

УДК 541.117

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРОВ НИКЕЛЯ Ni_n ($n = 1-4$) С МОЛЕКУЛАМИ МЕТАНА, ВОДЫ И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Л.В. Серебренников, А.В. Головкин, Д.И. Давлятшин, А.Л. Серебренникова

(кафедра физической химии)

Проведены квантово-химические расчеты и изучены матричные ИК-спектры систем $Ni_4 + CH_4$, $Ni_4 + H_2O$, $Ni_4 + CH_4 + H_2O$ и $Ni_4 + H_2O_2$. Результаты рассмотрены совместно с данными по аналогичным продуктам реакций Ni_n ($n = 1-3$). Показано, что для изучаемых систем характерно образование структур комплексов с мостиковым положением как атомов водорода, так и радикалов CH_3 и OH . Интересно, что никелевый каркас основных состояний образующихся молекул в системах с Ni_4 имеет форму плоского ромба, в отличие от самого кластера Ni_4 , для которого основной изомер пирамидален.

Ключевые слова: никель, кластеры, матричная изоляция, спектры, квантовая химия.

Настоящая работа – продолжение серии исследований матричных реакций молекул с малыми кластерами никеля. В [1] изучались реакции Ni и Ni_2 с кислородом с образованием соответствующих оксидов. Работа [2] была посвящена реакциям Ni и Ni_2 с водородом, метанолом и водой. В наших работах [3, 4] изучались ИК-спектры матриц из аргона (при 15 К) и ксенона (при 45 К), содержащих кластеры никеля. Было показано, что при определенных условиях в матрицах из аргона образуется значительное количество Ni_3 , а в твердом ксеноне основным продуктом является Ni_4 . Показано также [4], что Ni_4 является не жесткой молекулой, в которой четвертый атом никеля почти свободно распределен относительно сравнительно жесткого фрагмента Ni_3 , и которая имеет, по меньшей мере, два незначительно различающихся по энергии минимума при сильно различающихся геометрических конфигурациях. Кроме того, в [5, 6] изучены спектры матриц из аргона и ксенона с добавлением 0,2–0,5% метана или воды. Приведены спектры и расчеты для систем $Ni_3(CH_4)$ и $Ni_3(H_2O)$, однако интерпретация результатов для матриц из ксенона была неполной, поскольку на тот момент был неизвестен состав и строение кластера никеля, участвующего в реакциях в матрицах из ксенона. Было показано, что для изученных систем $Ni_n + RH$ ($R=CH_3, OH$) основным состоянием соответствуют структуры с мостиковыми атомами водорода, размещенными симметрично относительно двух атомов никеля HNi_nR . В данной работе новые измерения обсуждаются совместно с данными [4–6] и результатами квантово-химических расчетов комплексов

Ni_n ($n = 2-4$) с молекулами метана, воды и пероксида водорода.

Результаты и их обсуждение

1.1. Эксперимент

Матрицы их ксенона, формируемые при 45 К, изучали на спектрометре «IFS-113» в диапазоне 500–7000 cm^{-1} с разрешением 1 или 2 cm^{-1} . Для работы с ксеноном при 45–78 К использовали криостат на твердом азоте [5, 6]. Кластеры никеля образовывались при взрывном испарении проволок, расположенных перед поверхностью оптической подложки. Как показано в [3], при этих условиях в матрицах из аргона при 12 К имеются как атомы никеля, так и малые кластеры, причем присутствие Ni_3 можно контролировать по полосе в области 2710 cm^{-1} . В матрицах из ксенона при используемых условиях эксперимента образуются малые кластеры Ni_4 [4] с полосой поглощения в области 6000 cm^{-1} , причем полосы Ni_3 при этом имеют крайне низкую интенсивность. Это позволяет при сопоставлении спектров аргоновых и ксеноновых матриц отделять полосы продуктов, образованных Ni_n с $n > 3$, от полос продуктов, образованных меньшими кластерами.

1.2. Расчетные методы

Для расчетов электронных энергий, равновесных геометрических структур и колебательных частот комплексов метана и воды с малыми кластерами никеля использовали пакет GAUSSIAN 09W [7]. Расчеты проводили методом функционала плотности B3LYP в двух вариантах: либо с базисами от

6-31++G(d, p) до 6-311++G(3df, 3pd), либо с использованием псевдорелятивистского псевдопотенциала ECP10MDF [8, 9] со встроенными согласованными базисами 8s7p6d2f1g для атомов никеля и ECP2MWB [10] для атомов кислорода и углерода. Выбор модели в большой мере определялся тем обстоятельством, что для изучаемых систем при полноэлектронных расчетах с базисами типа 6-31++G(d, p), или большими, в процессе оптимизации геометрии часто возникали проблемы со сходимостью процедуры ССП. Аналогичные проблемы существовали и в случае, если псевдопотенциал задавался только для атомов никеля, а для остальных атомов использовался полноэлектронный вариант с каким-нибудь из указанных базисов. Поскольку наша цель состояла в получении сравнимых между собой расчетных данных, нужен был единый метод, обеспечивающий сходимость для всех объектов. Тестирование разных вариантов показало, что при использовании квадратичного алгоритма процедуры ССП (QC) приведенный выше вариант с псевдопотенциалами удовлетворяет поставленным требованиям для систем $Ni_n + RH$ ($R = H, OH, CH_3, OOH$). Некоторой неприятной особенностью выбранной модели оказалось появление в ряде случаев мни-

мых частот для экстремумов, которые в других вариантах расчета являлись полноценными минимумами. Вместе с тем частоты в средней ($400-4000\text{ см}^{-1}$) области спектра вполне удовлетворительно согласуются во всех использованных вариантах. Система $NiCH_4$ хорошо иллюстрирует эту ситуацию. Ранее в работе [11] при расчете методом DMol³ для этой молекулы были найдены три минимума: один из них соответствовал комплексу $Ni(CH_4)$, а два других (синглетный и триплетный) – структурам $H-Ni-CH_3$. Глобальному минимуму соответствовала синглетная структура с углом $HNiC$ около 95° , линейная триплетная структура имела энергию на 10 ккал/моль выше. Мы провели тщательное исследование молекулы $NiCH_4$ и обнаружили пять структур (три синглетных и две триплетных), основные параметры которых приведены на рис. 1. Все они по полной энергии лежат выше, чем сумма энергий атома никеля и молекулы метана.

В табл. 1 представлены относительные полные энергии для всех найденных минимумов. За точку отсчета принята суммарная энергия триплетного атома никеля и молекулы метана. Видно, что при использовании разных моделей разброс значений довольно значителен, особенно для комплекса никеля с метаном

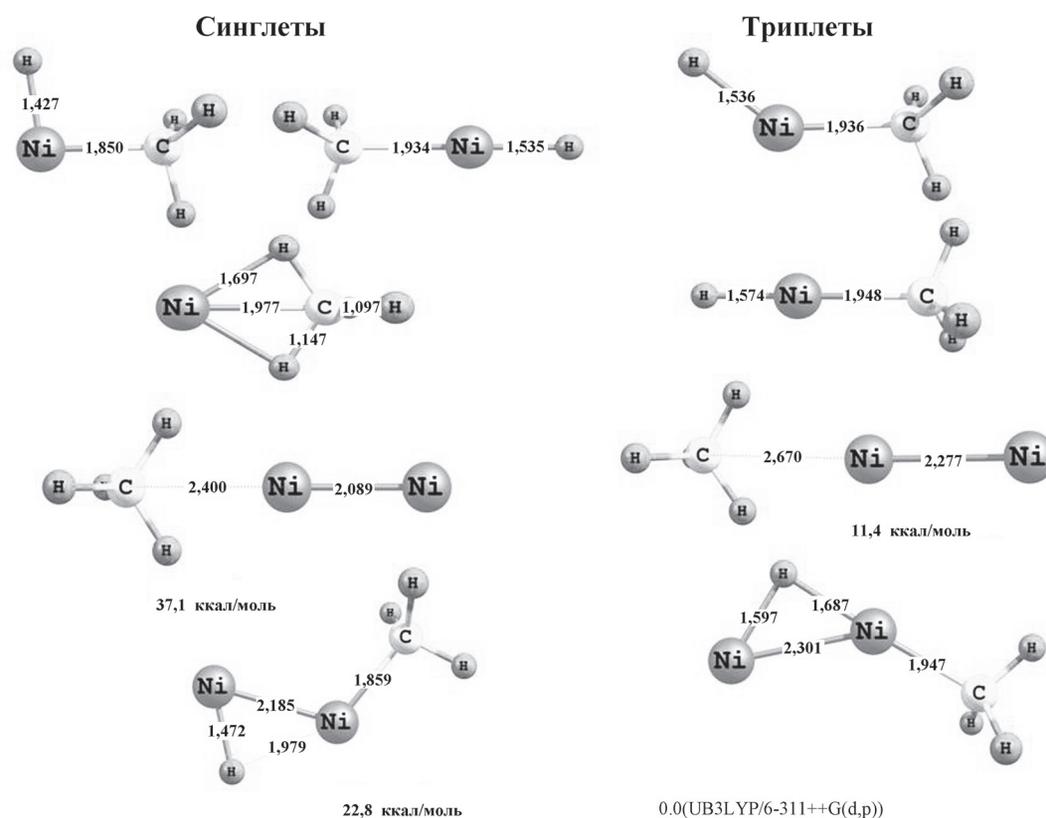


Рис. 1. Геометрия $NiCH_4$; геометрия, энергии образования и относительные энергии изомеров Ni_2CH_4 (${}^3Ni_2 + CH_4, E_0 = 11,0$ ккал/моль)

Т а б л и ц а 1

Относительные полные энергии (ккал/моль) изомеров NiCH₄ для разных вариантов расчета

| Метод | Базис | s-Ni(CH ₄) | s-HNiCH ₃ линейная | s-HNiCH ₃ угловая | tr-HNiCH ₃ линейная | tr-HNiCH ₃ угловая |
|-------|-------------------|------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| B3LYP | Mdf/mwb | 18,5 | 38,7 | 8,7 | 7,9 | 3,6 |
| B3LYP | Mdf/6-311++G(d,p) | 18,3 | 36,1 | 5,0 | 6,4 | 1,2 |
| B3LYP | 6-311++G(d,p) | 10,9 | 35,5 | 4,3 | 11,4 | 5,5 |
| M06 | Mdf/mwb | 6,5 | 38,2 | 5,0 | 14,2 | 8,0 |
| M06 | Mdf/6-311++G(d,p) | 6,3 | 38,9 | 4,7 | 15,1 | 8,0 |
| M06 | 6-311++G(d,p) | 2,0 | 35,0 | 2,2 | 14,1 | 7,5 |

s-Ni(CH₄). На основании этих данных можно только предположить, что имеются два низких по энергии состояния (синглетное и триплетное) с углами H–Ni–C около 95 и 135° соответственно.

Весьма неожиданным при использовании разных вариантов расчетов оказалось поведение самой низкой частоты колебаний в изогнутой триплетной структуре. В табл. 2 приведены расчетные частоты для этой структуры. Видно, что все частоты, кроме самой низкой, достаточно хорошо согласуются во всех вариантах, тогда как эта частота меняется весьма сильно. В расчетах с функционалом B3LYP она вообще получается мнимой, в том числе в расчетах с псевдопотенциалами, когда изогнутой триплетной структуре соответствует самая низкая полная энергия. В то же время при попытках провести расчет координаты реакции изомеризации с использованием оптимизированной геометрии tr-HNiCH₃ угл. в качестве седловой точки программа не находила точек с более низкой энергией и идентифицировала эту геометрию как соответствующую минимуму.

В некоторых других системах аналогичная картина наблюдалась и при расчетах с функционалом M06. Поэтому те экстремумы, для которых получались мнимые частоты, пересчитывались с использованием других вариантов и, если при этом все частоты оказывались действительными, включались в рассмотрение.

2. Результаты расчетов и обсуждение

2.1. Системы Ni_n + CH₄

Предварительные результаты для реакций метана с Ni, Ni₂ и Ni₃ содержатся в [5]. В настоящей работе приведены некоторые новые данные, полученные при изучении спектров Ni_n + CH₄ в матрицах из ксенона при 45–60 К. При добавлении в ксенон 0,2–0,5%

метана сразу после формирования регистрируются только очень слабые полосы в области 2800–3000 см⁻¹. После выдержки матриц при температуре 45 К в течение 24 ч или при отжиге до 60 К появляются и со временем растут по интенсивности полосы 2958, 2927, 2905, 2871, 2850, 1725, 1712, 1464, 1451, 1377, 1147 (широкая) и 1082 см⁻¹. Одновременно растут полосы полимерных кластеров никеля 800, 1670 и 3280 см⁻¹. Динамика спектров и сопоставление их с расчетами и спектрами этой же системы в матрицах из аргона при 12 К позволяют заключить, что в матрицах из ксенона при 45 К образуются комплексы Ni_n–CH₄, причем полосы в области 2927, 2850 и 1377 см⁻¹ связаны с Ni₄–CH₄. Полоса 1377 см⁻¹ интенсивнее остальных.

Расчеты для системы, состоящей из атома никеля и молекулы метана, достаточно подробно описаны выше и показывают, что при низких температурах продукты термодинамически неустойчивы. Для синглетного и триплетного состояний Ni₂ найдено по два минимума, один из которых соответствует структуре слабо связанного комплекса Ni₂(CH₄), в котором молекула метана координирована одним атомом никеля, а второй содержит мостиковый водород и радикал CH₃.

Относительные полные энергии и основные геометрические параметры изомеров приведены на рис. 1, откуда видно, что основной является триплетная структура с мостиковым водородом и энергией образования 11,0 ккал/моль из ³Ni₂ и CH₄. Триплетный комплекс Ni₂(CH₄) выше на 11,4 ккал/моль, т.е. имеет примерно ту же полную энергию, что и свободные молекулы метана и диникеля. Синглетные минимумы еще выше и не могут образовываться в прямой реакции Ni₂ + CH₄.

Для системы Ni₃–CH₄ [5] обнаружены два основных минимума, соответствующие структурам Ni₃–CH₄ симметрии C_{2v} и H–Ni₃–CH₃ (C_s). Было рассчитано

Т а б л и ц а 2

Расчетные частоты колебаний для триплетного изогнутого изомера HNiCH_3

| B3LYP | | | M06 | | |
|---------|-------------------|---------------|---------|-------------------|---------------|
| Mdf/mwb | Mdf/6-311++G(d,p) | 6-311++G(d,p) | Mdf/mwb | Mdf/6-311++G(d,p) | 6-311++G(d,p) |
| -1257,4 | -1174,2 | -111,2 | 276,1 | 284,2 | 170,8 |
| 351,0 | 336,1 | 384,4 | 337,8 | 344,1 | 365,7 |
| 408,6 | 401,3 | 513,8 | 546,2 | 534,1 | 535,4 |
| 517,6 | 507,2 | 592,6 | 556,7 | 542,1 | 584,8 |
| 662,9 | 641,5 | 656,3 | 635,7 | 630,9 | 635,3 |
| 1138,5 | 1147,4 | 1144,8 | 1113,2 | 1111,1 | 1111,2 |
| 1413,7 | 1422,6 | 1428,7 | 1386,8 | 1397,8 | 1399,6 |
| 1433,9 | 1444,4 | 1446,1 | 1399,5 | 1410,8 | 1414,4 |
| 1765,4 | 1779,7 | 1787,8 | 1824,8 | 1827,9 | 1774,0 |
| 2989,4 | 3005,2 | 2998,6 | 2998,4 | 3004,9 | 3004,6 |
| 3071,9 | 3086,8 | 3081,8 | 3114,7 | 3102,9 | 3104,2 |
| 3080,4 | 3095,1 | 3103,8 | 3131,0 | 3119,0 | 3124,8 |

переходное состояние на координате реакции превращения этих комплексов друг в друга, причем оказалось, что энергия активации превращения $\text{Ni}_3\text{-CH}_4$ в $\text{H-Ni}_3\text{-CH}_4$ составляет 8,4 ккал/моль. Энергия образования комплекса $\text{Ni}_3\text{-CH}_4$ (в варианте расчета с псевдопотенциалом с базисом 8s7p6d2f1g для никеля и 6-311++G(d, p) для остальных атомов) из Ni_3 и метана составляет 6,4 ккал/моль. Комплекс $\text{H-Ni}_3\text{-CH}_3$ имеет полную энергию на 3,9 ккал/моль ниже и образуется при переходе одного атома водорода на середину связи Ni-Ni, при этом фрагмент CH_3 смещается в противоположную сторону. В варианте расчета с учетом всех электронов в базисе 6-311++G(d,p) энергетические характеристики практически те же. Несколько отличается геометрия комплекса Ni- CH_4 .

Расчеты системы $\text{Ni}_4\text{-CH}_4$ показали, что единственной устойчивой структурой является молекула HNi_4CH_3 (рис. 2), причем Ni_4 имеет геометрию плоского ромба, а атом водорода и фрагмент CH_3 располагаются на связях Ni-Ni. Энергия образования этой молекулы из Ni_4 и метана достаточно высока (31,8 ккал/моль). В нашей работе [4] показано, что в глобальном минимуме кластер Ni_4 обладает структурой слегка искаженной пирамиды, а ромбическая геометрия отвечает локальному ми-

нимуму с более высокой (на 2 ккал/моль) полной энергией. При этом ромб слегка неплоский, «сломан» по короткой диагонали на 10° , а плоский ромб имеет немного более высокую энергию и одну очень низкую мнимую частоту, т.е. является седловой точкой. Тем не менее при любой стартовой геометрии, в том числе и когда структура фрагмента $\text{-Ni}_4\text{-}$ задавалась той же, что и в глобальном минимуме кластера, процедура оптимизации сходилась к приведенной на рис. 2 структуре. Триплетная и квинтетная молекулы HNi_4CH_3 имеют практически одинаковую геометрию и близкие значения полной энергии.

Таким образом, в системах Ni_2 и Ni_3 + метан существуют два типа продуктов: комплекс $\text{Ni}_n(\text{CH}_4)$, где структура метана лишь слегка искажена по сравнению со свободной молекулой, и более устойчивый продукт с одной разорванной связью C-H и координированным на связях Ni-Ni атомом водорода и радикалом CH_3 . Для Ni_4 минимум для слабосвязанного комплекса $\text{Ni}_4(\text{CH}_4)$ найти не удалось, единственным устойчивым продуктом оказалась структура плоского ромба Ni_4 с координированными на сторонах атомом водорода и радикалом CH_3 . Самыми интенсивными полосами в расчетном колебательном спектре этой структуры оказались полосы колебаний мостикового

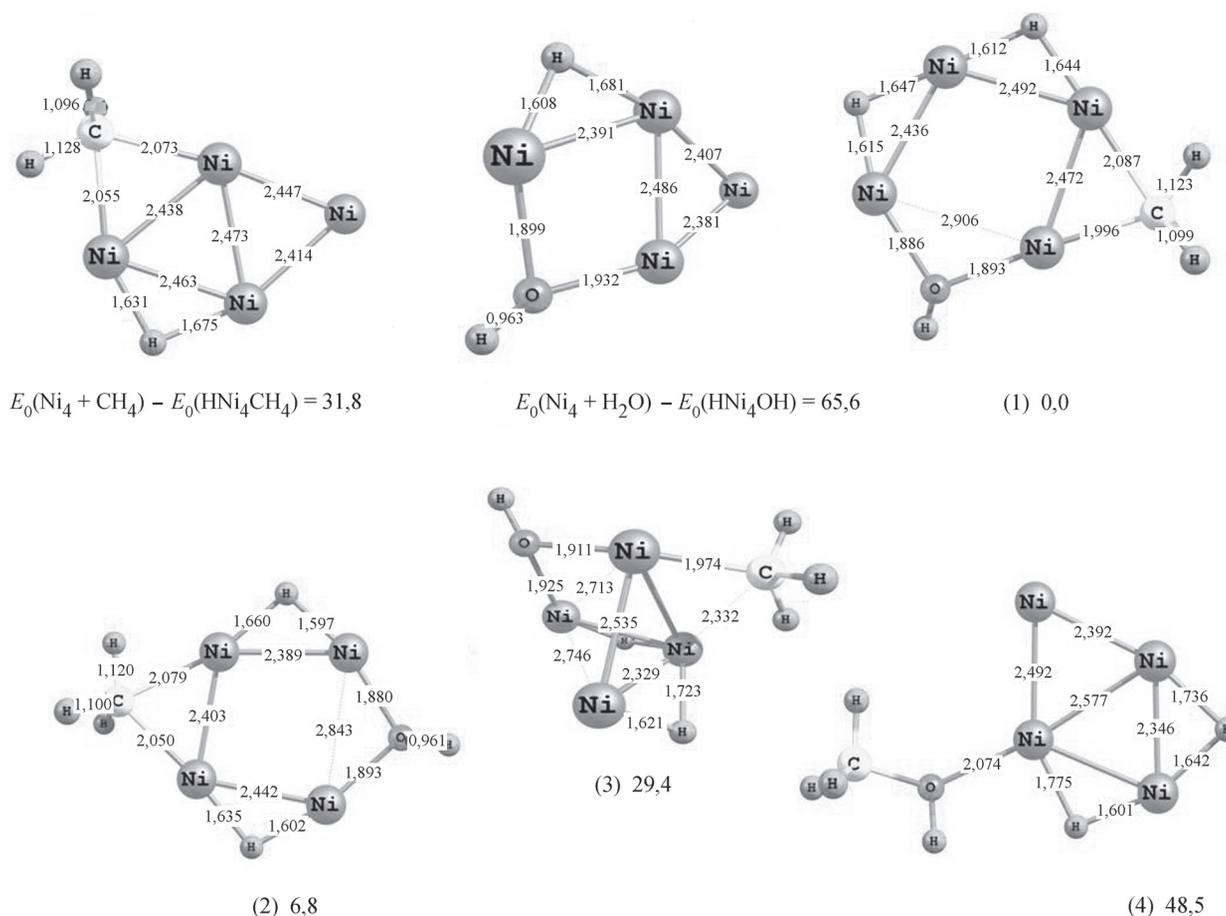


Рис. 2. Геометрия, энергии образования и относительные энергии изомеров продуктов реакций кластеров Ni_4 с метаном, водой и смесью метан–вода. $E_0(\text{Ni}_4 + \text{CH}_4) - E_0(\text{HNi}_4\text{CH}_4) = 31,8$; $E_0(\text{Ni}_4 + \text{H}_2\text{O}) - E_0(\text{HNi}_4\text{OH}) = 65,6$; $E_0(\text{Ni}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}) - E_0(1) = 78,0$ ккал/моль

водорода в области 1230 и 1346 см^{-1} . Это качественно согласуется с результатами спектрального эксперимента, в котором сразу после формирования матриц из ксенона, содержащих $0,2\text{--}0,5\%$ метана и кластеры Ni_4 , не удавалось зарегистрировать полосы продуктов реакции, и лишь после выдержки матриц в течение нескольких часов при 45 K появлялись и росли полосы, отнесенные к комплексу HNi_4CH_3 , причем самой интенсивной из них была полоса 1377 см^{-1} (рис. 3, табл. 3).

2.2. Системы $\text{Ni}_n + \text{H}_2\text{O}$

Приведенные в [2, 6] спектральные данные для матриц из аргона и расчеты систем Ni , Ni_2 и $\text{Ni}_3 + \text{H}_2\text{O}$ показывают, что при реакции атомов никеля образуются два вида продуктов. Для атомарного никеля глобальному минимуму соответствует структура $^3\text{HNiOH}$, а комплекс $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})$ имеет энергию большую на $6,6$ ккал/моль. Аналогичные синглетные состояния выше соответствующих триплетных на $17,5$ ккал/моль. Эти расчетные результаты хорошо согласуются с данными спектральных работ [2,

6]. При изучении реакции Ni_n с молекулами воды в матрицах из ксенона в спектрах одновременно с полосой 6000 см^{-1} наблюдалось уширение полосы воды в области 3680 см^{-1} , а также появлялись слабые полосы 1465 , 1451 и ряд еще менее интенсивных полос в области $650\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$. Полосы в диапазоне $1000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, вероятно, относятся к мостиковым колебаниям водорода в комплексах HNi_nOH ($n > 3$). Следует заметить, что при изучении в тех же условиях матриц из аргона, спектр в средней области содержал значительно больше полос – помимо двух очень интенсивных (1409 и 975 см^{-1}) регистрировался еще ряд относительно слабых (1303 , 1278 , 1266 , 1251 , 1230 , 1215 , 1207 , 1188 , 1182 , 1129 , 1051 , 1045 и 1029 , а также $919,871$, $842,731$, 667 и 655 см^{-1}). В расчетах для триплетных продуктов реакций Ni_2 найдено три минимума на ППЭ [6]. Два нижних имеют почти одинаковую полную энергию, отвечают формуле $^3\text{HNi}_2\text{OH}$ и отличаются положением атома водорода и радикала OH в глобальном минимуме. Водород расположен в центре связи $\text{Ni}\text{--}\text{Ni}$, образуя мостиковую структуру, а радикал OH связан с

Т а б л и ц а 3

Частоты колебаний мостиковых атомов водорода в HNi_4CH_3 , HNi_4OH и $\text{H}_2\text{Ni}_4\text{OHCH}_3$

| HNi_4CH_3 | | HNi_4OH | | $\text{H}_2\text{Ni}_4\text{OHCH}_3$ | | |
|---------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------------------|---------------------|-------------|
| расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет изомера 1 | расчет изомера 2 | эксперимент |
| 1183 | – | 1043 | 1045? | 1275 | 1269 | 1187 |
| 1336 | 1377 | 1432 | 1465 | 1318 | 1295 | 1345 |
| – | – | – | 1451 | 1441 | 1395 | 1408 |
| – | – | – | – | 1483 | 1399 | 1427 |
| – | – | – | – | – | – | 1447 |
| – | – | – | – | – | – | 1481 |
| – | – | – | – | – | – | 1498 |
| – | – | – | – | – | – | 1512? |
| – | – | – | – | – | – | 1530? |

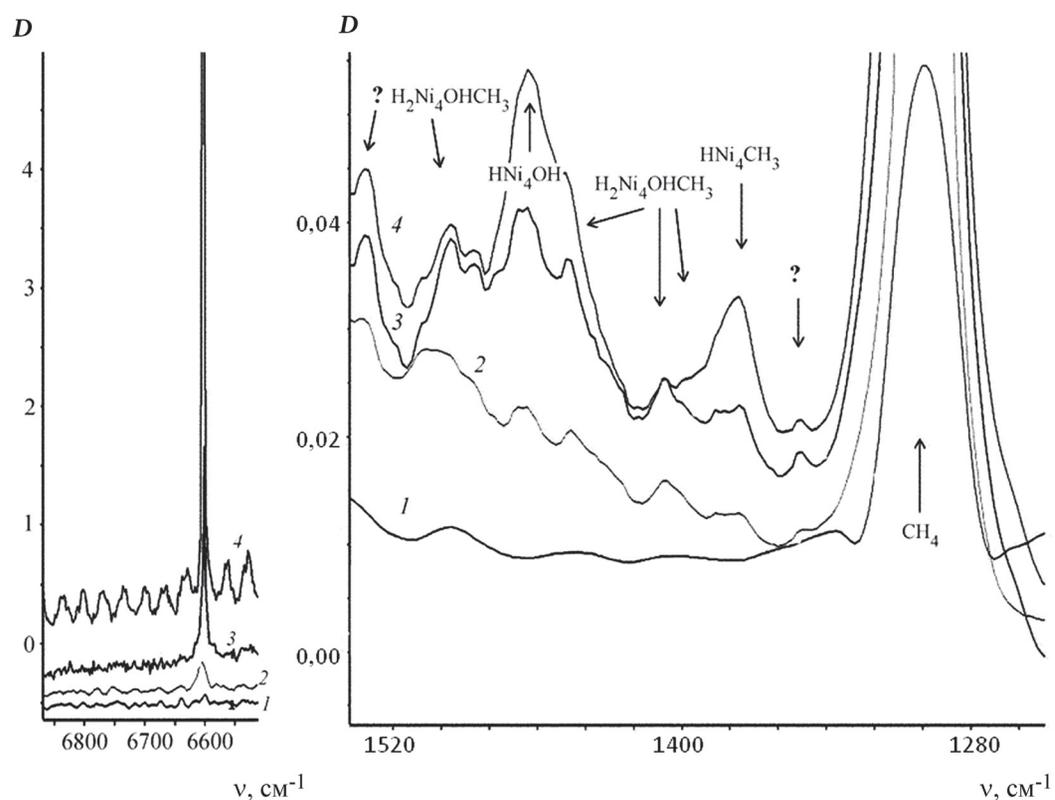


Рис. 3. Спектры системы $\text{Ni}_n + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в области электронного перехода Ni_4 (6600 cm^{-1}) и в области колебаний мостиковых атомов водорода: 1 – спектр без никеля; 2 – сразу после формирования матрицы; 3 – двухчасовая выдержка при 45 К; 4 – 20 ч выдержки при 45–50 К

одним атомом никеля. Изомер, в котором водород и гидроксил меняются местами, выше по энергии на 1,2 ккал/моль. Энергия комплекса $Ni_2(H_2O)$ выше еще на 2,4 ккал/моль, а синглетные состояния выше соответствующих триплетных состояний на 35,7; 49,5 и 45,1 ккал/моль. Рассмотрение полученных в [2, 6] спектров привело к выводу, что наблюдаемые в работе [2] полосы 1187,0; 1134,2; 662,7 и 593,2 cm^{-1} также, как и соответствующие им полосы в нашей работе [6], относятся к двум изомерам HNi_2OH . Это косвенно подтверждают расчетные данные.

По данным расчета [6], при реакции $Ni_3 + H_2O$ образуются три триплетных изомера. В изомере с минимальной энергией и водород, и гидроксил располагаются в мостиковых положениях на связях Ni–Ni. Заметно (на 10,7 ккал/моль) выше структура с мостиковым водородом и размещением OH у одного из атомов никеля. Еще на 6,9 ккал/моль выше комплекс $Ni_3(H_2O)$. Аналогичные синглетные состояния выше в среднем на 37,6 ккал/моль.

Для системы $Ni_4 + H_2O$ независимо от стартовой геометрии процедура оптимизации триплета и квинтета приводит к одной и той же структуре (рис. 2). Атом водорода занимает мостиковое положение, а гидроксил также связан с двумя атомами никеля, но при этом расстояние Ni–Ni значительно увеличивается по сравнению с расстояниями в свободном кластере Ni_4 .

Для сопоставления с экспериментом следует отметить, что согласно расчетам наиболее интенсивными в ИК-спектрах для всех систем типа HNi_nR являются полосы мостиковых атомов водорода в области 1000–1500 cm^{-1} . Соответственно при изучении продуктов реакций кластеров никеля с водородсодержащими молекулами именно спектры в этой области дают информацию о присутствии в системе мостиковых структур. При сравнении спектров систем $Ni_n + H_2O$ в матрицах из аргона, где преобладают кластеры Ni_3 , и ксенона, где основным реагентом является Ni_4 , наибольшее различие видится в несравненно более богатом спектре в указанном спектральном диапазоне для матриц из аргона. Это хорошо согласуется со сделанным из расчетов выводом о существовании довольно близких по энергиям изомеров – двух для HNi_3OH и одного для HNi_4OH .

2.3. Система $Ni_4 + H_2O + CH_4$

Эта система изучалась спектрально в матрицах из ксенона и параллельно путем квантово-химического расчета. В основном спектры состояли из полос, наблюдавшихся в системах $Ni_4 + CH_4$ и $Ni_4 + H_2O$. В области 3000 cm^{-1} , где проявляются переходы C–H,

по сравнению с системой $Ni_4 +$ метан наблюдалось уширение и слияние полос, так что после выдержки матриц в течение нескольких часов при 45 К в спектре регистрировались только интенсивные, широкие полосы (2956, 2924 и 2858 cm^{-1}). Область 1000–1500 cm^{-1} характерна для деформационных колебаний групп CH_2 и CH_3 , а также, как показано ранее [5, 6], для колебаний мостиковых атомов водорода в молекулах HNi_nR . В этой области наблюдаются новые полосы 1532, 1513, 1498, 1483, 1447, 1427, 1408, 1345, 1187 и 1024 cm^{-1} . Вместо полос 1464 и 1451 cm^{-1} регистрируется одна уширенная полоса с максимумом 1458 cm^{-1} . На рис. 3 приведены два фрагмента спектра системы $Ni_4 + H_2O + CH_4$ в области 1300–1500 cm^{-1} (область колебаний мостиковых атомов водорода) и 6000–6800 cm^{-1} (область электронного перехода Ni_4). Появление в спектре трехкомпонентной системы новых полос по сравнению с суммой спектров систем $Ni_4 + CH_4$ и $Ni_4 + H_2O$ указывает на образование новых продуктов реакции, в том числе $H_2Ni_4ONCH_3$. Этому соединению должны соответствовать некоторые из перечисленных полос, интенсивность которых коррелирует с интенсивностью полосы Ni_4 . Эти полосы отмечены на рис. 3.

Для установления возможного строения изомеров и наиболее интенсивных частот колебаний были проведены расчеты системы $(H_2O)Ni_4(CH_4)$ (рис. 2, приведены данные для триплетов). Как показано на рис. 2, структура (3) существенно выше по энергии, чем (1) и (2), и ее образование при матричных реакциях маловероятно, тем более что энергия седловой точки на координате перехода (3)–(1) всего на 1,2 ккал/моль выше, чем в минимуме (3) (при расчете этого переходного состояния критерии сходимости по смещениям не были достигнуты, полученные величины являются оценкой). Структура (1) ниже по энергии, чем (2) на 6,8 ккал/моль и является, соответственно, основным состоянием. Интересно, что для этих продуктов никелевый каркас приобретает трапециевидную форму, т.е. основное состояние кластера Ni_4 пирамидально, производные, образованные при реакциях с молекулами ХН, имеют ромбический никелевый каркас, а наиболее устойчивые изомеры соединений с двумя молекулами ХН и УН – трапециевидный.

Еще одной возможной молекулой состава $Ni_4(CH_4)(H_2O)$ является $H_2Ni_4(CH_3OH)$. На рис. 2 приведен результат оптимизации этой структуры (4). Видно, что ее энергия значительно выше.

Таким образом, при реакции Ni_4 с метаном и водой возможно образование изомера (1), а также изо-

мера (2), но с меньшей вероятностью (рис. 2). При этом полосы колебаний мостиковых атомов водорода должны немного изменяться по сравнению с полосами HNi_4CH_3 и HNi_4OH , что и наблюдается в спектрах этой системы. В табл. 3 приведены расчетные и найденные в спектрах частоты мостиковых атомов водорода для молекул HNi_4CH_3 , HNi_4OH и $\text{H}_2\text{Ni}_4\text{OHCH}_3$.

Интересно, что при реакциях с метаном и водой структура никелевого каркаса из пирамидальной переходит в плоскую, причем для этих систем не удалось найти даже высоких по энергии минимумов для пирамидальных изомеров. Кроме того, довольно неожиданной оказалась более высокая устойчивость у изомеров HNi_nR с мостиковым положением радикалов CH_3 и OH . Чтобы проверить эти тенденции мы провели расчетное изучение систем $\text{Ni}_n + \text{H}_2\text{O}_2$.

2.4. Системы $\text{Ni}_n + \text{H}_2\text{O}_2$

Как и следовало ожидать, глобальным минимумам для этих систем соответствуют структуры $\text{Ni}_n(\text{OH})_2$. На рис. 3 приведены основные характеристики найденных для этих систем экстремумов. Видно, что и для продуктов реакции Ni_n с пероксидом водорода характерно образование мостиковых структур с размещением гидроксильных групп на середине связей $\text{Ni}-\text{Ni}$, именно этим структурам соответствуют минимальные значения энергий.

Так же как и для продуктов реакции Ni_4 с водой и метаном, для системы $\text{Ni}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ наиболее стабильной получилась геометрия с ромбическим никелевым каркасом, хотя в этом случае найден относительно высоко лежащий минимум и для пирамидальной структуры (рис. 4).

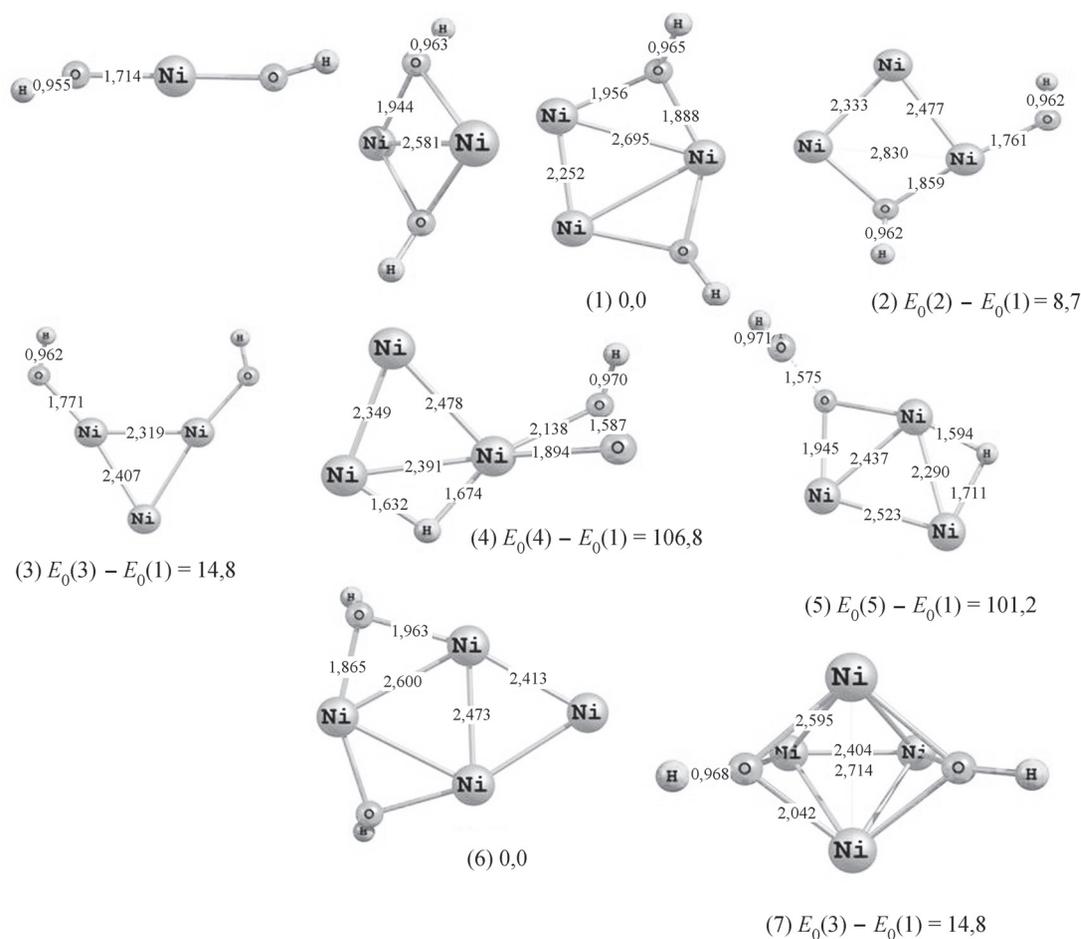


Рис. 4. Геометрия, энергии образования и относительные энергии изомеров продуктов реакции кластеров Ni_n ($n=1-4$) с пероксидом водорода: $E_0(\text{Ni} + \text{H}_2\text{O}_2) - E_0(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 125,2$; $E_0(^3\text{Ni}_2 + \text{H}_2\text{O}_2) - E_0(\text{OHNi}_2\text{OH}) = 136,2$; $E_0(^3\text{Ni}_3 + \text{H}_2\text{O}_2) - E_0(1) = 147,1$; $E_0(^3\text{Ni}_4 + \text{H}_2\text{O}_2) - E_0(6) = 168,5$

Таким образом, для взаимодействия кластеров никеля с молекулами HR и OHR характерно образование структур с мостиковым положением как атомов водорода, так и радикалов CH₃ и OH. Это хорошо согласуется с известной каталитической активностью поверхности никеля в радикальных

реакциях с участием атомов водорода и углеводородами. Характерно, что никелевый каркас основных состояний образующихся молекул в системах с Ni₄ имеет форму плоского ромба, в отличие от самого кластера Ni₄, для которого основной изомер пирамидален.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allouti F., Manceron L., Alikhani M.E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. **8**. P. 3715
2. Park M., Hauge R.H., Margrave J.L. // High Temp. Sci. 1988. **25**. P. 1
3. Давлятишин Д.И., Серебренников Л.В., Головкин А.В. // ЖФХ. 2009. **83**. № 12. С. 2289.
4. Серебренников Л.В., Головкин А.В., Давлятишин Д.И., Серебренникова А.Л. Бутлеровские сообщения. 2010. **21**. № 9. С. 1
5. Головкин А.В., Давлятишин Д.И., Серебренников Л.В. // ЖФХ. 2009. **83**. № 12. С. 2387
6. Серебренников Л.В., Давлятишин Д.И., Головкин А.В. // ЖФХ. 2009. **84**. № 12. С. 2276.
7. Gaussian 09, Revision A.02, Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R.N., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
8. Dolg M., Wedig U., Stoll H. // J. Chem. Phys. 1987. **86**. P. 866.
9. Martin J.M.L., Sundermann A. // J. Chem. Phys. 2001. **114**. P. 3408.
10. Bergner A., Dolg M., Kuechle W. et al. // Mol. Phys. 1993. **80**. P. 1431.
11. Liu B., Lusk M.T., Ely J.F. Molecular Simulation. 2009. **35**. N 10–11. P. 928.

Поступила в редакцию 26.06.13

INTERACTIONS BETWEEN Ni_N (N=1–4) CLUSTERS AND MOLECULES OF METHANE, WATER AND HYDROGEN PEROXIDE

L.V. Serebrennikov, A.V. Golovkin, D.I. Davlyatshin, A.L. Serebrennikova

(Division of Physical Chemistry)

Quantum chemical computes and studying IR-spectra of systems Ni₄ + CH₄, Ni₄ + H₂O и Ni₄ + H₂O₂ were performed. The results are discussed conjointly with analogous data for products of reactions with Ni_n (n = 1–3). It was showed that formation of complexes with either hydrogen atoms or CH₃– and OH– radicals in a bridged position is characteristic for the studying systems. It is essentially that the ground state of nickel frame formed in Ni₄ systems has the flat rhombus form which is different from the main isomer form of Ni₄ having pyramidal structure.

Key words: nickel, clusters, matrix isolation, spectra, quantum chemistry.

Сведения об авторах: Серебренников Леонид Владимирович – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, профессор, докт. хим. наук (lvs@phys.chem.msu.ru); Головкин Анатолий Владимирович – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ (gaw@phys.chem.msu.ru); Давлятишин Дмитрий Ильфритович – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (eus@phys.chem.msu.ru); Серебренникова Александра Леонидовна – мл. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ (multikss@gmail.com).