

ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ АДСОРБЦІЇ ВОДИ НА СТАБІЛЬНІСТЬ ПОЛІМОРФНИХ ФОРМ МОНООКСИДУ СВИНЦЮ

У рамках напівемпіричного методу СУП МО ЛКАО МНДП виконано квантово-хімічні розрахунки енергетичних і геометричних характеристик молекулярних моделей кристалів α - та β -форм оксиду свинцю. Показано, що адсорбція молекул води приводить до стабілізації малих частинок сполуки.

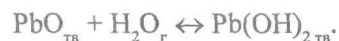
Просторова структура молекул та кристалів неорганічних сполук, що характеризуються низькими ступенями окиснення, у багатьох випадках значною мірою обумовлена стереохімічною активністю неподілених електронних пар і може бути пояснена на підставі порівняно простих теоретичних моделей [1]. Особливий інтерес являє собою моделювання наночастинок сполук, що мають структуру з великими (більшими, ніж ступені окиснення) координаційними числами атомів, оскільки задоволення граничних умов і пошук умов стабілізації таких об'єктів є нетривіальним [2].

Метою цієї роботи є побудова і квантово-хімічний аналіз молекулярних моделей кристалів поліморфних форм оксиду свинцю, вибір якого за об'єкт дослідження зумовлений його порівняно простою будовою і практичним значенням [3]. Ця сполука існує у двох поліморфних формах: тетрагональна фаза α -PbO червоного кольору відома під назвою глет, а жовта орторомбічна фаза β -PbO має назву масікот. Структури обох поліморфів добре вивчені [4]. Обидва різновиди є шаруватими сполуками. Шар тетрагональної форми α -PbO містить пласку квадратну сітку атомів кисню (міжатомна відстань d_{∞} дорівнює 280 пм), причому атоми свинцю розташовуються по чергово по обидва боки цієї площини. Кожен свинцевий атом займає вершину тетрагональної піраміди, утвореної чотирма однаковими зв'язками Pb-O (міжатомна відстань $d_{\text{м}}$ дорівнює 230 пм). Кожен атом кисню перебуває в центрі неправильного тетраедра, утвореного чотирма однаковими зв'язками Pb-O. Накладання окремих шарів призводить до того, що кожен атом кисню має чотири міжшарові контакти завдовжки 387 пм. Шар орторомбічної форми β -PbO утворений паралельними зигзагоподібними ланцюгами -Pb-O-O-Pb-O- з довжиною зв'язку близько 222 пм, які поєднані між собою міжланцюговими зв'язками завдовжки 249 пм. Міжшарові контакти становлять 397 або 419 пм. Ентальпія утворення червоної форми дорівнює -52,34 ккал/моль, а жовтої -51,94 ккал/моль,

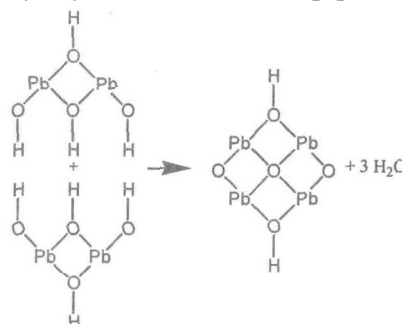
G Гребенюк А. Г., 2004

тоді як для газоподібної молекули відповідна величина становить +11,48 ккал/моль [5].

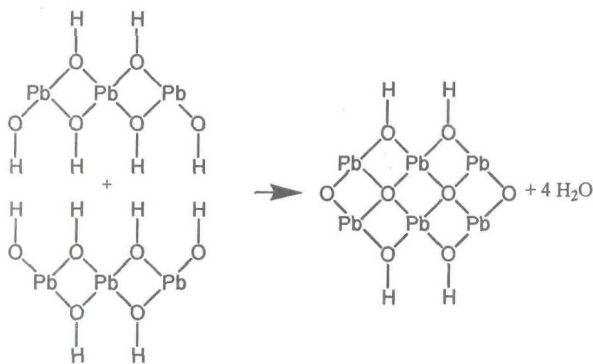
Квантово-хімічному дослідженню електронної будови кристалів оксиду свинцю присвячено низку робіт [1; 6; 7]. На підставі результатів детального вивчення електронних властивостей та просторової будови комплексних гідроксокатіонів двовалентного свинцю [8; 9] автори дійшли висновку, що такі малі кластери мають унікальну рівноважну структуру, яка має певні спільні риси зі структурою кристалів оксидів. Отже, ймовірно, що побудову молекулярних моделей оксидів можна розпочати, виходячи з нейтральних гідроксокомплексів, беручи до уваги можливість використання асоціативного та конденсаційного принципів [2] і припускаючи, що одним із факторів, що обумовлюють стабілізацію малих кластерів оксиду свинцю, які можна розглядати як попередники кристала, можуть бути молекули води, певним чином зв'язані з поверхнею мікрокристалітів оксиду, їхня присутність може бути зумовлена, по-перше, гігроскопічною вологою, по-друге, утворенням домішки гідроксиду свинцю внаслідок рівноваги



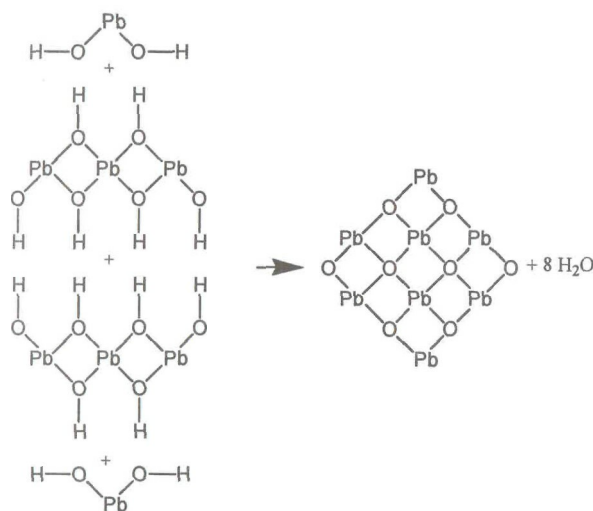
Отже, зважаючи на просторову будову олігомерів гідроксиду двовалентного свинцю, можна уявити собі утворення наночастинок оксидів унаслідок реакцій конденсації, які можна описати наведеними нижче схемами. Так, взаємодія двох димерних молекул $\text{Pb}_2(\text{OH})_4$ призводить до утворення наночастинок, що має склад $\text{Pb}_4\text{O}_5\text{H}_2$ і «вафельну» будову, яка відповідає α -формі оксиду:



Внаслідок взаємодії двох тримерних молекул гідроксиду утворюються наночастинки зі складом $Pb_6O_8H_4$, що містить більшу кількість конституційної води:



Нарешті, взаємодія олігомерів та мономерів гідроксиду двовалентного свинцю приводить до утворення частинок, які за складом відповідають безводному оксиду (попередні розрахунки показали, що в цьому випадку вдається відтворити лише структуру β -форми оксиду, тоді як моделі β -форми при оптимізації геометрії втрачають принаману цій формі «вафельну» структуру):



Приєднання двох молекул води до таких структур веде до утворення в її кутах місткових гідроксильних груп $>G-H$ та груп $>Pb-OH$.

Розглянуті нами молекулярні моделі оксиду свинцю було побудовано з урахуванням викладених вище міркувань (див. рис. 1, де наведено також допоміжні моделі, та рис. 2). Їхня будова і властивості вивчалися квантово-хімічним методом СУП МО ЛКАО у напівемпіричному наближенні МНДП [10] за допомогою програми [11].

Основні молекулярні моделі α - PbO (рис. 1) мають у своєму складі три- та чотирикоординовані атоми свинцю, і дво-, три- та чотирикоординовані атоми кисню, і координаційні формули (табл. 1), в яких координаційні числа лише частини атомів відповідають кристалічному оточенню.

Аби врахувати ці обставини, було побудовано і досліджено також допоміжні молекулярні моделі (рис. 1), що містять у певному співвідношенні низькокоординовані атоми, необхідні для аналізу енергетичних характеристик основних моделей.

Розраховані значення міжатомних відстаней (між чотирикоординованими атомами) $O-O$ в розглянутих моделях зростають від 249 до 265 пм, а $Pb-O$ - відповідно від 222 до 226 пм зі збільшенням розмірів моделей і є дещо меншими за експериментальні величини.

На підставі наведених у табл. 1 енергетичних характеристик молекулярних моделей α - PbO величину ентальпії утворення АЯ твердої речовини можна розрахувати двома способами. Перший з них полягає в урахуванні лише основних моделей, беручи до уваги їхній координаційний склад та вважаючи парціальні внески атомів в однаковому координаційному оточенні до сумарної величини ентальпії утворення кластера такими, що не залежать від розмірів моделі.

Таблиця 1. Енергетичні характеристики молекулярних моделей α - PbO

Основні моделі	Ентальпія утворення, ккал/моль
$Pb_4O_5H_2 \equiv Pb^3_4O^4O^2_2OH^2_2$	-185,8
$Pb_6O_8H_4 \equiv Pb^4_2O^4_2Pb^3_4O^2_2OH^2_4$	-350,5
$Pb_{12}O_{13}H_2 \equiv Pb^4_4O^4_5Pb^3_8O^3_4O^2_2OH^2_2$	-500,9
$Pb_{24}O_{25}H_2 \equiv Pb^4_{12}O^4_{13}Pb^3_{12}O^3_8O^2_2OH^2_2$	-997,6
$Pb_{40}O_{41}H_2 \equiv Pb^4_{24}O^4_{25}Pb^3_{16}O^3_{12}O^2_2OH^2_2$	-1672,3
$Pb_{60}O_{61}H_2 \equiv Pb^4_{40}O^4_{41}Pb^3_{20}O^3_{16}O^2_2OH^2_2$	-2524,6
Допоміжні моделі	
$Pb^3_4O^3_4$ (тетраедр)	-158,4
$Pb_2O^2_2$ (ромб)	-32,8
PbO (молекула)	+29,0
$Pb_4O_6H_4 \equiv Pb^3_4O^2_2OH^2_4$	-296,7

Отже, маємо:

$$\Delta H_f(\alpha-PbO) = 0,25\Delta H_f(Pb_{60}O_{61}H_2) - 0,5\Delta H_f(Pb_{40}O_{41}H_2) + 0,25\Delta H_f(Pb_{24}O_{25}H_2) = -49,4 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f(\alpha-PbO) = 0,25\Delta H_f(Pb_{40}O_{41}H_2) - 0,5\Delta H_f(Pb_{24}O_{25}H_2) + 0,25\Delta H_f(Pb_{12}O_{13}H_2) = -44,5 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_f(\alpha-PbO) = 0,25\Delta H_f(Pb_{24}O_{25}H_2) - 0,5\Delta H_f(Pb_{12}O_{13}H_2) + 0,25\Delta H_f(Pb_4O_5H_2) = -45,4 \text{ ккал/моль}.$$

Другий спосіб передбачає урахування як основних, так і допоміжних моделей, а саме:

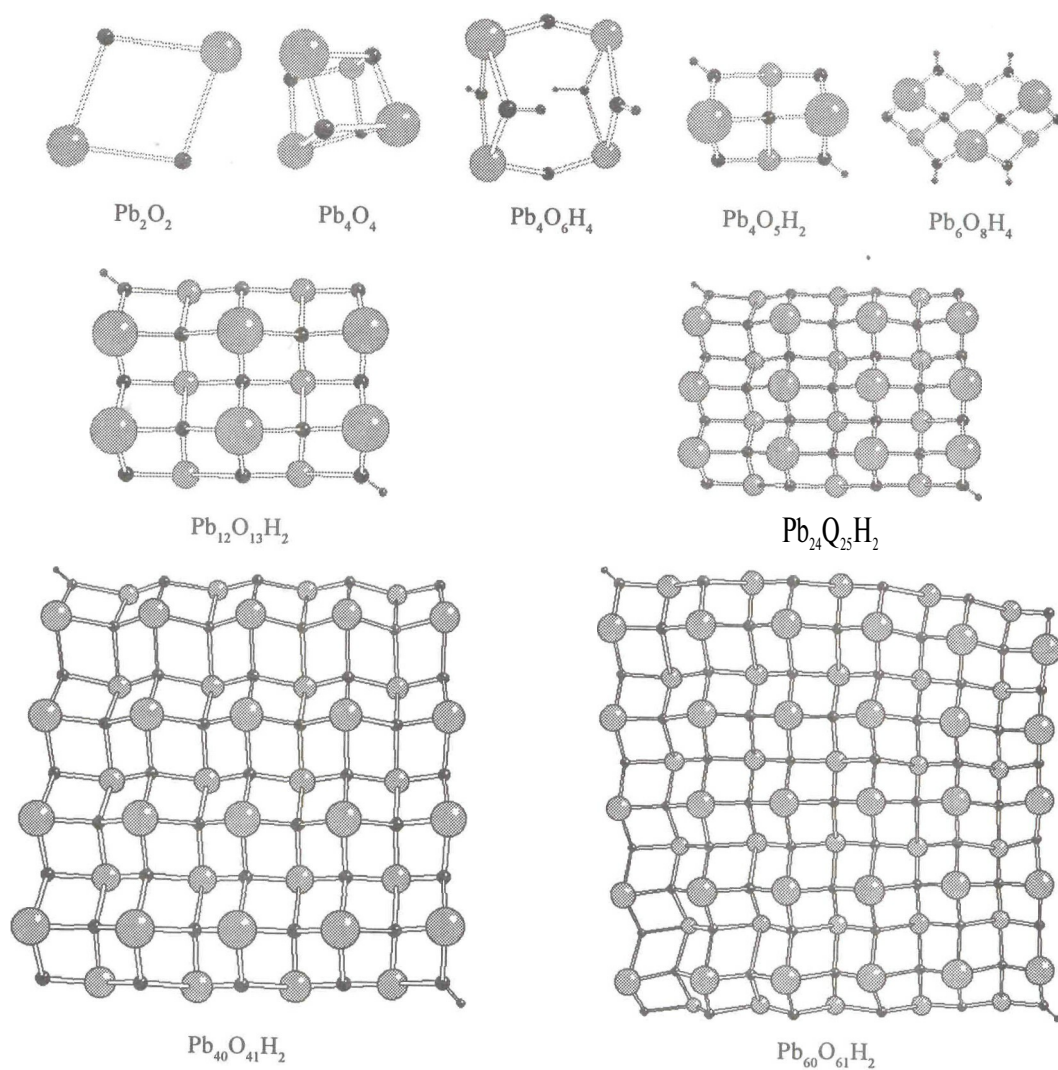


Рис. 1. Молекулярні моделі α -PbO (великі кулі відповідають атомам свинцю)

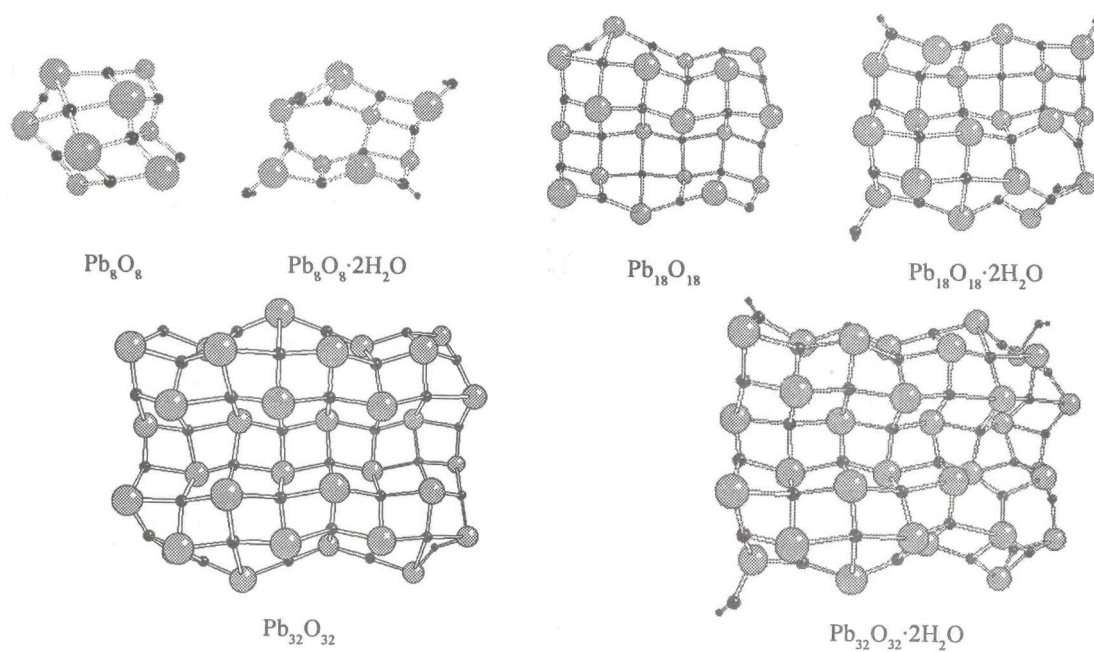


Рис. 2. Молекулярні моделі β -PbO (великі кулі відповідають атомам свинцю)

$$\begin{aligned}\Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) &= 0,0625\Delta H_f(\text{Pb}_{60}\text{O}_{61}\text{H}_2) - \\ &- 0,0625\Delta H_f(\text{Pb}_{40}\text{O}_{41}\text{H}_2) - 0,0625\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_4) = \\ &= -38,4 \text{ ккал/моль}; \\ \Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) &= 0,0833\Delta H_f(\text{Pb}_{40}\text{O}_{41}\text{H}_2) - \\ &- 0,0833\Delta H_f(\text{Pb}_{24}\text{O}_{25}\text{H}_2) - 0,0833\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_4) = \\ &= -43,0 \text{ ккал/моль}; \\ \Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) &= 0,125\Delta H_f(\text{Pb}_{24}\text{O}_{25}\text{H}_2) - \\ &- 0,125\Delta H_f(\text{Pb}_{12}\text{O}_{13}\text{H}_2) - 0,125\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_4) = \\ &= -42,3 \text{ ккал/моль}; \\ \Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) &= 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{12}\text{O}_{13}\text{H}_2) - \\ &- 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_5\text{H}_2) - 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_4) = \\ &= -39,1 \text{ ккал/моль}; \\ \Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) &= 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_6\text{O}_8\text{H}_4) - \\ &- 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_4\text{O}_6\text{H}_4) = -26,9 \text{ ккал/моль}.\end{aligned}$$

З наведених результатів випливає, що перший спосіб дає істотно краще наближення до експериментальної величини (-52,34 ккал/моль [5]). Отже, розглянуті моделі дозволяють напівкількісно відтворити величину ентальпії утворення твердого $\alpha\text{-PbO}$, навіть якщо не брати до уваги енергію міжшарової взаємодії.

Знайдені в розрахунках значення ентальпії утворення моделей можна використати для оцінки енергії когезії оксиду свинцю, яка являє собою різницю ентальпії утворення сполуки в газовій фазі та в твердому стані. Отже, розрахункова величина енергії когезії $\alpha\text{-PbO}$ дорівнює:

$$\begin{aligned}\Delta E_c &= \Delta H_f(\alpha\text{-PbO}) - \Delta H_f(\text{PbO}) = \\ &= -78,4 \text{ ккал/моль},\end{aligned}$$

що дещо перевищує експериментальне значення (-63,8 ккал/моль [5]).

Розраховані міжатомні відстані Pb-O в молекулярних моделях $\beta\text{-PbO}$, які практично не залежать від розмірів кластера (221-222 та 229-232 пм), можна поділити надві групи, що відповідає експерименту, хоча в моделях ці групи різняться між собою значно менше, ніж це властиве кристалічній речовині.

На підставі наведених у табл. 2 розрахованих енергетичних характеристик молекулярних моделей $\beta\text{-PbO}$ можна обчислити величину ентальпії утворення

Таблиця 2. Енергетичні характеристики молекулярних моделей $\beta\text{-PbO}$

Негідратовані моделі	Ентальпія утворення, ккал/моль
$\text{Pb}_8\text{O}_8 \equiv \text{Pb}_2^4\text{O}_4^4\text{Pb}_3^3\text{O}_4^3\text{Pb}_2^2\text{O}_2^2$	-241,7
$\text{Pb}_{18}\text{O}_{18} \equiv \text{Pb}_8^4\text{O}_8^4\text{Pb}_3^3\text{O}_8^3\text{Pb}_2^2\text{O}_2^2$	-578,1
$\text{Pb}_{32}\text{O}_{32} \equiv \text{Pb}_{18}^4\text{O}_{18}^4\text{Pb}_{12}^3\text{O}_{12}^3\text{Pb}_2^2\text{O}_2^2$	-1068,1
Гідратовані моделі	
$\text{Pb}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Pb}_2^4\text{O}_4^4\text{Pb}_3^3\text{O}_6^3 \cdot \text{H}_2(\text{OH})_2$	-442,7
$\text{Pb}_{18}\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Pb}_8^4\text{O}_8^4\text{Pb}_{10}^3\text{O}_{10}^3 \cdot \text{H}_2(\text{OH})_2$	-763,4
$\text{Pb}_{32}\text{O}_{32} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Pb}_{18}^4\text{O}_{18}^4\text{Pb}_{14}^3\text{O}_{14}^3 \cdot \text{H}_2(\text{OH})_2$	-1264,1

пії утворення ΔH_f кристалів двома способами - з урахуванням негідратованих або гідратованих моделей. У першому випадку маємо:

$$\begin{aligned}\Delta H_f(\beta\text{-PbO}) &= 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{32}\text{O}_{32}) - \\ &- 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_{18}\text{O}_{18}) + 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_8\text{O}_8) = \\ &= -38,4 \text{ ккал/моль}.\end{aligned}$$

У другому випадку розрахунок дає дещо більшу величину, яка ближче до експериментального значення (-51,94 ккал/моль [5]):

$$\begin{aligned}\Delta H_f(\beta\text{-PbO}) &= 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_{32}\text{O}_{32} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - \\ &- 0,5\Delta H_f(\text{Pb}_{18}\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + \\ &+ 0,25\Delta H_f(\text{Pb}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = -44,7 \text{ ккал/моль}.\end{aligned}$$

Відповідно розрахункова величина енергії когезії $\beta\text{-PbO}$ дорівнює

$$\Delta E_c = \Delta H_f(\beta\text{-PbO}) - \Delta H_f(\text{PbO}) = -73,7 \text{ ккал/моль},$$

що перевищує за абсолютною величиною експериментальне значення (-63,4 ккал/моль [5]).

Використаний метод розрахунку та запропоновані кластерні моделі з приєднаними (хемосорбованими) молекулами води дозволяють відтворити просторову будову та енергетичні характеристики поліморфних модифікацій оксиду свинцю на напівкількісному рівні. Приєднання молекул води до наночастинок оксиду свинцю сприяє їхній стабілізації. Використання модифікованих таким чином моделей поліпшує розрахункові значення ентальпії утворення твердої речовини.

\.Kunert D. Неорганическая стереохимия.-М.: Мир, 1985.- 280с.
2. Гребенюк А. Г. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук // Наук. записки НаУКМА.- 2000.- Т. 18. Хімічні науки.- С. 25-34.
3. Triquier G., Hoffmann R. Lead monoxide. Electronic structure and bonding // J. Phys. Chem.- 1984- V. 88.-№26.-P. 6696-6711.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3 т.-М.: Мир, 1987.-Т. 2,-С. 267.
5. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.- М.: Химия, 1970.- 520 с.
6. Le Bellac D., Kiat J. M., Gamier P. Electronic lone pair localization and electrostatic energy calculations: Application to a-PbO, SnO, $\text{Pb}_{1-x}(\text{TiO})_x\text{O}$, Pb_3O_4 , $\text{Pb}_3(\text{V,P})_2\text{O}_8$, and a BiSrCaCuO-type superconductor // J. Solid State Chem- 1995- V. 114- № 2- P. 459-468.

7. Watson G. W., Parker S. C. Origin of the lone pair of a-PbO from density functional theory calculations // J. Phys. Chem.- 1999- V. 103.-№8.-P. 1258-1262.
8. Breza M., Manava A. On the structure of lead (II) complexes in aqueous solutions. III. Hexanuclear clusters // Collect. Czech. Chem. Comm- 2002.- V. 67-№s 2,- P. 219-227.
9. Breza M., Biscupiu S. On the stability of hydroxo-dilead (II) complex cations // Collect. Czech. Chem. Comm.- 2003.- V. 68,-№12.-P. 2377-2385.
10. De-war M. J. S. and Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // J. Amer. Chem. Soc- 1977.- V. 99- № 15- P. 4899-4907.
11. Пилипенко А. Т., Заец В. А., Хаврюченко В. Д., Фалендыш Е. Р. II Програма, реализующая метод МПДП/ВС с аналитическим вычислением первых производных и расчетом колебательных спектров // Журн. структ. химии.- 1987-Т. 28.-№5.-С. 155-156.

A. Grebenyuk

**THEORETICAL MODELING OF THE EFFECT OF WATER ADSORPTION
ON THE STABILITY OF LEAD MONOXIDE POLYMORPHS**

Quantum chemical calculations have been carried out on the energy and geometry of molecular models for crystals of lead monoxide α - and β -forms within the frameworks of semiempirical SCFMO LCAO MNDO method. Water molecule adsorption has been shown to result in stabilizing small particles of the compound.