) на второй производной сигнала поглощения ЭПР обнаруживается сверхтонкое расщепление (рис. 16), связанное с ядерным спином (I = 5/2) изотопа ⁵⁵Мп, – классический секстет. При повышении концентрации марганца возникающее диполь-дипольное взаимодействие приводит к сушественному уширению линий и размыванию сверхтонкого расщепления. Так, на второй производной спектра образца **m04** сверхтонкая структура еще прослеживается, хотя менее выраженно, чем у более разбавленного образца **m02**; в более концентрированных образцах сигнал уже размывается в один широкий пик. Это может быть связано как с уменьшением расстояния между катионами марганца в решетке халькопирита, так и с образованием примесной фазы MnSe или MnSe₂, где катионы марганца расположены существенно ближе. В то же время наблюдается уменьшение ширины основного пика ΔN_{nn} при повышении концентрации, что может говорить о более неоднородном окружении катионов марганца в разбавленных образцах наравне с наличием обменных взаимодействий между ионами марганца (обменное сужение линий).

Наличие выраженного сверхтонкого расщепления позволяет рассматривать образец **m02** как содержащий фактически изолированные ионы марганца в матрице халькопирита. Как известно, увеличение частоты СВЧ-излучения используемого ЭПР-спектрометра способно существенно (пропорционально увеличению рабочей частоты спектрометра ЭПР) увеличить разрешение спектра по магнитному полю. С целью подробного исследования образца с x = 0.02 для него дополнительно были проведены измерения спектров ЭПР в высокочастотном W-диапазоне при температуре 10 K (рис. 2).

В полученном спектре наблюдается характерная для Mn^{2+} (S = 5/2) картина тонкого расщепления (набор из 5 линий, каждая из которых представляет собой секстет, связанный со сверхтонким расщеплением), обусловленная снятием вырождения между крамерсовыми дублетами ($\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$) в кристаллическом поле. Оцененная величина параметра сверхтонкого взаимодействия составила $A \approx 6.4$ мТл, что говорит о ковалентном характере связи марганца в решетке халькопирита и близко к аналогичному значению параметра A, зарегистрированному для марганца в близком соединении CuInSe₂ [22].

Для разбавленного образца **m02** с использованием методик импульсной ЭПР-спектроскопии были проведены измерения времени спин-реше-



Рис. 2. Спектр ЭПР образца **m02** в W-диапазоне при температуре 10 К.



Рис. 3. Определение времени спин-решеточной (а) и спин-спиновой (б) релаксации методом электронного спинового эха для образца **m02** при температуре 10 К.

точной (продольной) T_1 и спин-спиновой (поперечной) T_2 релаксации (рис. 3).

Согласно полученным данным, в образце, повидимому, присутствуют два типа центров с временами спин-решеточной релаксации 2.5 и 14.3 мкс, время спин-спиновой релаксации составляет ~143 нс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные методом ЭПР-спектроскопии данные (соответствующая картина тонкого расщепления и величина параметра сверхтонкого расщепления) однозначно свидетельствуют о двухвалентном состоянии марганца в решетке халькопирита. В наиболее разбавленном образце (2 мол. % марганца) ионы марганца фактически изолированы друг от друга, однако наблюдается неоднородность окружения марганца, что проявляется в уширении основной линии спектра ЭПР и наличии двух различных времен спин-решеточной релаксации. При повышении концентрации марганца начинается взаимодействие между ионами, что размывает картину сверхтонкого расщепления.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проведена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-60080.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ohno H.* // Science. 1998. V. 281. № 5379. P. 951. https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951
- Ohno H., Chiba D., Matsukura F. et al. // Nature. 2000.
 V. 408. № 6815. P. 944. https://doi.org/10.1038/35050040
- 3. Chiba D., Yamanouchi H., Hatsukura F. et al. // Science. 2003. V. 301. № 5635. P. 943. https://doi.org/10.1126/science.1086608
- Ohno H. // Phys. B. Condens. Matter. 2006. V. 376– 377. № 1. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.12.007
- Macdonald A.H., Schiffer P., Samarth N. // Nat. Mater. 2005. V. 4. № 3. P. 195. https://doi.org/10.1038/nmat1325
- 6. *Park Y.D., Hanbicki A.T., Erwin S.C. et al.* // Science. 2002. V. 295. № 5555. P. 651. https://doi.org/10.1126/science.106634
- Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al. // Science. 2000. V. 287. № 5455. P. 1019. https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019
- Hays J., Thurber A., Reddy K.M. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 8. https://doi.org/10.1063/1.2173956
- Wang X.L., Luan C.Y., Shao Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. № 10. https://doi.org/10.1063/1.4795797
- 10. Sato K., Medvedkin G.A., Ishibashi T. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 9–10. P. 1461. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00101-X
- 11. Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. № 23. P. 2923. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.054
- Yi H., Lee S. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272– 276. Suppl. 1. P. 2003. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.1038

- Demin R., Koroleva L., Marenkin S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 290–291 PA. P. 1379. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.442
- Freeman A.J., Zhao Y.J. // J. Phys. Chem. Solids. 2003.
 V. 64. № 9–10. P. 1453. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00120-3
- 15. *Yao J., Kline C.N., Gu H. et al.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. № 9. P. 2579. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.014
- 16. *Yao J., Rudyk B.W., Brunetta C.D. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 2–3. P. 415. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.066
- 17. Novotortsev V.M., Shabunina G.G., Koroleva L.I. et al. // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 1. Р. 12. [Новоторцев В.М., Шабунина Г.Г., Королева Л.И. и др. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 1. С. 14.] https://doi.org/10.1134/S0020168507010049
- Fedorchenko I.V., Kilanski L., Zakharchuk I. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 650. P. 277. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.006
- Marenkin S.F., Ril A.I., Fedorchenko I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. Р. 1494. [Маренкин С.Ф., Риль А.И., Федорченко И.В. и др.// Журн. неорган. химии. 2019. V. 64. № 12. Р. 1258.] https://doi.org/10.1134/S0036023619120088
- 20. *Dietl T., Ohno H., Matsukura F.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2001. V. 63. № 19. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195205
- Dietl T., Ohno H. // Rev. Mod. Phys. 2014. V. 86. № 1. P. 187. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.187
- Yao J., Wang Z., Van Tol J. et al. // Chem. Mater. 2010.
 V. 22. № 5. P. 1647. https://doi.org/10.1021/cm902795e

_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ _ И НАНОМАТЕРИАЛЫ _

УДК 535.37;621.315.592;621.383.4

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ТіО₂: СИНТЕЗ, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. Т. М. Сериков^{а,} *, Н. Х. Ибраев^а, О. Я. Исайкина^b, С. В. Савилов^{b, c}

^аКарагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Университетская, 28, Караганда, 100028 Казахстан ^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: serikov-timur@mail.ru

> Поступила в редакцию 15.06.2020 г. После доработки 05.08.2020 г. Принята к публикации 15.08.2020 г.

С использованием различных экспериментальных подходов получены нанокристаллические пленки диоксида титана различной морфологии. Исследованы фотолюминесцентные свойства пленок при 90 К. Продемонстрировано влияние термической обработки на низкотемпературные спектральные свойства за счет фазового перехода анатаз—рутил. Установлено, что люминесценция рутильных пленок более длительная, причем как для наночастиц, так и для нанотрубок TiO₂. На основе полученных наноструктур собраны фотовольтаические ячейки типа DSSC. Методом импедансной спектроскопии установлено, что сопротивление электронному транспорту в пленках из нанотрубок TiO₂ выше, а скорость рекомбинации ниже, чем в пленках из наночастиц.

Ключевые слова: наночастица, нанотрубка, диоксид титана, люминесценция, солнечная ячейка на красителе, фотовольтаика, люминесцентная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X21010074

введение

Диоксид титана (TiO₂) относится к классу широкозонных полупроводников, широко применяемых в фотокатализе, медицине, экологии и в сенсибилизированных красителем солнечных ячейках (DSSC) [1-4]. В их составе он является матрицей, на которую адсорбируются молекулы красителя. Поэтому чем больше удельная площадь его поверхности, тем выше эффективность ячейки [5, 6]. Важную роль для функционирования фотоэлементов имеет скорость транспорта электронов через оксидный полупроводник к коллектору (токосъемнику). С использованием различных синтетических подходов можно получить наноструктуры TiO_2 в виде наночастиц (**HY**) [7, 8], нанотрубок (НТ) [9], наностержней [10] и нанонитей [11]. Наиболее часто используемыми в DSSC структурами являются НЧ диоксида титана. Так, в пленках, изготовленных из НЧ ТіО₂, может реализовываться трехмерный электронный транспорт, причем контакты между ними, формирующиеся при термической обработке, влияют на возможность перехода электрона с одной НЧ на другую. Несформировавшиеся из-за неравномерного прогрева образца контакты приводят к снижению эффективности этого процесса. Одномерные наноструктуры, такие как НТ, могут обладать рядом преимуществ по сравнению с НЧ. В этом случае возможен транспорт электронов лишь в одном направлении – вдоль стенок. Это может привести к уменьшению времени пробега электронов от центров генерации заряда к токосъемным электродам. За счет более регулярной структуры НТ можно существенно снизить количество поверхностных дефектов, препятствующих транспорту электронов [12]. Наличие дефектов в наноструктурах может создавать дополнительные электронные уровни, локализованные в запрещенной зоне полупроводника, влияющие на его оптические и электрические свойства и, следовательно, на эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую [13-15]. Одним из эффективных и чувствительных методов оценки дефектности структуры ТіО₂ является фотолюминесцентная спектроскопия [16–19]. Следует отметить, что большинство исследований связано с НЧ диоксида титана со структурой анатаза или рутила [20]. Люминесцентные свойства HT TiO_2 , полученных электрохимическим анодированием, и влияние структуры диоксида на их фотовольтаические свойства недостаточно изучены [21], поэтому их подробное исследование и является целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение пленок из $HY TiO_2$

Для получения пленки из НЧ ТіО₂ на поверхности подложек FTO (fluorine doped tin oxide) $(8 \text{ Om/cm}^2$. Sigma Aldrich) использовали коммерчески доступный порошок препарата (Degussa P-25, Sigma Aldrich). В ходе синтеза его растирали в фарфоровой ступке с небольшим количеством деионизованной воды и ацетона, взятых в объемном соотношении 10 : 1. Для проведения оптических исследований пасту наносили на поверхность нелюминесцирующего кварца, а для сборки DSSC – на стекла с проводящим слоем FTO методом "доктор блейд" в зависимости от выполняемых исследований. Полученные пленки были подвергнуты отжигу в высокотемпературной печи СНОЛ (ПЛ 20/12.5, Россия) при температурах 773 и 1273 К в течение 2 ч.

Синтез HT TiO₂

HT TiO₂ получали трехстадийным электрохимическим анодированием титановой фольги (ВТ1-0, 99.7%), предварительно подвергнутой химической полировке. В качестве электролита использовали $C_2H_6O_2$ с содержанием NH_4F 0.5 мас. % и Н₂О 3 мас. %. Температура процесса анодного окисления составляла 5-7°С. Катодом служила платиновая фольга. Напряжение анодирования соответствовало 50 В. Пленку, полученную на первой стадии анодирования длительностью 2 ч, удаляли с титановой фольги в ультразвуковой ванне в 1 М растворе соляной кислоты для исключения продуктов гидролиза на поверхности НТ. Вторая стадия длилась 24 ч, при этом образовывался массив нанотрубок. На третьей стадии анодирования пленки, образованные НТ диоксида титана, отделяли от титановой фольги [22]. Затем полученные пленки отжигали при 773 и 1273 К в течение 2 ч.

Микрофотографии поверхности образцов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 3LMU (Теscan, Чехия). Напряжение на ускоряющем электроде составляло 20 кэВ. Исследование морфологии проводили в режиме детектирования вторичных электронов.

Фазовый состав образцов определяли с помощью картин дифракции рентгеновских лучей, полученных на автоматическом порошковом дифрактометре STADI-P (STOE). Для съемки использовали излучение Cu K_{α} , $\lambda = 1.54056$ Å; регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов 20 5°-80° с выдержкой 5 с и шагом 0.02°. Рентгенограммы анализировали с помощью базы порошковых данных PDF-2, а также штатного пакета программ WinXPow. Спектрально-кинетические характеристики пленок получали на автоматизированной установке с регистрацией в режиме счета фотонов при температуре жидкого азота. Возбуждение осуществлялось азотным лазером АИЛ-3 ($\lambda_{\text{тен}} = 337$ нм, E = 30 мкДж, $\tau_{\text{имп}} = 10$ нс). Перед измерениями образец помещали в оптический криостат, который предварительно откачивали до остаточного давления $p = 5 \times 10^{-4}$ мБар.

Сборка DSSC

Монтаж DSSC проводили по методике, описанной в работе [23]. Пленки, образованные НЧ и НТ диоксида титана, погружали в спиртовой раствор рутениевого красителя N719 (Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) (Sigma Aldrich)) на 24 ч. Платиновые противоэлектроды осаждали из H₂PtC₁₆ электрохимически. Электроды склеивали с помощью материала Meltonix (Solaronix, Швейцария). В качестве электролита использовали Iodolyte H30 (Solaronix, Швейцария). Вольтамперные характеристики и КПД ячеек определяли измерительном на комплексе CT50AAA (Pet Photo Emission Tech. inc., CIIIA) co световой мошностью 100 мВт/см² (Air Mass 1.5). Спектры электрохимического импеданса регистрировали на установке Z-500PRO (Elins, Pocсия). Амплитуда прикладываемого сигнала составляла 20 мВ, частота варьировалась от 1 МГц ло 100 мГн.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок, образованных НЧ и НТ TiO_2 , термически обработанных при температурах 773 и 1273 К.

Интенсивные дифракционные пики, появляющиеся при 25.28°, 37.81°, 47.99°, 53.95°, 55°, 62.9°, 68.7°, 70.3° и 75°, индицируются с индексами Миллера (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) и (215), что соответствует модификации анатаза (JCPDS, № 21–1272, анатаз).

Для пленок из НЧ и НТ TiO_2 , термически обработанных при температуре 1273 К, основные рефлексы относятся к тетрагональной модификации рутила (27.4°, 36.1°, 41.3°, 54.4°, 56.53°, 62.9° и 69.9°) и индицируются с индексами Миллера (110), (101), (200), (111), (210), (211), (002), (310) и (301) соответственно (JCPDS, № 21–1276, рутил).




Рис. 1. Рентгенограммы образцов TiO_2 : $a - \text{HY TiO}_2$ (773 K); $\delta - \text{HY TiO}_2$ (1273 K); $e - \text{HT TiO}_2$ (773 K); $e - \text{HT TiO}_2$ (773 K); $e - \text{HT TiO}_2$ (1273 K).

Морфология поверхности пленок, образованных НЧ и НТ диоксида титана, термически обработанных при температурах 773 и 1273 К, приведена на рис. 2.

Из рис. 2а и 2б видно, что пленки из НЧ диоксида титана имеют четко выраженную зернистую структуру. При одинаковом увеличении заметно, что пленка, отожженная при 1273 К, состоит из более крупных частиц, чем пленка, отожженная при 773 К. Это, по-видимому, может быть связано с тем, что под воздействием высокой температуры часть частиц спекается, образуя более крупные агломераты. На рис. 2в показано СЭМ-изображение пленки, образованной НТ ТіО₂. Видно, что НТ плотно упакованы, а концы их открыты. Увеличение температуры отжига до 1273 К также приводит к значительному изменению структуры (рис. 2г). Видно, что пленка хотя и сохраняет трубчатую структуру, но открытых каналов на поверхности не наблюдается. Анализируя спектры поглощения наноструктур TiO₂ (рис. 3), с помо-



Рис. 2. СЭМ-изображения: а – НЧ ТіО₂ (773 К); б – НЧ ТіО₂ (1273 К); в – НТ ТіО₂ (773 К); г – НТ ТіО₂ (1273 К).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021



Рис. 3. Спектры поглощения наноструктурированных пленок TiO₂.

щью преобразования Кубелки—Мунка можно оценить ширину их запрещенной зоны в соответствии с формулой:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}.$$
 (1)

где R — измеряемый коэффициент диффузного отражения. Значение ширины запрещенной зоны определяли как точку пересечения линейных участков на графике зависимости $\sqrt{F(hv)^2} \times 10$ от энергии фотонов hv. Так, для НЧ и НТ TiO₂, отожженных при температуре 773 К, ширина запрещенной зоны составила 3.20 и 3.22 эВ соответственно.

Для пленок, обработанных при 1273 К, этот показатель для НЧ составил 3.02 эВ, а для НТ – 3.01 эВ.

Спектры люминесценции и кинетика для HЧ и HT TiO_2 , обработанных при температуре 773 K, приведены на рис. 4a, 4б.

При комнатной температуре для обоих образцов люминесценция не наблюдалась. При охлаждении пленок до 90 К в интервале длин волн 400–700 нм регистрируется широкая полоса свечения с максимумами при 510 и 540 нм для НЧ и НТ TiO_2 . Из сравнения спектров люминесценции видно, что у НТ интенсивность свечения в области 600–700 нм выше, чем у НЧ. Используя аппроксимацию функциями Гаусса, можно осуществить деконволюцию спектров люминесценции, что отражено на рис. 5.

Результаты аппроксимации показывают, что зарегистрированные спектры люминесценции образованы тремя полосами с максимумами при 510, 540 и 600 нм. При этом интенсивность и площадь полос для НЧ и НТ различны (табл. 1).

Полученные данные свидетельствуют о том, что для НЧ и НТ диоксида титана характерны три центра свечения, расположенные на разной глубине в запрещенной зоне; структура энергетических уровней дефектов для НЧ и НТ идентична, но их концентрация различна. Для всех наблюдаемых центров свечения измеряли кинетику затухания люминесценции. На рис. Зб приведены эти данные для НЧ и НТ, измеренные при длине волны 540 нм. Кинетические кривые в целом являются неэкспоненциальными. Времена жизни возбужденных состояний, рассчитанные из экспоненциальной части кривых затухания, приведены в табл. 2.

Времена жизни возбужденных состояний центров свечения различны как для НЧ, так и для НТ, их значения существенно ниже в случае НТ TiO₂. На рис. 5 показаны спектры и кинетика затухания люминесценции пленок из НЧ и НТ, отожженных при 1273 К. Для обоих образцов наблюдается спектр люминесценции, характерный



Рис. 4. Нормированные спектры люминесценции (а) и кинетика длительности люминесценции (б) НЧ и НТ TiO₂.



Рис. 5. Деконволюция спектров люминесценции НЧ (а) и НТ (б) TiO₂, отожженных при 773 К, при 90 К.



Рис. 6. Спектрально-кинетические свойства пленок ТіО₂, отожженных при 1273 К.

для рутильной модификации, с максимумом при 850 нм (рис. 6а). Следует отметить, что интенсивность свечения для НЧ значительно выше, чем для НТ.

На рис. 6б приведены также закономерности кинетики затухания свечения НЧ и НТ. Длина волны возбуждения составляла 850 нм. Времена жизни возбужденных состояний составляют 7.5 и 8.0 мс для НЧ и НТ соответственно.

На основе полученных пленок были смонтированы DSSC и измерены их вольтамперные характеристики, которые представлены на рис. 7.

На основе полученных кривых определены основные параметры смонтированных солнечных элементов, приведенные в табл. 3.

Из представленных данных видно, что характеристики ячеек на основе пленок из НЧ и НТ анатаза выше, чем для пленок рутильной структуры, что хорошо согласуется с представленными в литературе данными для других типов наноструктур TiO₂. Для ячеек на основе анатаза величина

S, %

S, %

I, отн. ед. 540 нм 23.5 72.7 *I*, отн. ед. 250 980 600 нм S. % 69.8 22.1 46 1023 *I*, отн. ед.

напряжения несколько выше, чем для сборок на

основе рутила. Как правило, в подобных солнеч-

ных ячейках величина напряжения определяется

положением квазиуровня Ферми. Из спектров

Таблица 1. Интенсивности и площади полос, полученных гауссовской аппроксимацией спектров люми-

НЧ

5.2

65

HT

6.7

736

510 нм

несценции пленок из НЧ и НТ ТіО2

Параметр

	Длительность люминесценции пленок, нс				
Образец	длина волны регистрации, нм				
	510	540	600		
НЧ	6.2	3.0	6.7		
HT	2.5	0.8	6.3		

Таблица 2. Длительность люминесценции пленок из НЧ и НТ TiO₂ на разных длинах волн при 773 К

импеданса (рис. 8) были рассчитаны основные электротранспортные свойства пленок TiO₂, результаты которых приведены в табл. 4.

Из представленных данных видно, что спектр импеданса состоит из несколько окружностей. По методике, описанной в [24, 25], из центральной дуги спектров импеданса были рассчитаны эффективный коэффициент диффузии электронов D_{eff} , эффективная скорость рекомбинации k_{eff} , эффективное время жизни электрона τ_{eff} , сопротивление электронному транспорту в пленке диоксида титана R_{w} , сопротивление переноса заряда R_k , связанное с рекомбинацией электрона.

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что сопротивление электронному транспорту в TiO₂ (R_w) для пленок из HT выше, чем для пленок из HЧ. При этом скорость рекомбинации (k_{eff}) в пленках на основе HT меньше k_{eff} ячеек на основе HЧ аналогичной модификации TiO₂. Вероятно, это связано с технологией изготовления DSSC на основе HT. Для прививания пленки на основе HT к подложке с проводящим покрытием FTO используется паста на основе HЧ TiO₂ и водного раствора TiCl₄ (30 ммоль/л). На границе раздела HT–HЧ возникает дополнительное сопротивление электронному транспорту в ячейке. Величина



Рис. 7. Вольтамперные характеристики солнечных ячеек на основе пленок TiO₂.

рекомбинационного сопротивления (табл. 4) указывает на высокую скорость рекомбинации, наблюдаемую в ячейках на основе НТ и НЧ рутильной структуры, об этом свидетельствует и низкое эффективное время жизни электрона для ячеек на основе НТ и НЧ. На величину R_k оказывает также значительное влияние величина удельной поверхности материала. При одинаковой фазе материалов, использованных для изготовления DSSC (анатаз или рутил), величина R_k выше для пленок, обладающих высокой удельной поверхностью. На основании формулы $k_{\text{eff}} = 2N_s k_r (N_s - N_s)$ плотность электронов на дефектных уровнях энергии (см⁻³), k_r – константа скорости рекомбинации (см³/с) в электролит электронов с дефектных уровней ТіО₂ [25]) можно сделать вывод, что в рутильных пленках НЧ и НТ концентрация дефектов, через которые происходят рекомбинационные процессы, выше, чем в анатазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены нанокристаллические пленки диоксида титана, состоящие из его наночастиц и нанотрубок; исследованы их фотолюминесцентные свойства при 90 К. Продемонстрировано влияние термической обработки на спектральные свойства за счет изменения структурного типа с анатаза на рутил. Показано, что люминесценция пленок из НЧ и НТ анатазной структуры ТіО₂ происходит с дефектных уровней различной энергии. В модификации анатаза длительность свечения пленок из НЧ составила 3 мс, а из HT – 0.8 мс. Установлено, что люминесценция рутильных пленок более длительная, причем как для наночастиц, так и для нанотрубок TiO₂. При сборке DSSC ячейки на основе анатазных пленок имели более высокий КПД, чем ячейки с рутильными



Рис. 8. Спектры импеданса солнечных ячеек.

Образец	Напряжение, В	Фототок, А/см ²	Фактор заполнения	КПД, %
НЧ_773 К	0.69	0.014	0.62	4.10
НЧ_1273 К	0.68	0.003	0.60	1.32
HT_773 K	0.65	0.010	0.56	3.80
HT_1273 K	0.60	0.005	0.38	1.36

Таблица 3. Основные параметры DSSC солнечных элементов

Таблица 4. Электротранспортные параметры солнечных ячеек

Образец	$D_{\rm eff},{\rm cm^2/c}$	$k_{\rm eff},{ m c}^{-1}$	τ_{eff}, c	<i>R</i> _{<i>k</i>} , Ом	<i>R</i> _{<i>w</i>} , Ом
НЧ ТіО ₂ _773 К	9.9×10^{-5}	14.0	0.07	22.0	26
НЧ ТіO ₂ _1273 К	4.7×10^{-5}	57.0	0.02	175.0	26
HT TiO ₂ _773 K	5.5×10^{-5}	3.6	0.27	17.5	36
HT TiO ₂ _1273 K	2.9×10^{-5}	25.3	0.04	38.0	40

пленками. Установлено, что в пленках на основе НТ скорость рекомбинации меньше, но сопротивление электронному транспорту выше, чем в пленках из НЧ. Показано, что в рутильных пленках из НЧ и НТ концентрация дефектов, через которые происходят рекомбинационные процессы, выше, чем в анатазе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках грантов КН МОН РК (программа типа A, № АРР-РНД-А-19/004Р и АР08052675: Гранты на поддержку исследований и тренингов постдокторантов (PhD)), а также государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и госбюджетной тематики химического факультета МГУ "Катализ и физикохимия поверхности" (№ гос. рег. АААА-А16-116092810057-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Fujishima A., Honda K. //* Nature. 1972. V. 238. P. 37. https://doi.org/10.1038/238037a0
- Serikov T.M., Ibrayev N.K., Nuraje N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. Р. 614. [Сериков Т.М., Ибраев Н.Х., Нураджи Н. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2017. № 4. С. 614.] https://doi.org/10.1007/s11172-017-1781-0
- 3. *Ito S., Murakami T.N., Comte P. et al.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 14. P. 4613. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.090
- Lee J., Hong K.S., Shin K. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2012. V. 18. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.116

- Yang C., Fan H., Xi Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. № 9. P. 2685. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.006
- Fattakhova Z.A., Zakharova G.S., Andreikov E.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 857. https://doi.org/10.1134/S0036023619070076
- Yang J., Mei S., Ferreira J. // Mater. Sci. Eng., C. 2001. V. 15. № 1. P. 183. https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00274-0
- Zherebtsov D.A., Kulikovskikh S.A., Viktorov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 165. https://doi.org/10.1134/S0036023619020220
- 9. Wu X., Jiang Q.Z., Ma Z.F. et al. // Solid State Commun. 2005. V. 136. № 9–10. P. 513. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.09.023
- 10. *Fujihara K., Kumar A., Jose R. et al.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. № 36. P. 365709. https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/36/365709
- Arcadipane E., Sanz R., Miritello M. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2016. V. 42. P. 24. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.055
- Mukul D., Hongshan H. // Rijeka: InTech. 2012. V. 27. P. 537. https://doi.org/10.5772/36332
- Mo S.D., Ching W.Y. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1995. V. 51. P. 13024. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023
- 14. *Carp O., Huisman C.L., Reller A.* // Prog. Solid State Chem. 2004. V. 32. № 1–2. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
- Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 195503. https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503
- Ievlev V.M., Kushev S.B, Latyshev A.N. et al. // Condens. Matter Interphases. 2012. V. 2. Р. 141. [Иевлев В.М., Кущев С.Б., Латышев А.Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 2. С. 141.]
- Wang X., Feng Z., Shi J., Jia G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 7083. https://doi.org/10.1039/B925277K

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 1 2021

- Nakajima H., Mori T., Watanabe M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 1. P. 925. https://doi.org/10.1063/1.1757649
- Serpone N., Lawless D., Khairutdinovt R. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 16646. https://doi.org/10.1021/j100045a026
- Mercado C., Seeley Z., Bandyopadhyay A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. P. 2281. https://doi.org/10.1021/am2006433
- Sanjinés R.R., Tang H., Berger H. et al. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 2945. https://doi.org/10.1063/1.356190
- Lin J., Chen J., Chen X. // Electrochem. Commun. 2010. V. 12. P. 1062. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.05.027
- 23. Bach U., Lupo D., Comte P. et al. // Nature. 1998. V. 395. P. 583. https://doi.org/10.1038/26936
- Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Garcia-Belmonte G. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 87. № 1–4. P. 117. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.07.017
- Adachi M., Sakamoto M., Jiu J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13872. https://doi.org/10.1021/jp061693u