

УДК 544.18:543.5:544.144.7

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СИЛЫ СВЯЗЫВАНИЯ  
АТОМОВ As, Cd, Pb, Sb, Se, Te ПОВЕРХНОСТЬЮ ZrC(100)****С.Е. Малыхин<sup>1</sup>, М.Ю. Бурылин<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

E-mail: s.e.malykhin@gmail.com

<sup>2</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Статья поступила 31 января 2017 г.

В работе рассмотрен эффект действия тугоплавкого карбида циркония при определении элементов методом атомно-адсорбционной спектроскопии с генерацией гидридов (ААС—ГГ). Показано, что природа связывания атомов определяемых элементов заключается в способности поверхности ZrC к сильной адсорбции. Для элементов As, Cd, Pb, Sb, Se, Te методом теории функционала плотности рассчитаны энергии адсорбции атомов на поверхность ZrC(100). Установлено, что необходимым условием адсорбции является предварительная очистка поверхности ZrC от хемосорбированного водорода. Показана корреляция между максимально достижимой для определяемого элемента пробы температурой пиролиза с энергией адсорбции его атомарной формы на поверхность ZrC(100).

DOI: 10.26902/JSC20170817

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектроскопия, генерация гидридов, сорбент-модификатор, карбид циркония, энергия адсорбции, теория функционала плотности, квантовая химия.

**ВВЕДЕНИЕ**

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) широко применяется в аналитической практике. С ее помощью определяют примесные содержания элементов в почве, сточных водах, пищевых продуктах, сырье и т.п. [ 1 ]. Как правило, значительную часть пробы составляет органическая или неорганическая матрица, из-за которой аналитический сигнал определяемого элемента подвержен сильным помехам [ 1 ]. Однако для ряда элементов, способных к образованию газообразных гидридов, таких как AsH<sub>3</sub>, SeH<sub>2</sub>, SbH<sub>3</sub> и т.д., существует возможность их предварительного выделения из пробы в виде газов для последующего атомно-абсорбционного определения в пламени или в электротермическом атомизаторе [ 2, 3 ]. Кроме того, существует схема анализа, предусматривающая концентрирование отгоняемых газообразных гидридов специальными сорбентами-модификаторами в колонке [ 4 ], либо непосредственно в графитовой трубке электротермического атомизатора [ 5, 6 ]. При этом пределы обнаружения гидридообразующих элементов составляют единицы нанограммов на дм<sup>3</sup>. В качестве сорбционных материалов, как правило, используют благородные металлы (палладий, иридий) [ 5, 6 ]. Применение для этой цели тугоплавких карбидов целесообразнее благодаря возможности использовать максимальные температуры нагрева электротермического атомизатора на стадии измерения аналитического сигнала [ 7 ]. Для сравнения, иридий способен сохраняться в графитовой печи только до 2100 °С, что в ряде случаев не позволяет использовать оптимальные условия атомизации аналита [ 7 ].

Ранее нами были изучены характеристики Zr—Ir и W—Ir перманентных сорбентов-модификаторов на карбонизованной основе для определения мышьяка методом ЭТААС с концентрированием в графитовой печи [6]. Результаты электронно-микроскопических исследований, локального рентгеновского элементного анализа и измерения электронной микродифракции подтвердили формирование карбидов циркония и вольфрама. Исследование закономерностей сорбционного концентрирования гидридов сорбентами-модификаторами на основе иридия и тугоплавких карбидов показали существенное отличие их свойств. Благородный металл способен связывать гидрид мышьяка уже при комнатной температуре, в то время как карбиды вольфрама и циркония эффективно взаимодействуют с арсином только при температурах выше 400 °С [6]. Детальный механизм действия сорбента-модификатора в общем случае неизвестен. Тем не менее известны существенные факторы, влияющие на этот процесс. К ним относят, во-первых, каталитическое действие модификатора [8], т.е. облегчение разложения летучего гидрида, а во-вторых, адсорбцию и окклюзию образующихся при этом элементов модификатором [1]. Так, механизм разложения газообразных гидридов благородными металлами [9] предусматривает: 1) физическую сорбцию молекулы гидрида активными центрами металла-модификатора; 2) последовательный отрыв атомов водорода так, что отдельные атомы гидридообразующего элемента и водорода окажутся хемосорбированными металлом-модификатором; 3) миграцию гидридообразующего элемента по его поверхности в виде "двумерного газа" [10]. Такую же последовательность процессов можно предположить и для сорбента-модификатора из карбида циркония. Предыдущие исследования [11] показали, что термодинамическая стабильность образующихся соединений, например, в случае мышьяка и палладиевого химического модификатора (интерметаллиды состава PdAs<sub>x</sub> [3]), практически не превосходит энергию адсорбции (хемосорбции) атома металлической поверхностью палладия [11]. При этом значение энтальпии адсорбции, по-видимому, может служить хорошим дескриптором модификатора. Кроме того, установлено, что металлические поверхности кобальта и железа в отношении величины энергии адсорбции элементов As, Cd, Pb, Se ведут себя аналогично палладию. Это наблюдение побудило нас разработать новые модификаторы Fe [12], Co [13].

Целью настоящей работы является дальнейшее развитие предложенного подхода в отношении перманентных модификаторов на основе карбида циркония. В частности, методами квантовой химии из первых принципов определить энергии хемосорбции элементов As, Cd, Pb, Sb, Se, Te на поверхности ZrC (100) и сопоставить с экспериментальными характеристиками модификатора, оцениваемыми по максимально достижимой температуре стадии пиролиза программы работы электротермического атомизатора.

#### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Структуры конденсированных фаз взяты из базы данных ICSD [14, 15]: ZrC — 26954, Zr — 426988, C(алмаз) — 76766, As — 426924, Cd — 426933, Pb — 426964, Sb — 426972, Se — 426974, Te — 426980. С помощью программы cif2cell [16] из экспериментальных кристаллических структур получены входные данные для квантово-химического расчета. Расчеты проделаны согласно теории функционала плотности [17] с функционалом vdW-PBE [18—23] программным пакетом Quantum-ESPRESSO 5.3 [24]. Базис, использованный для волновых функций валентных состояний, представляет собой набор плоских волн с кинетическими энергиями, ограниченными величиной 40 Ry [25], и максимальным значением зарядовой плотности 300 Ry [26]. Влияние электронов внутренних оболочек атома на валентные оболочки учтено в рамках метода псевдопотенциала [27]. Псевдопотенциалы рассмотренных в работе химических элементов взяты из библиотеки GBRV 1.5 [28]. Интегрирование волновых функций в обратном пространстве проведено по сетке *k*-точек 16×16×16 для твердых фаз и в единственной точке *Г* для моделей адсорбции. С целью ускорения сходимости решений уравнений самосогласованного поля заселенности электронных уровней искусственно приведены к распределению Ферми—Дирака с параметром ширины ступеньки 0,002 Ry.

Координаты атомов и параметры элементарной ячейки конденсированных фаз варьировали до достижения наименьшей энтальпии, которая есть

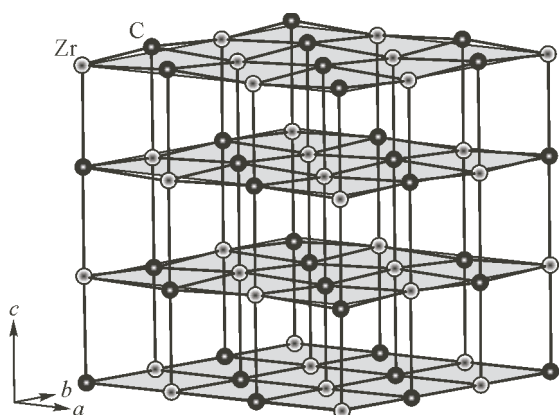


Рис. 1. Элементарная ячейка трансляции для модели по поверхности ZrC (100).  
Позиции самого нижнего слоя атомов фиксированы

$$H = E + PV, \quad (1)$$

где  $E$  — полная энергия ячейки;  $V$  — ее объем;  $P$  — внешнее давление. Критерием останковки процедуры минимизации является практическое отсутствие сил, действующих на атомы (суммарные силы не более  $10^{-3}$  ат. ед.) и напряжений в решетке (не более 0,5 кбар).

Для фазы ZrC была вычислена зависимость  $H(P)$  в диапазоне  $-50$ — $+50$  кбар. С помощью

уравнения состояния Берча—Мурнагана [29] подгонкой расчетных точек вычислен объемный модуль упругости ZrC.

Модель центра адсорбции атомов на поверхность ZrC построена следующим образом. За основу взята наиболее стабильная грань ZrC (100). Элементарная ячейка ZrC была размножена  $2 \times 2 \times 2$  раза по векторам трансляции, а по оси  $Z$  добавлен слой вакуума. Полученная модель формально представляет собой периодическую структуру с параметрами:  $a = b = 9,52$ ,  $c = 25,00$  Å (рис. 1).

В последующих расчетах четвертый от поверхности слой атомов оставался фиксированным, а позиции атомов всех остальных слоев оптимизированы по энергии.

Энергии адсорбции атомов на поверхность ZrC(100) определены исходя из термодинамики реакций



где теплота атомизации элемента  $X$  представляет собой справочную величину, взятую из базы данных [30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Достоверность квантово-химических предсказаний обычно проверяют по соответствию расчетных параметров, таких как: постоянная ячейки, объемный модуль упругости и энтальпия образования вещества, с известными экспериментальными данными. Так, экспериментальное значение параметра решетки ГЦК ZrC составляет  $a = 4,76$  Å (ICSD: 26954), расчетное значение оказалось меньше на 0,2%. Вычисленный по уравнению состояния Берча—Мурнагана объемный модуль упругости равен 210 ГПа. Карбид циркония представляет собой субстехиометрическое соединение, причем, начиная с  $x = 0,98$  и более (где  $x$  — доля углерода в молекуле  $\text{ZrC}_x$ ), он содержит чистый углерод. Модуль упругости измерен только для нестехиометрического состава  $\text{ZrC}_x$  и составляет 223 ГПа [31]. Было бы некорректно сравнивать экспериментальную энтальпию образования  $-196,65$  кДж/моль, часто приводимую в справочниках, например в [32], с расчетной величиной  $-192,01$  кДж/моль. Экстраполированная на состав  $\text{ZrC}_{1,0}$  экспериментальная энтальпия образования  $-207$  кДж/моль [33], что, тем не менее, хорошо согласуется с квантово-химической оценкой. Резюмируя, отметим, что выбранный метод хорошо предсказывает свойства карбида циркония из первых принципов.

Энергия адсорбции атома на поверхность ZrC(100) рассчитана в настоящей работе не напрямую, как разница энергий отдельного атома, чистой поверхности и поверхности с атомом, а косвенно. Чтобы рассчитать изолированный атом в базисе плоских волн и периодическими граничными условиями, следовало бы выбрать ячейку не менее  $15 \times 15 \times 15$  Å, желательно, орторомбической симметрии, так как простая кубическая ячейка "навязет" дополнительную симметрию на решение, что иногда приводит в итоге к выбору неправильного атомного терма и энергии его основного состояния. Атом в вакууме и конденсированная фаза суть очень разли-

чающиеся по характеру электронной плотности объекты [34], ошибки в вычислениях энергий не могут быть скомпенсированы. Например, прямой расчет энергии атомизации свинца приводит к величине 262 вместо 196 кДж/моль.

Обойти упомянутые сложности очень просто — использовать только расчеты конденсированных фаз по уравнению (2) и экспериментально известные энергии атомизации (3). В этом случае, скорее всего, ошибки расчета скомпенсируют друг друга [35].

Отдельного рассмотрения заслуживает случай, когда энтальпия процесса (2) оказывается отрицательной. Это говорит о том, что хемосорбция элемента в атомарной форме поверхностью ZrC(100) невыгодна. Вместе с тем это не помешало определению Cd и Pb в пробах воды с генерацией гидридов и концентрированием в графитовой печи сорбентом-модификатором из карбида циркония [36, 37]. По-видимому, после разложения гидридов Cd и Pb их атомы образуют конденсированную фазу (металлические частицы) на поверхности карбида циркония. В этом случае термодинамика удерживания элементов Cd и Pb определяется собственной теплотой атомизации. Мы полагаем, что отсутствуют какие-либо иные прочные формы удерживания элемента помимо рассмотренных, например, оксиды CdO и PbO, образование которых исключено условиями гидридного метода ЭТААС. Для этих элементов характерны низкие температуры максимально эффективного накопления. Так, для кадмия при 400 °C на стадии концентрирования в графитовой печи уже наблюдается снижение эффективности сорбента-модификатора из карбида циркония [38, 39].

Данные расчета энергий адсорбции атомов на поверхность ZrC(100) показаны в таблице. Рассмотрим связывание элементов с поверхностью ZrC(100). В первую очередь отметим, что атомы углерода, как видно на рис. 1, слегка выступают над атомами циркония. Плоскость, образованная атомами углерода, находится на 0,118 Å выше, чем плоскость атомов циркония. Атомы всех элементов, за исключением Se, размещаются над прямоугольником Zr—C—Zr—C, образуя пирамиду (рис. 2).

При этом связывание, судя по отклонению ближайших атомов поверхности ZrC, осуществляется с помощью атомов углерода. Детали геометрии адсорбционных комплексов мы не будем рассматривать, так как для целей данной работы важна только энергетика связывания атомов поверхностью ZrC.

Всегда ли углеродные атомы поверхности ZrC доступны для связывания атомов? Судя по тому, что поверхность ZrC(100) прочно сорбирует водород — нет. При покрытии 0,5 монослоя средняя энергия адсорбции молекулы водорода составляет 92,1 кДж/моль. Как видно из рис. 3, водород, образуя связи CH, блокирует поверхность ZrC(100).

В условиях эксперимента, а это большие количества водорода, выделяющиеся вместе с летучими гидридами, скорее всего, поверхность ZrC(100) окажется труднодоступна для взаимо-

Энергия атомизации элементов [30]  
и их атомарной адсорбции на поверхность  
ZrC(100), кДж/моль

Элемент	As	Cd	Pb	Sb	Se	Te
Энергия атомизации	285	112	196	265	237	211
Энергия адсорбции	365	112	196	315	396	259

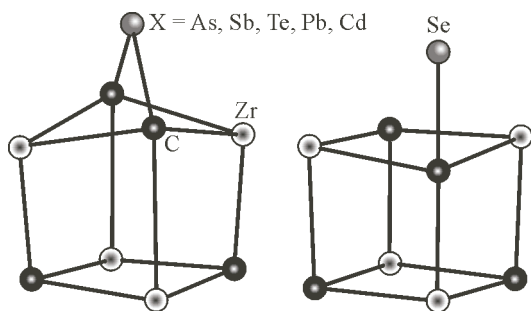


Рис. 2. Два типа геометрии поверхностных атомов X/ZrC при адсорбции

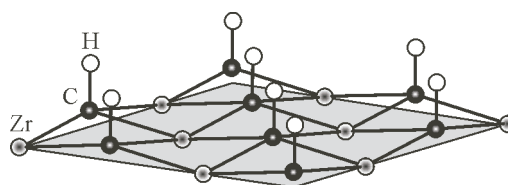


Рис. 3. Геометрия поверхности ZrC(100) с хемосорбированным водородом

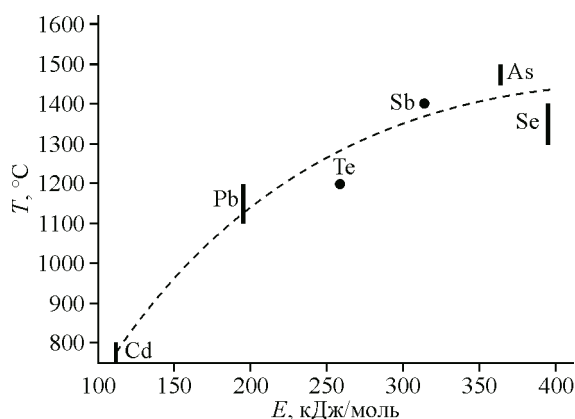


Рис. 4. Корреляция между энергией адсорбции атомов на поверхность ZrC(100) и максимально достижимыми температурами пиролитической стадии. Температурные интервалы, определенные в работе [32], показаны вертикальными линиями

действия с гидридами определяемых элементов. Прогрев до 400 °C при продувании инертным газом (аргон в качестве защитного газа электротермического атомизатора) с незначительными примесями кислорода (гарантия производителя газообразного аргона повышенной чистоты, не более 0,0003 %), по всей видимости, необходим для очистки поверхности ZrC от хемосорбированного водорода. Вычисленные энергии адсорбции атомов As, Cd, Pb, Sb, Se, Te представляют собой дескриптор способности модификатора, т.е. ZrC к удерживанию определяемых элементов на стадии пиролитической. Поскольку в случае Pb и Cd поверхность ZrC не является дополнительным фактором стабилизации, для этих двух элементов мы использовали табличные энергии атомизации.

Рассчитанные величины энергии адсорбции атомов аналитов поверхностью ZrC(100), как видно из рис. 4, достаточно хорошо коррелируют со значениями максимально допустимых температур стадии пиролитической, измеренных экспериментально и рассчитанных методом термодинамического моделирования [40]. Что касается конкретных форм удерживания элемента, единственное, что удастся сказать, это то, что они после их восстановления и после распада интерметаллидов иридия (до 300 °C) остаются до высоких температур в структуре химического модификатора в форме разбавленного конденсированного (т.е. твердого) раствора. Способность химического модификатора к образованию такого рода конденсированных растворов рассматривается как его ключевое свойство [1]. Определение способности модификатора, в данном случае карбида циркония, к связыванию атомов определяемых элементов — задача, хорошо решаемая именно методами квантовой химии.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрен эффект действия карбида циркония в качестве сорбента-модификатора при определении гидридообразующих элементов методом атомно-адсорбционной спектроскопии с генерацией гидридов. Применение данного сорбента-модификатора позволяет обеспечить оптимальные условия концентрирования аналитов, отгоняемых из пробы в виде гидридов, а также высокую чувствительность определений при атомизации и измерении аналитического сигнала. Показано, что природа связывания атомов определяемых элементов заключается в способности поверхности ZrC к сильной адсорбции (хемосорбции). Для элементов As, Cd, Pb, Sb, Se, Te методами квантовой химии получены величины энергии адсорбции атомов на поверхность ZrC(100). Связывание осуществляется образованием связей углерода поверхности с адсорбированным атомом. Установлено, что необходимым условием такой связи является очистка поверхности от хемосорбированного водорода. Предполагается, что очистка поверхности ZrC от водорода осуществляется при нагреве химического модификатора до 400 °C и окислении примесным кислородом, содержащимся в защитном газе атомизатора. Показана корреляция между максимально достижимой температурой стадии пиролитической с энергией адсорбции соответствующего определяемого атома на поверхность ZrC(100).

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант 16-03-00146 А) за финансовую поддержку исследования с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008 и Сибирский Суперкомпьютерный Центр СО РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009.
2. Matusiewicz H., Sturgeon R.E. // Spectrochim. Acta. Part B. – 1996. – **51**. – P. 377 – 397.
3. Sturgeon R.E., Willie S.N., Sproule G.I., Robinson P.T., Berman S.S. // Spectrochim. Acta, Part B. – 1989. – **44**. – P. 667 – 682.
4. Бурьлин М.Ю., Темердашев З.А., Полищученко В.П. // Журн. аналит. химии. – 2002. – **57**. – С. 715 – 720.
5. Moreda-Piñeiro J., Moscoso-Pérez C., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Fernández-Fernández E., Prada-Rodríguez D. // Anal. Chim. Acta. – 2001. – **431**. – P. 157 – 165.
6. Бурьлин М.Ю., Зайковский В.И., Романовский К.А., Арушанян П.П. // Аналитика и контроль. – 2011. – **15**. – С. 23 – 36.
7. Бурьлин М.Ю., Темердашев З.А., Велигодский И.М. // Перспективные материалы. – 2015. – **5**. – С. 91.
8. Volynsky A.B. // Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 1998. – **53**. – P. 509 – 535.
9. Matousek J.P., Iavetz R., Powell K.J., Louie H. // Spectrochim. Acta, Part B. – 2002. – **57**. – P. 147 – 155.
10. L'vov B.V. // Spectrochim. Acta, Part B. – 2000. – **55**. – P. 1659 – 1668.
11. Малыхин С.Е., Бурьлин М.Ю., Бурьлин С.Ю., Зильберберг И.Л. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**. – С. 1137 – 1140.
12. Бурьлин М.Ю., Малыхин С.Е., Галай Е.Ф. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – **81**. – С. 5 – 11.
13. Бурьлин М.Ю., Малыхин С.Е., Галай Е.Ф. // Журн. аналит. химии. – 2015. – **70**. – С. 380 – 388.
14. Bergerhoff G., Brown I.D. In: Crystallographic databases / Eds. F.H. Allen et al. – Chester: International Union of Crystallography. – 1987. – **360**. – С. 77 – 95.
15. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V.L., Luksch P. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 364 – 369.
16. Bjorkman T. // Comp. Phys. Commun. – 2011. – **182**. – P. 1183 – 1186.
17. Кон В., Попл Джон А. // Успехи физ. наук. – 2002. – **172**. – С. 335.
18. Thonhauser T., Cooper V.R., Li S., Puzder A., Hyldgaard P., Langreth D.C. // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**. – P. 125112.
19. Langreth D.C., Lundqvist B.I., Chakarova-Käck S.D., Cooper V.R., Dion M., Hyldgaard P., Kelkkanen A., Kleis J., Lingzhu Kong, Shen Li, Moses P.G., Murray E., Puzder A., Rydberg H., Schröder E., Thonhauser T. // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – **21**. – P. 084203.
20. Sabatini R., Küçükbenli E., Kolb B., Thonhauser T., De Gironcoli S. // J. Phys. Condens. Matter. – 2012. – **24**. – P. 424209.
21. Thonhauser T., Zuluaga S., Arter C.A., Berland K., Schröder E., Hyldgaard P. // Phys. Rev. Lett. – 2015. – **115**. – P. 136402.
22. Berland K., Cooper V.R., Lee K., Schröder E., Thonhauser T., Hyldgaard P., Lundqvist B.I. // Rep. Prog. Phys. – 2015. – **78**. – P. 066501.
23. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865 – 3868.
24. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti L.G., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougousis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – **21**. – P. 395502.
25. Pasquarello A., Laasonen K., Car R., Lee C., Vanderbilt D. // Phys. Rev. Lett. – 1992. – **69**. – P. 1982.
26. Laasonen K., Pasquarello A., Car R., Lee C., Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. – 1993. – **47**. – P. 10142.
27. Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. – 1990. – **41**. – P. 7892 – 7895.
28. Garrity K.F., Bennett J.W., Rabe K.M., Vanderbilt D. // Comput. Mater. Sci. – 2014. – **81**. – P. 446 – 452.
29. Birch F. // Phys. Rev. – 1947. – **71**. – P. 809.
30. Kittel C. Introduction to Solid State Physics, 8th edition. – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
31. Ivashchenko V.I., Turchi P.E.A., Shevchenko V.I. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – **21**. – P. 395503.
32. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1977.
33. Baker F.B., Storms E.K., Holley Jr C.E. // J. Chem. Eng. Data. – 1969. – **14**. – P. 244 – 246.
34. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – **80**. – P. 891.
35. Stevanović V., Lany S., Zhang X., Zunger A. // Phys. Rev. B. – 2012. – **85**. – P. 115104.
36. Infante H.G., Sánchez M.L.F., Sanz-Medel A. // J. Analytical. At. Spec. – 1997. – **12**. – P. 1333 – 1336.
37. Xiu-Ping Y., Zhe-Ming N. // J. Analytical. At. Spec. – 1991. – **6**. – P. 483 – 486.
38. Bermejo-Barrera P., Moreda-Piñeiro J., Moreda-Piñeiro A., Bermejo-Barrera A. // J. Analytical. At. Spec. – 1996. – **11**. – P. 1081 – 1086.
39. Haug H.O. // Spectrochim. Acta, Part B. – 1996. – **51**. – P. 1425 – 1433.
40. Бурьлин М.Ю., Пупышев А.А., Обозрелова С.А., Романовский К.А., Мифтахудинова А.П. // Аналитика и контроль. – 2011. – **15**. – С. 391 – 399.