

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ, СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

О.И. Рандин

*Иркутский государственный технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83*

В настоящей работе были выполнены квантово-химические расчеты электронного строения комплексных ионов серебра с использованием методов *ab initio* с учетом влияния электростатического поля растворителя в приближении SCRF, программный комплекс Gaussian-94. Учет влияния эффектов растворителя позволил достичь качественного согласия рассчитанного ряда энергии деформации координационной связи ΔE (табл.1) с экспериментально установленным рядом устойчивости комплексов серебра ($NCS \sim Cl < Br < I << CN$). Эффективные заряды на атоме серебра q_{Ag} в рассматриваемом ряду изменяются от +0,582 у цианидного до +0,230 – у тиомочевинного комплексов. Поэтому можно говорить лишь о "формальной" степени окисления серебра +1 в составе комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$. Таким образом, результаты физических методов исследования, показывающие, что серебро сорбируется в частично или полностью восстановленной форме, на самом деле подтверждают сорбцию серебра в составе комплексного иона.

Методами квантовой химии *ab initio* выполнены расчеты энергии взаимодействия сорбирующей поверхности и комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$ и оценено влияние на энергетику процесса некоторых особенностей структуры сорбента.

Для всех исследованных потенциальных энергетических поверхностей в области расстояний между кластером и комплексным ионом от 5,6 до 6,1 Å имеют место локальные стационарные состояния. Второе, более глубокое стационарное состояние располагается в области 2,6-3,2 Å характерное для водородных связей. Устойчивость этих состояний различается по энергии взаимодействия (ΔE) на 16,7-24,2 кДж/моль. Область переходного состояния находится в интервале 4,1-4,5 Å. Активационные параметры (E_a) переходов из локального в глобальное стационарное состояние изменяются от 8,0 до 15,9 кДж/моль.

Результаты согласуются с экспериментально определенными значениями изостерической теплоты сорбции (20,92 кДж/моль) и энергии активации (14,97 кДж/моль) цианидного комплекса серебра.

Экспериментально установленное различие изостерической теплоты сорбции при малых и больших степенях заполнения сорбента, объяснимо с позиций различной степени влияния на энергетику процесса сорбции двух соседних стенок, в первую очередь заполняются поры, размеры которых соизмеримы с двойным расстоянием для глобального стационарного состояния системы сорбент – комплексный ион, затем заполняются поры, для которых влияние соседних стенок менее выражено.