

# ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Издается с 1926 г.  
(№ 931)

7. 2020



Казанскому национальному  
исследовательскому  
технологическому университету —

**130**  
*лет*  
**КНИТУ  
КХТИ**

(с. 49)





## Уважаемые читатели!

В 2020 г. исполняется 130 лет со дня образования Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ). Сегодня КНИТУ — один из крупнейших в Российской Федерации образовательных центров химико-технологического профиля, является одним из лидеров в области подготовки высококвалифицированных инженерных кадров по направлению «Химическая технология».

Солидный юбилей вуза — масштабное событие для всего региона. История университета берет начало в 1890 г. Его летопись, как и судьба всей страны, полна непростых испытаний. Вся история университета — это непрерывное развитие, которое в последние годы существенно усилило темп и повысило эффективность. Пройдя большой путь от Казанского соединенного промышленного училища до одного из крупнейших вузов России, КНИТУ стал подлинным центром университетской жизни, концентрируя в себе широкий спектр направлений подготовки и реализуя крупные научно-исследовательские программы. Сегодня он форпост высшей школы региона, обладатель почетного статуса национального исследовательского университета.

Сложно представить себе промышленность Татарстана без выпускников Казанского национального исследовательского технологического университета. В основе его научно-исследовательской и образовательной деятельности — альянс традиций и инноваций. Диплом КНИТУ — своеобразный знак качества в глазах работодателей, отличающий выпускников по всей стране.

Безусловно, творческая атмосфера коллектива опытных преподавателей университета, инновационный подход к новым стандартам образовательного процесса, бережное отношение к истории учебного заведения позволят и в дальнейшем уверенно держать высокую планку качества образования!

От души желаю Казанскому национальному исследовательскому технологическому университету успешной реализации намеченных планов, активного освоения международного образовательного пространства, новых идей и научных открытий, а также дальнейшего укрепления позиций в образовании и науке.

*Советник ректора Российского химико-технологического университета имени  
Д. И. Менделеева,  
канд. техн. наук, доцент  
Д. Ю. Жуков*

Официальный информационный орган Федерального УМО «Технологии материалов»

#### УЧРЕДИТЕЛИ ЖУРНАЛА:

Акционерное общество «Издательский дом «Руда и Металлы», федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

**Журнал выпускается при участии:** ПАО «ГМК «Норильский никель», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», ФГБУК «Государственный Эрмитаж»;

**при содействии:** ГП «Навоийский горно-металлургический комбинат», Научно-технического союза по горному делу, геологии и металлургии (Республика Болгария)

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Главный редактор **А. В. Сысоев**  
Первый зам. главного редактора **В. Н. Бричкин**  
Зам. главного редактора **А. Г. Воробьев**

**З. С. Абишева, Р. Х. Акчурин, М. В. Астахов** (редактор раздела «Наноструктурированные металлы и материалы»), **В. Ю. Бажин, Н. А. Белов** (редактор разделов «Металлообработка», «Материаловедение»), **В. А. Бочаров** (редактор раздела «Обогащение»), **Г. Ю. Боярко, В. А. Брюквин, Г. М. Вольдман** (редактор раздела «Редкие металлы, полупроводники»), **В. В. Геневски, Л. А. Глазунов, В. Б. Деев, М. И. Дли, В. А. Дмитриев, А. М. Дриц, А. В. Зиновьев, В. А. Игнаткина, М. Г. Исаенкова, В. С. Кальченко, С. С. Киров, Б. Г. Киселёв, П. А. Козлов, С. И. Корнеев** (редактор раздела «Экономика и управление производством»), **Б. А. Котляр, Ю. А. Котляр, В. А. Крюковский** (редактор раздела «Легкие металлы, углеродные материалы»), **А. Б. Лебедь, Е. А. Левашов** (редактор раздела «Композиционные материалы и многофункциональные покрытия»), **Ю. В. Левинский, Г. С. Макаров, Н. Е. Мальцев** (редактор раздела «Автоматизация»), **М. А. Меретуков, А. М. Мицик, В. И. Москвитин, С. С. Набойченко, А. И. Николаев, А. М. Птицын, В. К. Румянцев, А. Г. Рыжов, Ф. М. Сафин, А. Н. Селезнёв, Е. Н. Селиванов, А. В. Сулицин, А. В. Тарасов, А. Н. Фёдоров, Л. Ш. Цемехман, Л. Б. Цымбулов** (редактор раздела «Тяжелые цветные металлы»), **И. И. Чернов, М. Р. Шапировский, В. И. Щёголев**.

Зарубежные члены редколлегии: **Ж. Баатархуу** (Монголия), **В. В. Геневски** (Болгария), **Д. Дрейсингер** (Канада), **Е. Жак** (Австралия), **К. Кнуутила** (Финляндия), **Б. Фридрих** (Германия).

#### РЕДАКЦИЯ:

зам. главного редактора **А. Г. Воробьев**; выпускающий редактор **А. Ю. Слепцова**;  
ведущий редактор **Н. В. Шаркина**; редактор **Г. Е. Форысенкова**; мл. редактор **П. А. Володина**;  
ответственные за предпечатную подготовку издания **О. Ю. Жукова, Д. И. Воробьева**

Издатель — АО «Издательский дом «Руда и Металлы»  
Адрес издателя: 119049, Москва, а/я № 71

Адрес редакции: Москва, Ленинский просп., д. 6,  
стр. 2, НИТУ «МИСиС», комн. 624  
Почтовый адрес: 119049, Москва, а/я № 71  
Тел./факс: (495) 955-01-75; моб.: 8-926-504-89-75  
Эл. почта: tsvetmet@rudmet.ru; интернет: www.rudmet.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)  
(Свидетельство ПИ № ФС77-69818 от 29.05.2017 г.).  
Товарный знак и название «Цветные металлы» являются исключительной собственностью Издательского дома «Руда и Металлы».

Материалы, отмеченные «Реклама», публикуются на правах рекламы.

За достоверность рекламной информации ответственность несет рекламодатель.

Все публикуемые материалы научно-технического характера проходят обязательную стадию рецензирования.

За достоверность научно-технической информации ответственность несет автор.

За сроки размещения опубликованных статей в базе данных Scopus редакция ответственности не несет.

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведение материалов, публикуемых в журнале, возможна только с письменного разрешения редакции.

При перепечатке ссылка на журнал «Цветные металлы» обязательна.

Отпечатано в типографии «Буки Веди»  
Адрес типографии: 117246, Москва,  
проезд Научный, д. 19, этаж 2, ком. 6Д, оф. 202.  
тел.: +7(495)926-63-96

Подписано в печать с оригинал-макета 24.07.2020.  
Формат 60x90 1/8. Печ. л. 12. Бумага офсетная.  
Печать офсетная.  
Тираж 1500 экз. Цена свободная.  
Дата выхода в свет 03.07.2020.

ISSN 0372-2929



9 770372 292006 >

# Содержание

---

## Экономика и управление производством

Международный обзор рынка цветных металлов . . . . . 4

## Обогащение

Тюкин А. П., Юшина Т. И. Математическое моделирование процессов газодинамической сепарации . . . 9

## Легкие металлы, углеродные материалы

Элдиб А. Б., Бричкин В. Н., Поваров В. Г., Куртенков Р. В. Активирующий эффект углерода при спекании известняково-каолиновой шихты . . . . . 18

## Редкие металлы, полупроводники

Каршигина З. Б., Абишева З. С., Бочевская Е. Г., Тойланбай Г. А. Извлечение лития из попутных пластовых рассолов месторождений нефти и газа . . . . . 26

Усольцева Г. А., Байконурова А. О., Маркаметова М. С., Нуржанова С. Б. Физико-химические свойства цеолитных катализаторов, активированных ксерогелем ванадия . . . . . 33

## Казанскому национальному исследовательскому технологическому университету — 130 лет

Михайлов О. В., Чачков Д. В. Молекулярные структуры пятиатомных алюминий-титановых и алюминий-ванадиевых металлокластеров: теоретическое рассмотрение . . . . . 49

Дресвянников А. Ф., Колпаков М. Е., Ермолаева Е. А. Выделение дисперсной полиметаллической системы Al – Cr – Mn – Fe – Co – Ni из водного раствора цементацией на микрочастицах алюминия . . . . . 56

Петрова Е. В., Дресвянников А. Ф., Хайруллина А. И., Кашфразыева Л. И. Получение сложных алюмосодержащих оксидных систем с использованием электрогенерированных реагентов. . . . . 62

Аетов А. У., Усманов Р. А., Мазанов С. В., Гумеров Ф. М. Переработка молибденсодержащего водного стока в сверхкритических условиях . . . . . 68

Ахмадуллина Ф. Ю., Балымова Е. С., Закиров Р. К. Технология глубокого обезвреживания металлосодержащих стоков гальванопроизводств . . . . . 74

## Материаловедение

Дриц А. М., Овчинников В. В. Влияние термической обработки после сварки на свойства и структуру соединений алюминиевого сплава АВ, выполненных сваркой трением с перемешиванием . . . . 81

Ларин С. Н., Чудин В. Н., Пасынков А. А. Высадка краевого утолщения на корпусах при нестационарном вязкопластическом деформировании . . . . . 88

## Наши юбиляры

КАЛЬЧЕНКО Владимиру Степановичу — 90 лет . . . . . 79

## Хроника

Бажин В. Ю., Воробьев А. Г., Белоглазов И. И. Профессор И. Н. Белоглазов — основатель Кафедры автоматизации технологических процессов и производств Горного университета . . . . . 41

Вот и все... Закончилась дорога... Памяти Ирины Николаевны Храмцовой (1961–2020) М. Н. Нафталъ . . 93

---

*Журнал включен в Международные базы данных Scopus (2-й квартиль, 2019, по версии SCIMAGO), а также Chemical Abstracts Service*

---

*Журнал по решению ВАК Минобразования РФ включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук» по разработке месторождений твердых полезных ископаемых, по металлургии, по экономике, по химии.*

---

*Статьи всех авторов, в том числе аспирантов, публикуются в порядке общей очереди бесплатно (за исключением статей рекламного характера).*

---

# Молекулярные структуры пятиатомных алюминий-титановых и алюминий-ванадиевых металлокластеров: теоретическое рассмотрение

УДК 546.62 + 546.72

**О. В. Михайлов**, проф. каф. аналит. химии, сертификации и менеджмента качества<sup>1</sup>, докт. хим. наук,  
эл. почта: olegmkhlv@gmail.com

**Д. В. Чачков**, старший науч. сотр.<sup>2</sup>, канд. хим. наук

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия.

<sup>2</sup> Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук – филиал  
Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский  
институт системных исследований Российской академии наук», Казань, Россия.

В последние годы в химии и химической технологии весьма важное значение приобрели микро- и наночастицы элементарных металлов и их композиций, и прежде всего те, что содержат в своих структурных единицах два и большее число различных *p*- и *d*-элементов, поскольку для них можно ожидать целый ряд свойств, не присущих наночастицам, содержащим атомы лишь какого-то одного химического элемента. С учетом этого обстоятельства представляется достаточно актуальной задача, связанная как с подтверждением самой принципиальной возможности существования «элементно-металлических» наночастиц, состоящих из различных химических элементов-металлов и имеющих конкретный химический состав, так и (в случае подтверждения такой возможности) с выявлением всех возможных для них структурных модификаций с использованием современных квантово-химических расчетов. Ключевыми компонентами этих наночастиц являются полиатомные металлокластеры, в состав которых входят атомы тех же химических элементов, что и в самих наночастицах. В связи с этим проведен квантово-химический расчет важнейших геометрических параметров молекулярных структур различных модификаций алюминий-титанового и алюминий-ванадиевого металлокластеров состава  $Al_2M_3$  ( $M - Ti, V$ ). При этом применяли программный пакет Gaussian09. Показано, что первый из этих металлокластеров может существовать в четырнадцати, второй — в одиннадцати модификациях, существенно различающихся по своим устойчивости и геометрическим параметрам их молекулярных структур. Представлены данные об относительных полных энергиях для каждой из этих модификаций. Отмечено, что в наиболее низкоэнергетической модификации  $Al_2Ti_3$  все три атома Ti связаны между собой тремя химическими связями, а атомы Al — не связаны, тогда как в наиболее низкоэнергетической модификации  $Al_2V_3$ , напротив, атомы V связаны между собой лишь одной химической связью, равно как и атомы Al. Приведены значения длин связей, валентных и торсионных (двугранных) углов для каждой из этих модификаций. Отмечено, что для всех них характерно, с одной стороны, наличие нескольких связей металл — металл, образуемых одним и тем же атомом со своими «соседями», с другой — сравнительно высокие значения длин этих связей, которые практически всякий раз превышают 200 пм. При этом в целом наиболее длинными оказываются связи Al — Al, наиболее короткими — связи M — M, связи же M — Al по своей длине занимают промежуточное положение между длинами связей, образованных двумя атомами алюминия и двумя атомами M, что представляется вполне естественным, если принять во внимание радиусы атомов этих элементов, входящих в состав данных металлокластеров (143, 132 и 134 пм соответственно). Большинство валентных углов между линиями этих самых связей, равно как и торсионных (диздрических) углов имеют значения, существенно меньшие 90°.

**Ключевые слова:** алюминий, титан, ванадий, металлокластер, молекулярная структура, квантово-химический расчет.

**DOI:** 10.17580/tsm.2020.07.06

## Введение

К числу объектов, которые в последние годы приобрели весьма важное значение в химии и химической технологии, принадлежат микро- и наночастицы элементарных металлов и их композиций, и прежде всего из числа *p*- и *d*-элементов. Во-первых, это связано с тем, что они могут рассматриваться как своеобразные «прекурсоры» для получения микро- и наночастиц металлооксидов, металлосульфидов и металлохалькогенидов, во-вторых — и сами эти наночастицы обладают комплексом весьма специфических свойств, благодаря которым они могут быть задействованы в самых разнообразных сферах антропогенной деятельности.

Особый интерес среди них представляют те наночастицы, которые содержат в своих структурных единицах два и большее число различных химических элементов, поскольку уже по чисто теоретическим качественным соображениям для них можно прогнозировать появление у них целого ряда таких свойств, которые не присущи наночастицам, содержащим атомы лишь какого-то одного химического элемента. С учетом отмеченного момента представляется достаточно актуальной задача, связанная как с подтверждением самой принципиальной возможности существования «элементно-металлических» наночастиц, состоящих из различных химических элементов-металлов и имеющих

конкретный химический состав, так и (в случае, естественно, подтверждения такой возможности) с выявлением всех возможных для них структурных форм и конфигураций с использованием современных квантово-химических расчетов. Ключевыми компонентами этих наночастиц являются различные полиатомные металлокластеры, в состав которых входят атомы тех же химических элементов, что и в самих наночастицах. Ранее в [1–9] были осуществлены теоретические расчеты основных параметров молекулярных структур отдельных гетеробиметаллических кластеров, содержащих атомы двух различных *d*-элементов. К числу других, еще более интересных, объектов подобного типа, представляющих как сугубо академический, так и практический интерес, принадлежат (*pd*)-гетерополиатомные металлокластеры, содержащие в качестве *3p*-металла алюминий, а в качестве *3d*-металла — титан или ванадий, в которых каждый из слагающих их химических элементов-металлов имеет весьма значительное практическое приложение в различных отраслях науки и техники, прежде всего — в металлургии и химической технологии. Как (*dd*)-, так и (*pd*)-металлокластеры, с одной стороны, могут быть задействованы в качестве ключевых составляющих специфических сплавов, состоящих из би- или полиметаллических наночастиц, и уже потому от подобных «наносплавов» можно ожидать проявления неординарных характеристик, которые не присущи обычным сплавам, составленным из тех же самых металлов. С другой стороны, металлокластеры могут выступать в качестве допирующих добавок в традиционные сплавы на основе цветных металлов. Более подробно возможные области применения подобных металлокластеров были изложены в обзорных статьях [10, 11]. Теоретическому рассмотрению (*pd*)-металлокластеров, содержащих в своих структурных единицах вышеуказанные металлы, и будет посвящена настоящая статья.

### Теория вопроса

Металлокластеры, в состав которых входят *p*-элемент — алюминий и какой-либо *d*-элемент (*M*), в общем случае содержат химические связи Al – Al, Al – *M* и *M* – *M*. В простейшем случае эти металлокластеры могут быть двух- или же трехатомными (*AlM*, *Al<sub>2</sub>M* или *AlM<sub>2</sub>* соответственно), но с точки зрения структурной химии их геометрические конфигурации тривиальны (линейная и треугольная соответственно), и особого интереса они не представляют. Для каждого из трех теоретически возможных типов четырехатомных кластеров, содержащих поименованные выше *3p*- и *2d*-элементы, а именно *AlM<sub>3</sub>*, *Al<sub>2</sub>M<sub>2</sub>* и *Al<sub>3</sub>M*, в принципе, возможны уже по два различных геометрических тела, в вершинах которых находятся атомы *M* и Al. Это будут четырехугольник и тетраэдр, но и здесь молекулярно-структурные вариации тоже не слишком разнообразны.

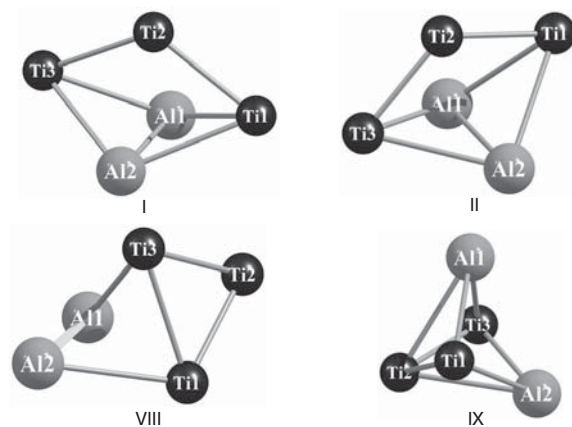
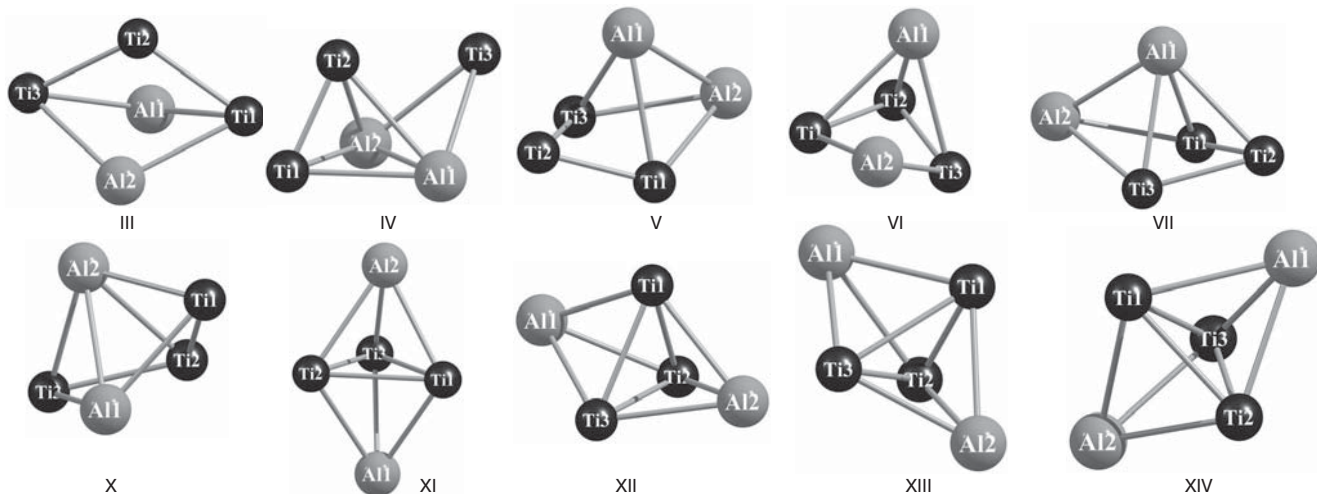


Рис. 1. Молекулярные структуры металлокластеров  $Al_2Ti_3$  (I) –  $Al_2Ti_3$  (XIV)

Таблица 1				
Длины связей металл – металл, валентные и торсионные				
Структура	$Al_2Ti_3$ (I)	$Al_2Ti_3$ (II)	$Al_2Ti_3$ (III)	$Al_2Ti_3$ (IV)
Al1Al2	262,4	267,7	284,3	263,5
Al1Ti1	265,0	264,1	259,6	262,4
Al1Ti2	259,7	261,8	261,2	266,3
Al1Ti3	265,0	264,1	259,6	262,8
Al2Ti1	265,0	264,1	259,6	262,4
Al2Ti2	259,7	261,8	261,2	266,3
Al2Ti3	265,0	264,1	259,6	262,7
Ti1Ti3	(413,8)	(388,2)	(401,5)	(411,0)
Ti2Ti3	240,8	221,1	242,6	(279,5)
Ti1Ti2	240,8	221,1	242,6	209,8
Ti1Al1Ti2	54,6	49,7	55,5	46,8
Ti1Al2Ti2	54,6	49,7	55,5	46,8
Ti1Al1Al2	60,3	59,6	56,8	59,9
Ti1Al2Al1	60,3	59,6	56,8	59,9
Ti2Al1Al2	59,7	59,3	57,0	60,3
Ti2Al2Al1	59,7	59,3	57,0	60,3
Al1Ti1Al2	59,4	60,9	66,4	60,3
Al1Ti2Al2	60,7	61,5	65,9	59,3
Al1Ti3Al2	59,4	60,9	66,4	60,2
Ti1Al1Ti3	102,7	94,6	101,3	103,0
Ti1Al2Ti3	102,7	94,6	101,3	103,0
Ti1Ti3Ti2	(30,8)	(28,6)	(34,1)	(27,9)
Ti2Al1Ti3	54,6	49,7	55,5	63,8
Ti2Al2Ti3	54,6	49,7	55,5	63,8
Ti1Ti2Ti3	118,5	122,8	111,7	(113,5)
Ti1Al2Al1Ti3	-127,9	-116,9	-135,1	-129,5
Ti2Al2Al1Ti3	-64,0	-58,5	-67,5	-75,1
Ti1Ti3Ti2Al1	(34,3)	(34,1)	(38,1)	(35,9)
Ti1Ti3Ti2Al2	(-34,3)	(-34,1)	(-38,1)	(-35,9)
Ti1Al1Al2Ti2	64,0	58,5	67,5	54,5
Ti1Ti2Al1Al2	73,3	74,4	69,7	75,1
Ti1Ti2Al2Al1	-73,3	-74,4	-69,7	-75,1
Ti2Ti3Al2Al1	-72,0	-73,8	-70,2	(-69,4)

**Примечание:** в скобках приведены \* расстояния между двумя атомами не связанными между собой химическими связями; \*\*\* двугранные

углы в молекулярных структурах металлокластеров  $Al_2Ti_3$ 

$Al_2Ti_3$ (V)	$Al_2Ti_3$ (VI)	$Al_2Ti_3$ (VII)	$Al_2Ti_3$ (VIII)	$Al_2Ti_3$ (IX)	$Al_2Ti_3$ (X)	$Al_2Ti_3$ (XI)	$Al_2Ti_3$ (XII)	$Al_2Ti_3$ (XIII)	$Al_2Ti_3$ (XIV)
Длины связей металл – металл, пм*									
262,8	(285,7)	260,1	259,4	(282,8)	275,2	(422,7)	(425,5)	(423,4)	(429,6)
261,6	258,1	256,5	261,6	259,4	260,8	254,4	257,8	259,4	263,7
264,6	265,4	264,5	283,8	260,5	258,3	258,2	257,7	259,4	263,7
255,1	258,1	256,4	261,6	268,9	260,8	258,2	257,7	252,3	252,0
268,9	256,9	265,6	268,5	259,4	260,8	254,4	257,8	259,4	263,7
(410,8)	(415,9)	(407,1)	(421,9)	260,5	258,3	258,2	257,7	259,4	263,7
265,5	256,9	265,6	268,6	268,9	260,8	258,2	257,7	252,3	252,0
(266,6)	254,1	260,9	246,7	(418,0)	(416,4)	258,7	252,0	259,1	251,2
261,9	238,5	230,5	234,0	238,1	252,6	239,0	251,9	259,1	251,1
212,1	238,5	230,4	233,6	(264,9)	252,6	258,8	252,0	233,1	254,8
Валентные углы, град**									
47,5	54,2	52,5	50,5	61,3	58,2	60,6	58,5	53,4	57,8
(27,4)	(31,6)	(32,1)	(30,3)	61,3	58,2	60,6	58,5	53,4	57,8
(61,7)	(56,1)	61,9	62,0	(57,0)	58,2	(33,8)	(34,4)	(35,3)	(35,5)
58,9	(56,5)	58,4	59,4	(57,0)	58,2	(33,8)	(34,4)	(35,3)	(35,5)
102,3	(97,9)	101,8	101,8	(57,1)	57,8	(35,6)	(34,4)	(35,3)	(35,5)
(39,0)	(39,2)	(39,5)	(41,2)	(57,1)	57,8	(35,0)	(34,4)	(35,3)	(35,5)
59,4	67,4	59,7	58,6	66,1	63,7	112,3	111,3	109,4	109,1
(38,7)	(42,9)	(39,7)	(37,0)	65,7	64,4	109,9	111,3	109,4	109,1
60,6	67,4	59,7	58,6	63,5	63,7	109,9	111,3	114,1	116,9
62,1	59,0	61,2	56,3	104,6	106,0	60,6	58,5	60,8	58,2
59,9	59,3	58,8	54,7	104,6	106,0	60,6	58,5	60,8	58,2
(47,3)	57,8	55,5	58,1	(35,9)	(34,5)	62,5	60,0	53,5	60,9
60,5	54,2	52,5	50,6	53,4	58,2	55,1	58,5	60,8	58,2
(38,5)	(31,6)	(32,1)	(30,4)	53,4	58,2	55,1	58,5	60,8	58,2
67,5	64,4	69,0	63,7	(112,3)	111,0	62,5	60,0	63,3	59,5
Торсионные (двугранные) углы, град***									
-71,8	(-72,7)	-70,4	-64,5	(-139,0)	(-140,1)	(-126,2)	(-120,0)	(-128,9)	(-123,6)
(-46,3)	(-36,4)	(-35,2)	(-32,4)	(-64,2)	-70,1	(107,4)	(120,0)	(128,9)	(123,6)
(74,3)	69,9	68,6	68,8	(36,8)	(37,4)	-67,4	-71,1	-73,7	-72,7
(27,9)	(22,8)	27,6	(29,5)	(-36,8)	(-37,4)	-67,4	-71,1	73,7	72,7
(25,5)	(36,4)	(35,2)	(32,2)	(74,8)	70,0	(-126,4)	(-120,0)	(-102,1)	(-112,8)
30,9	(37,4)	39,9	37,5	(67,3)	69,9	(-31,0)	(-35,0)	(-44,7)	(-39,2)
(-126,9)	(-109,2)	(-112,5)	(-114,9)	(-67,3)	-69,9	(31,0)	(35,0)	(44,7)	(39,2)
-46,9	(-45,7)	(-43,7)	-44,1	(-70,4)	-69,3	(41,9)	(35,0)	(31,0)	(34,6)

атомами, не образующими между собой химические связи; \*\* углы, образуемые тремя атомами, в которых по крайней мере одна пара углы, образуемые четырьмя атомами, в которых по крайней мере одна пара атомов не связана между собой химическими связями.

Существенно бóльшие возможности в части разнообразия молекулярных структур открываются, начиная с пятиатомных металлокластеров. Исходя из этого, в качестве объектов исследования были выбраны металлокластеры стехиометрического состава  $Al_2M_3$ , где  $M$  — Ti или V. Ранее в ряде наших работ уже были проведены теоретические расчеты отдельных металлокластеров данного типа, в частности  $Al_2Cr_3$  и  $Al_2Mo_3$  [12],  $Al_2Cu_3$  и  $Al_2Ag_3$  [13],  $Al_2Mn_3$  и  $Al_2Zn_3$  [14]. Теоретические расчеты молекулярных структур пятиатомных алюминий-титановых и алюминий-ванадиевых металлокластеров как с вышеуказанным, так и с каким-либо иным стехиометрическим составом до сих пор не проводили. С другой стороны, представляется целесообразным посмотреть, как при одном и том же формальном стехиометрическом составе  $Al_2M_3$  природа другого металла сказывается на числе возможных модификаций металлокластера и их взаимной устойчивости.

### Метод расчета

Для проведения квантово-химического расчета использовали метод функционала плотности (DFT), сочетающий негибридный функционал OPBE, описанный в работах [15, 16], который, по данным публикаций [16–20], в случае соединений 3p- и 3d-элементов дает достаточно точное соотношение энергетической стабильности высокоспинового состояния по отношению к низкоспиновому и в то же время надежно характеризует основные геометрические параметры молекулярных структур указанных соединений. Также применяли стандартный расширенный валентно-расщепленный базис QZVP [21, 22]. Расчеты были выполнены в программе Gaussian09 (Revision A.01). Как и в более ранних работах авторов [12–14], соответствие найденных стационарных точек именно минимумам энергии во всех случаях доказывались расчетом вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все равновесные структуры, соответствовавшие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели лишь положительные значения частот. Расчет параметров молекулярных структур при мультиплетностях, отличных от 1, всегда проводили неограниченным методом (UOPBE); при мультиплетности 1 — ограниченным методом (ROPBE). При мультиплетности 1 применяли также вариант расчета неограниченным методом, в сочетании с опцией GUESS=Mix. В этом случае результаты всегда были аналогичны результатам, получаемым с использованием ограниченного метода. Все квантово-химические расчеты были проведены в Казанском отделении Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук — филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук».

### Обсуждение результатов

Квантово-химическое моделирование молекулярных структур поименованных выше металлокластеров выявило возможность существования 14 структурных форм для металлокластера  $Al_2Ti_3$  и 11 структурных форм для металлокластера  $Al_2V_3$ . Структуры первого из них представлены на **рис. 1**, важнейшие геометрические параметры этих структур (длин связей металл – металл, валентных и торсионных (двугранных) углов) — в **табл. 1**. Как хорошо видно на рис. 1, прямая валентная связь Al – Al в рассматриваемых алюминий-титановых металлокластерах реализуется в семи конформациях из четырнадцати, а именно  $Al_2Ti_3$  (I),  $Al_2Ti_3$  (II),  $Al_2Ti_3$  (IV),  $Al_2Ti_3$  (V),  $Al_2Ti_3$  (VII),  $Al_2Ti_3$  (VIII) и  $Al_2Ti_3$  (X). Прямые же валентные связи Al – Ti и Ti – Ti хотя бы в единственном числе каждая имеют место во всех этих металлокластерах. При этом длины связей Ti – Ti в рассматриваемых нами металлокластерах находятся в диапазонах 210–260 пм. Длины же связей Al – Ti и Al – Al — в диапазонах 252–270 и 255–280 нм соответственно, что с учетом атомных радиусов этих элементов 143 пм (Al) и 132 пм (Ti) представляется вполне естественным и прогнозируемым. Большинство валентных углов между линиями этих самых связей и торсионных (диэдрических) углов имеют значения, существенно меньшие  $90^\circ$ . Относительные энергии всех этих структурных модификаций представлены в **табл. 2**. Из содержащихся в ней сведений отчетливо следует, что наиболее выгодной в энергетическом отношении оказывается модификация  $Al_2Ti_3$  (XI) со спиновой мультиплетностью  $M_S = 5$  и геометрией тригональной бипирамиды, в «экваториальной плоскости» которой находятся три атома титана, атомы же алюминия располагаются в ее вершинах; аналогичную структуру имеет и следующая за ней по

Таблица 2  
Относительные энергии различных структур металлокластеров  $Al_2Ti_3$

Обозначение структуры	Спиновая мультиплетность	Относительная энергия, кДж/моль
$Al_2Ti_3$ (I)	3	80,9
$Al_2Ti_3$ (II)	1	24,1
$Al_2Ti_3$ (III)	1	93,0
$Al_2Ti_3$ (IV)	5	60,7
$Al_2Ti_3$ (V)	5	19,7
$Al_2Ti_3$ (VI)	3	37,2
$Al_2Ti_3$ (VII)	1	44,8
$Al_2Ti_3$ (VIII)	1	77,5
$Al_2Ti_3$ (IX)	5	73,0
$Al_2Ti_3$ (X)	3	37,0
$Al_2Ti_3$ (XI)	5	0,0
$Al_2Ti_3$ (XII)	3	12,6
$Al_2Ti_3$ (XIII)	1	21,5
$Al_2Ti_3$ (XIV)	1	51,1

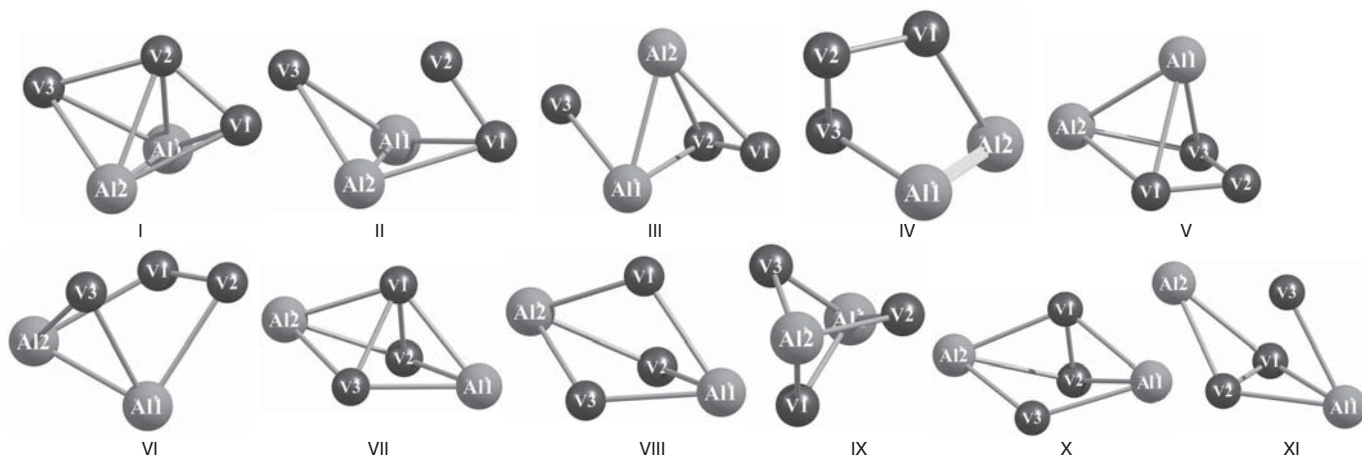


возрастанию полной энергии конформация  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (XII) с  $M_S = 3$  (см. рис. 1). Заметим, что четыре из этих модификаций —  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (IV),  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (V),  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (IX) и  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (XI) имеют спиновую мультиплетность 5, столько же, а именно  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (I),  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (VI),  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (X),  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (XII) — спиновую мультиплетность 3; у остальных же шести основным состоянием оказывается спиновый синглет. Как можно видеть из сказанного выше, именно последнее спиновое состояние для рассматриваемого металлокластера оказывается преобладающим, хотя, справедливости ради, и нужно отметить, что ближайшие по энергии к конформации  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (XI) оказываются конформации  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (XII) и  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (V) с энергиями, на 12,6 и 19,7 кДж/моль соответственно превышающие энергию  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  (XI), имеющие  $M_S = 3$  и 5 соответственно (см. табл. 2).

Молекулярные структуры всех найденных нами модификаций металлокластера  $\text{Al}_2\text{V}_3$  представлены на **рис. 2**, ключевые данные этих структур — в **табл. 3**. Как можно видеть, в первых шести из этих структур, а именно в  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (I) –  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (VI), имеет место прямая валентная связь Al – Al, тогда как в пяти остальных таковая отсутствует, и в них реализуются лишь связи V – V и V – Al. При этом, что любопытно, в двух структурах —  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (VIII) и  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (IX) имеют место только химические связи между атомами разных химических элементов (т. е. V – Al), тогда как между одинаковыми атомами таковые отсутствуют (чего, кстати, ни в одном из металлокластеров  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$  не наблюдается). Относительные энергии этих структур представлены в **табл. 4**. Как можно видеть из приведенных в ней данных, наиболее устойчивая модификация, а именно  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (V), имеет не самую высокую спиновую мультиплетность (6), а более низкую (4). При этом, что характерно, структуры с наивысшей спиновой мультиплетностью 6 в целом обладают заметно бóльшими значениями полных энергий, нежели структуры с мультиплетностями 2 и 4. Характерно, что той же самой спиновой мультиплетностью, что и  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (V), обладает и ближайшая же к ней по энергии структура  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (II), молекулярная структура которой по

крайней мере в общих чертах напоминает структуру  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (V). В то же время следующие три структуры по возрастанию энергии, а именно  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (III),  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (I) и  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (IV), обладают иными значениями спиновой мультиплетности, а именно 6, 2 и 2 соответственно. Наиболее же неустойчивой оказывается модификация  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (IX), полная энергия которой не только гораздо выше (почти на 150 кДж/моль) по сравнению с таковой для  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (V), но и всех остальных модификаций рассматриваемого металлокластера; что примечательно, она обладает наивысшей спиновой мультиплетностью (6). Длины связей V – V в рассматриваемых нами металлокластерах  $\text{Al}_2\text{V}_3$  находятся в диапазонах 170–275 пм, длины же связей Al – V и Al – Al — в диапазонах 250–270 и 255–270 нм соответственно (см. табл. 3), что с учетом радиусов атомов этих элементов [143 пм (Al) и 134 пм (V)] представляется вполне естественным. Как и в металлокластерах  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$ , большинство валентных углов между линиями этих самых связей и торсионных углов также имеют значения, существенно меньшие  $90^\circ$ .

Говоря о наиболее общих особенностях изученных нами алюминий-титановых и алюминий-ванадиевых металлокластеров, следует сказать, что для большинства из них, равно как и для других рассматриваемых ранее [12–14] металлокластеров (AIM), наиболее типичной структурой в полном соответствии с теоретическими ожиданиями оказывается тригональная бипирамида. При этом, как можно видеть на рис. 1–2, большее структурное разнообразие отмечается среди алюминий-ванадиевых металлокластеров, хотя общее число их модификаций 11 и меньше, нежели число таковых для алюминий-титановых металлокластеров (14). Для всех них также характерно, с одной стороны, наличие нескольких связей металл – металл, образуемых одним и тем же атомом со своими «соседями», с другой — сравнительно высокие значения длин этих связей, которые практически всякий раз превышают 200 пм; исключения из этого правила оказываются лишь длины связей V1V2 в структурах  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (I) –  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (VI),  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (X) и  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (XI), лежащие в диапазоне от 171,7 пм



**Рис. 2.** Молекулярные структуры металлокластеров  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (I) –  $\text{Al}_2\text{V}_3$  (XI)

(в структуре  $Al_2V_3$  (VI)) до 188,1 пм [в структуре  $Al_2V_3$  (I)] (см. табл. 3). В структурах металлокластеров  $Al_2Ti_3$  нет ни одного подобного примера, хотя радиус атома Ti (132 пм) даже несколько меньше, нежели радиус атома V (134 пм). В целом наиболее длинными оказываются связи Al – Al, наиболее короткими — связи M – M, а M – Al по своей длине занимают промежуточное положение между длинами связей, образованных двумя атомами алюминия и двумя атомами M ( $M = Ti, V$ ), что вполне естественно, если принять во внимание радиусы

этих атомов (143, 132 и 134 пм соответственно). Обращает на себя внимание тот факт, что валентные углы, образованные вышеуказанными связями металл – металл, относительно невелики и в большинстве случаев оказываются меньшими  $90^\circ$ ; аналогичная ситуация имеет место и для торсионных (двугранных) углов. В подавляющем своем большинстве рассматриваемые в статье металлокластеры  $Al_2M_3$ , где M — Ti или V, либо вообще не имеют элементов симметрии, либо обладают лишь одной плоскостью симметрии. Единственным

Таблица 3

**Длины связей металл – металл, валентные и торсионные углы в молекулярных структурах металлокластеров  $Al_2V_3$** 

Структура	$Al_2V_3$ (I)	$Al_2V_3$ (II)	$Al_2V_3$ (III)	$Al_2V_3$ (IV)	$Al_2V_3$ (V)	$Al_2V_3$ (VI)	$Al_2V_3$ (VII)	$Al_2V_3$ (VIII)	$Al_2V_3$ (IX)	$Al_2V_3$ (X)	$Al_2V_3$ (XI)
Длины связей металл – металл, пм*											
Al1Al2	271,0	259,9	258,1	260,5	270,2	259,1	(422,0)	(417,6)	(412,9)	(438,1)	(453,6)
Al1V1	255,7	258,8	261,4	261,9	263,7	268,5	253,1	257,1	248,9	253,9	255,7
Al1V2	255,7	262,4	260,2	265,9	265,7	263,3	250,6	257,1	248,9	262,3	255,7
Al1V3	262,7	261,4	264,8	251,9	252,2	257,9	250,4	248,3	248,9	260,5	264,0
Al2V1	255,7	258,8	261,4	256,0	261,0	256,2	253,1	257,2	248,9	255,0	259,0
Al2V2	255,7	262,4	260,2	(382,8)	(378,8)	(380,5)	250,6	257,2	248,9	264,3	259,0
Al2V3	262,7	261,4	264,8	266,5	254,4	257,2	250,4	248,3	248,9	264,3	(281,0)
V1V3	(376,2)	(393,2)	(393,7)	(242,3)	(265,4)	(263,0)	228,0	(251,3)	(240,7)	(265,0)	(250,8)
V2V3	(238,4)	(282,1)	(273,7)	227,9	(253,3)	274,4	(257,3)	(251,3)	(240,7)	(256,6)	(250,7)
V1V2	188,1	172,3	172,8	181,6	171,7	174,0	215,4	(248,6)	(240,7)	187,5	176,7
Валентные углы, град**											
V1Al1V2	43,2	38,6	38,7	40,2	37,8	38,2	50,6	57,8	57,8	42,6	40,4
V1Al2V2	43,2	38,6	38,7	(24,0)	(22,9)	(22,5)	50,6	57,8	57,8	42,3	39,9
V1Al1Al2	58,0	59,9	60,4	58,7	58,5	58,1	(33,5)	(35,7)	(33,9)	(30,7)	(28,4)
V1Al2Al1	58,0	59,9	60,4	60,9	59,5	62,8	(33,5)	(35,7)	(33,9)	(30,5)	(28,0)
V2Al1Al2	58,0	60,3	60,3	93,3	90,0	93,5	(32,6)	(35,7)	(33,9)	(33,8)	(28,4)
V2Al2Al1	58,0	60,3	60,3	(43,9)	(44,5)	(43,7)	(32,6)	(35,7)	(33,9)	(33,6)	(28,0)
Al1V1Al2	64,0	60,3	59,2	60,4	62,0	59,1	112,9	108,6	112,1	118,8	123,6
Al1V2Al2	64,0	59,4	59,5	(42,8)	(45,5)	(42,8)	114,7	108,6	112,1	112,6	123,6
Al1V3Al2	62,1	59,6	58,3	60,3	64,5	60,4	114,8	114,5	112,1	113,2	(112,6)
V1Al1V3	93,0	98,2	96,9	56,2	(61,9)	59,9	53,9	59,6	57,8	62,0	57,7
V1Al2V3	93,0	98,2	96,9	55,2	62,0	61,6	53,9	59,6	57,8	61,3	(55,2)
V1V3V2	(24,7)	(22,8)	(21,8)	(45,3)	(38,6)	(37,7)	(52,3)	(59,3)	(60,0)	(42,1)	(41,3)
V2Al1V3	54,7	65,2	62,8	52,1	58,5	63,5	61,8	59,6	57,8	58,8	57,7
V2Al2V3	54,7	65,2	62,8	(35,7)	(41,6)	(40,1)	61,8	59,6	57,8	58,8	(55,1)
V1V2V3	(123,4)	(117,8)	(122,1)	71,6	(74,5)	(67,6)	(56,9)	(60,4)	(60,0)	(71,3)	(69,4)
Торсионные (двугранные) углы, град***											
V1Al2Al1V3	-116,7	-121,5	-118,4	65,3	74,3	71,4	(112,2)	(124,1)	(120,0)	(150,4)	(133,4)
V2Al2Al1V3	-65,3	-76,7	-73,6	(43,8)	(52,1)	(56,4)	(-144,6)	(-124,1)	(-120,0)	(-124,0)	(-133,4)
V1V3V2Al1	(36,1)	(36,1)	(35,2)	(-75,4)	(-76,3)	(-83,0)	(79,0)	(72,4)	(71,4)	(72,8)	(77,2)
V1V3V2Al2	(-36,1)	(-36,1)	-35,2	(-24,6)	(-19,1)	(-29,2)	(-79,0)	(-72,4)	(-71,4)	(-72,6)	(-76,4)
V1Al1Al2V2	51,4	44,8	44,8	(-21,5)	(-22,3)	(-15,0)	(103,2)	(111,8)	(120,0)	(85,5)	(93,2)
V1V2Al1Al2	75,7	77,7	78,7	-29,0	-31,8	-20,8	(44,0)	(39,8)	(34,9)	(48,8)	(47,1)
V1V2Al2Al1	-75,7	-77,7	-78,7	(127,8)	-31,8	(143,1)	(-44,1)	(-39,8)	(-34,9)	(-48,8)	(-47,0)
V2V3Al2Al1	(-70,6)	-68,7	(-69,4)	55,2	(56,4)	(53,0)	(-20,7)	(-34,1)	(-34,9)	(-32,7)	(-24,6)

**Примечание:** в скобках приведены \* расстояния между двумя атомами, не образующими между собой химические связи; \*\* углы, образуемые тремя атомами, в которых по крайней мере одна пара атомов не связана между собой химическими связями; \*\*\* двугранные углы, образуемые четырьмя атомами, в которых по крайней мере одна пара атомов не связана между собой химическими связями.

Таблица 4

**Относительные энергии различных структур металлокластеров  $Al_2V_3$** 

Обозначение структуры	Спиновая мультиплетность	Относительная энергия, кДж/моль
$Al_2V_3$ (I)	2	25,9
$Al_2V_3$ (II)	4	2,4
$Al_2V_3$ (III)	6	18,8
$Al_2V_3$ (IV)	2	26,7
$Al_2V_3$ (V)	4	0,0
$Al_2V_3$ (VI)	6	26,8
$Al_2V_3$ (VII)	2	30,2
$Al_2V_3$ (VIII)	4	71,3
$Al_2V_3$ (IX)	6	141,0
$Al_2V_3$ (X)	4	59,6
$Al_2V_3$ (XI)	6	74,6

исключением среди них является металлокластер  $Al_2V_3$  (IX), обладающий следующими осями симметрии одной — 3-го порядка, тремя — 2-го порядка; тремя плоскостями и центром симметрии. Этот металлокластер является по-своему уникальным; во всяком случае, аналогичных ему по симметрии среди рассматриваемых в работах [12–14] металлокластеров со стехиометрическим составом  $Al_2M_3$  обнаружено не было. Что любопытно, в этом металлокластере, согласно данным нашего расчета, имеются лишь химические связи между атомами разных металлов; атомы ванадия в нем находятся в вершинах правильного треугольника. Характеризуя спиновую мультиплетность основного состояния наиболее устойчивых модификаций каждого этих металлокластеров, заметим: несмотря на то, что низкоспиновое состояние для них обоих менее характерно по сравнению с высокоспиновым (судя по данным табл. 2 и 4), последнее реализуется лишь в случае наиболее устойчивого алюминий-титанового металлокластера состава  $Al_2Ti_3$  (XI), тогда как для наиболее устойчивого алюминий-ванадиевого металлокластера состава  $Al_2V_3$  (V) реализуется основное состояние

с промежуточным между минимальным и максимальным значениями спиновой мультиплетности.

**Заключение**

Полученные расчетные данные показали, что исследуемые металлокластеры  $Al_2Ti_3$  и  $Al_2V_3$  образуют довольно-таки значительное число структурных модификаций, существенно отличающихся друг от друга по своим структурно-геометрическим параметрам и по значениям полной энергии. При этом большинство модификаций этих металлокластеров либо вообще не имеют элементов симметрии, либо имеют только одну плоскость симметрии. В модификациях металлокластера  $Al_2Ti_3$ , как правило, каждый из атомов алюминия и титана в своем составе связан химическими связями с тремя соседними атомами, тогда как в модификациях  $Al_2V_3$  этот момент проявляется в значительной степени. Следует также отметить, что разница между полными энергиями наиболее высокоэнергетической и наиболее низкоэнергетической модификаций в случае  $Al_2V_3$  (141,0 кДж/моль) значительно больше, чем в случае  $Al_2Ti_3$  (93,0 кДж/моль). Рассмотренные в статье (*pd*)-металлокластеры в перспективе могут быть использованы прежде всего при создании новых композитных материалов и сплавов на основе полиметаллических наночастиц. Другими возможными сферами приложения этих и подобных им химических объектов могут оказаться допирование ими традиционных сплавов на основе как цветных, так и черных металлов, металлокомплексный катализ, создание специфических электрохимических систем, полупроводниковой техники. Весьма вероятным представляется также их применение в качестве потенциальных квантовых точек, возможности технологий с использованием которых на данный момент еще далеко не исчерпаны.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

См. англ. блок.

ЦМ

*Tsvetnye Metally*. 2020. No. 7. pp. 49–56  
DOI: 10.17580/tsm.2020.07.06

**MOLECULAR STRUCTURES OF FIVE ATOMIC ALUMINUM-TITANIUM AND ALUMINUM-VANADIUM METAL CLUSTERS: THEORETICAL CONSIDERATION****Information about authors**

O. V. Mikhailov, Professor of Chair of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management<sup>1</sup>, Doctor of Chemical Sciences, e-mail: ovm@kstu.ru

D.V. Chachkov, Senior Scientific Worker<sup>2</sup>, Candidate of Chemical Sciences

<sup>1</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia.

<sup>2</sup> Kazan Department of Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal Scientific Center “Scientific Research Institute for System Analysis of the RAS”, Kazan, Russia.

**Abstract**

In recent years, micro- and nanoparticles of elemental metals and their compositions have become very important in chemistry and chemical tech-

nology, and especially those that contain two or more different p- and d-elements in their structural units, since one can expect for them a number of properties that are not inherent in nanoparticles containing atoms of only one chemical element. In view of this circumstance, the problem related both to confirming the most fundamental possibility of the existence of “elemental metal” nanoparticles consisting of various chemical elements-metals and having a specific chemical composition, and (in the case, of course, confirming this possibility) with revealing all possible structural modifications for them using modern quantum-chemical calculations, seems to be quite urgent. The key components of these nanoparticles are polyatomic metal clusters, that include atoms of the same chemical elements as in the nanoparticles themselves. In this connection, using the density functional method OPBE with the TZVP basis set and visualizing the results in the framework of the Gaussian09 software package, quantum-chemical calculations of the most important geometric parameters of molecular structures of various modifications of aluminum-titanium and aluminum-vanadium metal clusters with  $Al_2M_3$  composition ( $M = Ti, V$ ) were performed. It is shown that first of these metal cluster can exist in fourteen, second one, in eleven modifications, significantly differing in their stability and geometric parameters of their molecular structures. Relative total energy data for each of these modifications is presented. It was noted that in the most low-ener-

getic modification of  $\text{Al}_2\text{Ti}_3$ , all three titanium atoms are connected between themselves by three chemical bonds, and aluminum atoms are not bonded, while the most low-energetic modification of  $\text{Al}_2\text{V}_3$ , by contrast, vanadium atoms are interconnected by only one chemical bond, as well as and aluminum atoms. The values of bond lengths, bond and torsion (dihedral) angles for each of these modifications are given. It was noted that all of them are characterized, on the one hand, by the presence of several metal – metal bonds formed by the same atom with their “neighbors,” on the other hand, by relatively high values of the length of these bonds, which almost every time exceed 200 pm; besides, on average, the Al – Al bonds are the longest, the M–M bonds are the shortest, while the M – Al bonds occupy an intermediate position between the bond lengths formed by two aluminum atoms and two M atoms (M = Ti, V), which seems quite natural if we take into account the radii of atoms of elements having in the composition of the given metal clusters (143, 132, and 134 pm, respectively). Most of the bond angles between the lines of these same bonds, as well as the torsion (dihedral) angles, have values substantially less than  $90^\circ$ .

**Key words:** aluminum, titanium, vanadium, metal cluster, molecular structure, quantum-chemical calculation.

#### References

- Ling W., Dong D., Shi-Jian W., Zheng-Quan Z. Geometrical, electronic, and magnetic properties of  $\text{Cu}_n\text{Fe}$  ( $n = 1-12$ ) clusters: a density functional study. *J. Phys. Chem. Solids*. 2015. Vol. 76, No. 1. pp. 10–16.
- Ma L., Wang J., Hao Y., Wang G. Density functional theory study of  $\text{FePd}_n$  ( $n = 2-14$ ) clusters and interactions with small molecules. *Comput. Mater. Sci*. 2013. Vol. 68, No. 1. pp. 166–173.
- Kilimis D. A., Papageorgiou D. G. Density functional study of small bimetallic Ag–Pd clusters. *J. Mol. Struct.* 2010. Vol. 939, No. 1. pp. 112–117.
- Zhao S., Ren Y., Wang J., Yin W. Density functional study of NO binding on small  $\text{Ag}_n\text{Pd}_m$  ( $n + m \leq 5$ ) clusters. *Comput. Theor. Chem.* 2011. Vol. 964, No. 2. pp. 298–303.
- Al-Odail F., Mazher J., Abuelela A. M. A density functional theory study of structural, electronic and magnetic properties of small  $\text{Pd}_n\text{Ag}$  ( $n = 1-8$ ) clusters. *Comput. Theor. Chem.* 2017. Vol. 1125, No. 1. pp. 103–111.
- Chaves A. S., Rondina G. G., Piotrowski M. J., Da Silva J. L. F. Structural formation of binary PtCu clusters: a density functional theory investigation. *Comput. Mater. Sci*. 2015. Vol. 98, No. 2. pp. 278–286.
- Dong D., Xiao-Yu K., Jian-Jun G., Ben-Xia Z. First-principle study of  $\text{Au}_n\text{Fe}$  ( $n = 1-7$ ) clusters. *J. Mol. Struct.* 2009. Vol. 902, No. 1. pp. 54–58.
- Liu X., Tian D., Meng C. DFT study on stability and  $\text{H}_2$  adsorption activity of bimetallic  $\text{Au}^{79-n}\text{Pd}_n$  ( $n = 1-55$ ) clusters. *Chem. Phys.* 2013. Vol. 415, No. 1. pp. 179–185.
- Hong L., Wang H., Cheng J., Huang X., Sai L., Zhao J. Atomic structures and electronic properties of small Au – Ag binary clusters: effects of size and composition. *Comput. Theor. Chem.* 2012. Vol. 993, No. 1. pp. 36–44.
- Alonso J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. *Chem. Revs.* 2000. Vol. 100, No. 2. pp. 637–678.
- Eberhardt W. Clusters as new materials. *Surf. Sci.* 2002. Vol. 500, No. 1. pp. 242–270.
- Mikhailov O. V., Chachkov D. V. Models of Molecular Structures of  $\text{Al}_2\text{Cr}_3$  and  $\text{Al}_2\text{Mo}_3$  Metal Clusters according to Density Functional Theory Calculations. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 63, No. 6. pp. 786–799.
- Mikhailov O. V., Chachkov D. V. DFT Quantum Chemical Calculation of the Molecular Structures of the Metal Clusters  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  and  $\text{Al}_2\text{Ag}_3$ . *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64, No. 1. pp. 79–87.
- Mikhailov O. V., Chachkov D. V. Quantum-chemical calculation of molecular structures of  $\text{Al}_2\text{Mn}_3$  and  $\text{Al}_2\text{Zn}_3$  clusters by using DFT method. *Struct. Chem.* 2019. Vol. 30, No. 4. pp. 1289–1299.
- Hoe W. M., Cohen A., Handy N. C. Assessment of a new local exchange functional OPTX. *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 341, No. 3–4. pp. 319–328.
- Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78, No. 7. pp. 1396.
- Paulsen H., Duellund L., Winkler H., Toftlund H., Trautwein A. X. Free Energy of Spin-Crossover Complexes Calculated with Density Functional Methods. *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40, No. 9. pp. 2201–2203.
- Swart M., Groenhof A. R., Ehlers A. W., Lammertsma K. Validation of Exchange–Correlation Functionals for Spin States of Iron Complexes. *J. Phys. Chem. A*. 2004. Vol. 108, No. 25. pp. 5479–5483.
- Swart M., Ehlers A. W., Lammertsma K. Performance of the OPBE exchange–correlation functional. *Mol. Phys.* 2004. Vol. 102, No. 23. pp. 2467–2474.
- Swart M. Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding. *Inorg. Chim. Acta*. 2007. Vol. 360, No. 1. pp. 179–189.
- Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 97, No. 4. pp. 2571–2577.
- Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7, No. 18. pp. 3297–3305.

## Выделение дисперсной полиметаллической системы Al – Cr – Mn – Fe – Co – Ni из водного раствора цементацией на микрочастицах алюминия

УДК 544.654.2

**А. Ф. Дресвянников**, зав. каф. технологии электрохимических производств<sup>1</sup>, проф., докт. хим. наук, эл. почта: [alfedr@kstu.ru](mailto:alfedr@kstu.ru)

**М. Е. Колпаков**, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества<sup>1</sup>, доцент, докт. хим. наук

**Е. А. Ермолаева**, доцент каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества<sup>1</sup>, доцент, канд. хим. наук

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

В последнее время растет актуальность исследований по получению материалов, содержащих пять и более элементов, обладающих исключительными физико-механическими свойствами. Целью данной работы является изучение возможности выделения полиметаллической системы Al – Cr – Mn – Fe – Co – Ni из водных растворов соединений указанных металлов с применением дисперсного алюминия. Способ основан на окислительно-восстановительной реакции ионов металлов и дисперсного алюминия в галогенидсодержащих водных растворах. Окисление алюминия в ходе процесса сопровождается восстановлением доноров протонов (водородной деполаризацией), а также окислителя – ионов металлов. Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) исследованы морфология и элементный состав поверхности (приповерхностной области) частиц порошка. Получено представление об элементном, фазовом и гранулометрическом составе синтезированного образца полиметаллической системы Al – Cr – Mn – Fe – Co – Ni. Обнаружено, что образец состоит из частиц преимущественно сферической формы размерами от единиц до нескольких сотен микрометров. Внутри частиц находится слоистая структура, заключенная в оболочку толщиной 100–200 нм. По результатам анализа установлено, что элементный состав оболочки