

На правах рукописи

Кочнев Валентин Константинович

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ
АЛЮМИНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2009 г.

Работа выполнена на кафедре физической химии Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Научные руководители: кандидат химических наук,
Клименко Нина Михайловна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Багатурьянц Александр Александрович

доктор химических наук,
Боженко Константин Викторович

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Защита состоится 22 декабря 2009 года в 14.00 в аудитории М-119
МИТХТ имени М. В. Ломоносова на заседании диссертационного совета Д 212.120.05
по химическим наукам при Московской государственной академии тонкой химической
технологии имени М. В. Ломоносова по адресу: Москва, пр. Вернадского, 86.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ имени М. В. Ломоносова

Автореферат разослан 20 ноября 2009 г.

Учёный секретарь
Диссертационного совета Д 212.120.05,
кандидат химических наук

Ю. А. Ефимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Одной из основных задач химии является направленный поиск новых соединений и материалов с заданными свойствами. В настоящее время одним из крупных направлений стало исследование частиц нано-размерного диапазона. Ожидается, что материалы на их основе будут обладать новыми интересными практическими свойствами и смогут использоваться в разных областях техники, от микроэлектроники до ракетных топлив и конструкционных материалов. Некоторые перспективные материалы важны для решения проблем водородной энергетики, а также, проблем химической активации связей С–Н и С–С и более рационального освоения и использования ресурсов природного газа. Рациональный характер поиска новых материалов и путей их получения возможен только при понимании механизмов химических процессов с участием наночастиц на молекулярном уровне. В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты допированных (L) и замещенных (X) алюминидных кластеров $LA_{12}X_n^{0,-}$ ($n = 0 - 12$), выполненные в рамках метода функционала плотности. Основное внимание уделено двум направлениям:

I. Систематические расчеты структуры, энергетической стабильности, распределения электронной и спиновой плотности у изомеров кластеров $LA_{12}X_n^{0,-}$. Исследования, относящиеся к этому направлению, могут представить интерес при поиске подходящих блоков для сборки наночастиц.

II. Исследования механизмов реакций диссоциативного присоединения молекул водорода и легких алканов к нейтральным кластерам LA_{12} и их анионам с различной структурой. Эти исследования могут быть полезны при поиске оптимальных накопителей водорода, а также, в выборе катализаторов активации связей С–Н и С–С в процессах окисления алканов.

Целью работы является подробное теоретическое исследование свойств ряда перспективных кластеров алюминия, реакций этих кластеров и выявление закономерностей, правил, тенденций, которые могут быть полезны для практических работ по получению наночастиц и изучению процессов с ними.

Конкретные задачи работы в рамках обозначенных направлений.

В рамках направления I предполагалось выполнить:

- 1) Квантовохимическое исследование изомерии ступенчато-замещенных хлоридов $Al_{13}Cl_n^-$ ($n=1 - 12$) и иодидов $Al_{13}I_n^-$ ($n=1 - 9$), Сопоставление различных изомеров. Сравнение полученных результатов с данными для гидридов.
- 2) Расчеты анионов начала серии $Al_{13}X_n^-$ ($n=1,2$) с более широким кругом заместителей ($X = H, F, Cl, Br, OH, NH_2, CH_3, C_6H_5$) с целью проверки и обобщения правила «транс-присоединения» и пилообразной зависимости от n энергии последовательного присоединения X для различных систем. Анализ зависимости структуры и стабильности кластеров $Al_{13}X_n^-$ от химической природы внешнесферных групп X .
- 3) Исследование изомерии нейтрального кластера $Al_{13}H$ в качестве модельного соединения и распространение полученных данных на нейтральные кластеры $Al_{13}X$ с различными лигандами ($X = Hal, OH, NH_2, CH_3, C_6H_5$), с целью получения информации о структуре и свойствах блоков в нейтральном состоянии.
- 4) Квантово-химическое исследование изомерии алюминидных кластеров с внешними структурами, допированных атомами переходных $3d$ -металлов (на примере $TiAl_{12}$).

В рамках направления II предполагалось выполнить:

- 1) Расчеты поверхностей потенциальной энергии, оценки энергий и барьеров элементарных реакций присоединения молекулы H_2 к алюминидным кластерам $Al_{13}, Al_{13}^-, Al_{13}H_2^-, Al_{13}H_4^-, VAl_{12}^-, CrAl_{12}, Al_{12}Si, Al_{12}Ge$ и $LiAl_{13}$. Локализация переходных состояний, анализ влияния внутрисферных и периферийных гетероатомов кластера, а также, противоионов, на процесс присоединения H_2 .
- 2) Расчеты поверхностей потенциальной энергии и оценки энергий и активационных барьеров h элементарных реакций присоединения молекулы H_2 к Ti-допированному *клозо*-алюминидному кластеру $Al@TiAl_{11}$ и его аниону $Al@TiAl_{11}^-$. Роль атома Ti, как «каталитического центра».
- 3) Исследование процессов миграции атомов H по поверхности алюминидных кластеров, влияние гетероатомов. Сопоставление активационных барьеров миграции с барьерами дегидрирования.
- 4) Расчеты поверхностей потенциальной энергии и оценки энергии и активационных барьеров h элементарных реакций диссоциативного присоединения молекул CH_4 и C_2H_6 к кластеру $Al_{12}Ti$.

Научная новизна.

Впервые проведены систематические расчёты кластеров $Al_{13}X_n^-$ с разнообразными лигандами X . Показано, что для всех изученных систем характерно наличие большого числа изомеров, в которых 13-й атом алюминия может находиться как внутри, так и

снаружи клетки Al_{12} . Выявлено несколько основных структурных форм изомеров, рассмотрено их взаимное положение на энергетической шкале. Найдено, что энергии присоединения атомов хлора при ступенчатом хлорировании «голового» Al_{13}^- зигзагообразно зависят от n – номера очередного лиганда: чётные связи везде в серии на ~ 1 эВ прочнее нечётных. Данная тенденция имеет весьма общий характер и прослеживается для кластеров с лигандами различной природы. Наиболее предпочтительными для центрированных диамагнитных анионов $Al_{13}Cl_{2n}^-$ ($n=0 - 6$) являются структуры с наибольшим числом линейных группировок $Cl-Al-Al_c-Al-Cl$, где Al_c – центральный атом. Для соответствующих парамагнитных анион-радикалов $Al_{13}Cl_{2n-1}^-$ ($n=1 - 6$) характерно распределение спиновой плотности по атомам каркаса с локализацией значительной части плотности ($\sim 0.64 e$) на атоме Al^* , противоположном к непарной связи $Al-Cl$, сформулировано правило транс-присоединения для очередного чётного лиганда с завершением новой группировки $Cl-Al-Al_c-Al-Cl$.

Впервые детально исследованы пути реакций присоединения молекулы H_2 к ряду алюминидных кластеров. Процесс протекает через несколько стадий. Первая стадия реакции диссоциативного присоединения молекулы H_2 (к ребру $Al-Al$) везде оказывается лимитирующей стадией гидрирования алюминидов $L@Al_{12}^{0,-}$. При наличии атома переходного металла на поверхности кластера в качестве первой стадии может происходить образование H_2 -ассоциата на этом атоме. Найдено, что присоединение молекулы H_2 к кластеру $Al@TiAl_{11}$, содержащему периферийный атом титана, протекает с малоощутимым барьером, а барьер отрыва H_2 от дигирида $Al@TiAl_{11}H_2$ снижается более чем вдвое по сравнению с реакциями дегидрирования алюминидов $L@Al_{12}^{0,-}$.

Впервые детально исследованы пути реакций присоединения молекул CH_4 и C_2H_6 к кластеру $Al_{12}Ti$. На первой стадии реакций $Al_{12}Ti + CH_4$ (C_2H_6), как и при присоединении молекулы H_2 , образуются адсорбционные комплексы $CH_4 \cdot Al_{12}Ti$ или $C_2H_6 \cdot Al_{12}Ti$. В переходном состоянии молекулы CH_4 и C_2H_6 координируются своей «активной» связью $C-H$ к наклонному ребру $Ti-Al$ кластера. Энергетика этих реакций и высоты барьеров сопоставимы с аналогичными характеристиками реакций гидрирования и дегидрирования $Al_{12}Ti$.

Практическая значимость. Сформулированные закономерности, такие как, правило транс-присоединения и распределение спиновой плотности в радикалах будут полезными, можно надеяться, при прогнозировании структуры и свойств ещё неизученных

алюминидных блоков и поиске путей их направленного синтеза. Также они могут быть полезны при изучении процессов эрозии алюминия.

На основании расчетов сделан вывод, что элементарные реакции гидрирования и дегидрирования у Ti-допированных алюминидных кластеров должны протекать значительно быстрее и в более «мягких» условиях, чем у гомоядерных алюминидов, или их аналогов, допированных атомами непреходных элементов. Этот вывод имеет практическое значение для исследования гидридных материалов при создании накопителей водорода.

На основании расчётов сделан вывод, что присоединение лёгких алканов к Ti-допированным алюминидным кластерам может конкурировать с присоединением водорода. Это обстоятельство необходимо учитывать при решении проблем водородной энергетики, но также можно использовать для улучшения показателей процессов с участием природного газа.

Апробация работы и публикации. Результаты работы представлены на Международной конференции «Наукоёмкие химические технологии-2008», Волгоград, 9-11 сентября 2008; на XXIV Международная Чугаевской конференции по координационной химии и Молодёжной конференции-школе "Физико-химические методы в химии координационных соединений", Санкт-Петербург, 15-19 июня, 2009; на XI Международной Конференции "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", ICHMS'2009, Ялта, Крым, Украина, 25-31 Августа, 2009.

Основные результаты работы опубликованы в четырёх статьях (в журнале из перечня ВАК) и трёх тезисах докладов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы (88 наименований). Работа изложена на 122 страницах печатного текста и содержит 28 рисунков, 15 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (*Введение*) сформулированы цель и задачи работы, обоснованы актуальность и значимость поставленных задач.

В главе 2 (*Обзор литературы*) рассмотрены работы, посвящённые экспериментальным и квантовохимическим исследованиям алюминидных кластеров с каркасом LA_{12} . Прежде всего, подробно рассмотрены основные известные сведения по изомерии и стабильности кластеров. Получение рассматриваемых кластеров обычно связано либо с методиками лазерного испарения металлов, либо с кластеризацией в растворе. В первом случае образуются «голые» металлические кластеры в газовой фазе, для которых далее возможно получить фотоэлектронные спектры и проводить масс-спектрометрические исследования. Во втором случае, как правило, образуются защищённые от «слипания» плотным лигандным окружением кластеры в растворе $LA_{12}X_n$, которые иногда удаётся выделить в кристаллическом виде и подвергнуть структурным исследованиям. Проблема сборки наночастиц и наноматериалов из подходящих стабильных кластеров тесно связана с проблемой «слипания» блоков с образованием новых частиц, которое обычно носит трудно контролируемый характер и приводит к образованию более крупных ассоциатов, а не к построению нанокристалла. Для предотвращения «слипания» необходимо, чтобы связи внутри структурного блока были прочнее связей, образующихся при сближении блоков, т. е. блоки должны быть как можно стабильнее, а взаимодействия между ними не слишком сильными (например, на уровне сил Ван-Дер-Ваальса между икосаэдрами C_{60} в фуллеридах, в которых блоки сохраняют исходную геометрию). Применительно к соединениям алюминия, этого можно попытаться достичь, используя в качестве допанта различные гетероатомы, способные упрочнять связи внутри *клозо*-кластера $L@Al_n$, и увеличивать его энергетическую стабильность. Некоторые результаты по исследованию ассоциатов кластеров в рамках такого подхода к построению наночастиц, представлены в литературном обзоре и говорят о принципиальной возможности этого подхода.

Во второй части литературного обзора рассмотрены известные результаты для элементарных реакций гидрирования кластеров рассматриваемого типа в газовой фазе, а также, некоторых других реакций. Методики исследования обычно основывались на квантово-химических расчётах и изучении фотоэлектронных спектров газовой фазы, содержащей реагирующие кластеры. В одной из работ сделан важный вывод о том, что взаимодействие атомов водорода с рассматриваемыми кластерами имеет природу, полностью аналогичную их взаимодействию с поверхностью алюминия [1]. Этот вывод позволяет считать, что кластеры алюминия можно использовать в качестве удобной теоретической модели для изучения поверхностных свойств металла. В частности отмечено, что с кластера на адсорбированный водород осуществляется перенос электронной плотности, которая экранирует заряд протона и в результате связанные атомы водорода оказываются практически нейтральными. В ряде работ показано, что

существенное влияние на процессы с участием водорода оказывает модификация материалов переходными металлами. Среди прочих особое положение занимает Ti. При этом оказывается, что кластеризация титана (образование связей Ti-Ti) приводит к утрате способности сорбировать водород [2]. В связи с этим, чтобы сохранить реакционную способность титана и не бороться с естественным процессом кластеризации, а возможно даже сделать его полезным, представляется перспективным другой путь – рассмотрение кластеров лёгких металлов, таких как алюминий и магний, в которые титан входит в качестве допанта.

В главе 3 (*Методическая часть*) дано краткое описание положений, лежащих в основе наиболее важных квантово-химических методов. Рассмотрены метод Хартри-Фока и метод функционала электронной плотности, приведена информация о функционалах, а также, о базисах, используемых в расчётах. Приведены результаты, полученные с различными функционалами, применительно к соединениям алюминия и соединениям некоторых переходных металлов, для которых доступны экспериментальные данные [3]. На основании сравнения результатов осуществлён выбор расчётного метода B3LYP/6-31G* для оптимизации геометрических параметров и расчета частот нормальных колебаний, с последующим уточнением энергий стационарных точек с более гибким базисом 6-311+G*, используемым в настоящей работе.

В главе 4 (*Результаты и их обсуждение*) подробно изложены выполненные исследования и анализ результатов.

Ступенчато-хлорированные анионы $Al_{13}Cl_n^-$ ($n=0 - 12$)

Для серии ступенчато-хлорированных анионов $Al_{13}Cl_n^-$ ($n=0 - 12$) проведен расчёт различных изомеров с целью оценки стабильности кластеров с центрированным каркасом и изучению их электронного строения. Кластеры с чётным числом атомов хлора являются диамагнитными анионами, с нечётным числом – парамагнитными анион-радикалами. Для большинства хлоридных анионов $Al_{13}Cl_n^-$ первой половины серии $Al_{13}Cl_n^-$ имеется совокупность близких по энергии изомеров. При этом анионам с разным числом периферийных заместителей n соответствуют оптимальные структуры с разной формой каркаса, в которых 13-й атом алюминия может находиться как внутри, так и снаружи икосаэдра Al_{12} . Основные структурные мотивы изомеров – икосаэдрический (**i**), шатровый (**m** от слова *maquette* (шатер)) и шапочный. Внутренние изомеры могут быть шатровыми и икосаэдрическими (условно, "чистый" икосаэдр возможен только при $n = 0$ и 12), внешние - шапочными, когда 13-й атом Al находится снаружи икосаэдра и связан с

атомами Al треугольной грани кластера Al₁₂ тремя мостиковыми связями Al-X-Al. Для кластерной сборки наночастиц наибольший интерес среди исследуемых соединений Al₁₃Cl_n⁻ представляют главным образом системы с икосаэдрическим центрированным каркасом, рассмотренные особенно подробно.

Таблица 1. Рассчитанные ВПИ, E_{ВСТ} и энергии последовательного присоединения атомов хлора D_n(Cl) у низших внутренних изомеров анионов Al₁₃Cl_n⁻ в сравнении с соответствующими величинами D_n(H) и ВПИ у низших внутренних изомеров гидридов Al₁₃H_n⁻ [6]^a.

Анион, структура, симметрия	Хлориды Al ₁₃ Cl _n ⁻					Гидриды Al ₁₃ H _n ⁻	
	ВПИ, эВ	E _{ВСТ} , ЭВ	D _n (Cl), эВ	Z(Al*) ^б , e	ρ(Al*) ^б , e	D _n (H), эВ	ВПИ, эВ
i-0 , Al ₁₃ ⁻ , I _h	3.57	1.48	-	-	-	-	-
i-1 , Al ₁₃ X ⁻ , C _{5v}	3.49	-	3.37	-0.09	0.64	2.14	3.13
i-2 , Al ₁₃ X ₂ ⁻ , D _{5d}	3.66	1.87	4.23	-	-	3.12	4.03
i-3 , Al ₁₃ X ₃ ⁻ , C _S	3.71	-	3.33	-0.08	0.60	2.11	3.20
i-4 , Al ₁₃ X ₄ ⁻ , D _{2h}	3.89	1.91	4.20	-	-	3.10	3.68
i-5 , Al ₁₃ X ₅ ⁻ , C _S	4.08	-	3.21	-0.10	0.56	2.06	3.24
i-6a , Al ₁₃ X ₆ ⁻ , D _{3d}	4.26	1.51	4.25	-	-	3.07	3.83
i-7 , Al ₁₃ X ₇ ⁻ , C _S	4.10	-	3.10	-0.07	0.53	2.01	3.29
i-8 , Al ₁₃ X ₈ ⁻ , C _{2h}	4.58	1.47	3.93	-	-	3.07	4.20

^a Расчёты в приближении B3LYP/6-311 + G**/ B3LYP/6-31G* + ЭНК(B3LYP/6-31G*), где ЭНК- энергии нулевых колебаний. ВПИ определен, как разность полных энергий аниона и нейтрального аналога при геометрии, оптимизированной для аниона. E_{ВСТ} - энергия низшего вертикального синглет-триплетного перехода у диамагнитных анионов Al₁₃Cl_n⁻ с четными n. D_n(Cl) и D_n(H) – энергии реакций Al₁₃Cl_{n-1}⁻ + Cl → Al₁₃Cl_n⁻ и Al₁₃H_{n-1}⁻ + H → Al₁₃H_n⁻, соответственно, рассчитанные в приближении B3LYP/6-311 + G**/ B3LYP/6-31G* + ЭНК(B3LYP/6-31G*).

^б Z(Al*) и ρ(Al*) - эффективный заряд и спиновая плотность на «голом» атоме Al*, противоположащем связи Al_X-Cl у радикалов с нечетными n (в рамках анализа заселённости по Малликену с базисом 6-31G*).

Согласно расчетам (табл.1), у парамагнитных анион-радикалов хлоридов Al₁₃Cl_n⁻ с центрированной икосаэдрической структурой и нечетными n (также как у аналогичных анион-радикалов гидридов Al₁₃H_n⁻), неспаренный электрон в основном (на ~50-60%) локализован на «голом» атоме Al*, который расположен напротив непарной связи Al-Cl. Как уже отмечалось, этот атом Al* с высокой спиновой плотностью (свободной валентностью) является местом предпочтительного присоединения следующего (четного) заместителя Cl с образованием наиболее стабильной симметричной линейной (или квазилинейной) группировки Cl-Al_{Cl}-Al_c-Al_{Cl}-Cl, где Al_{Cl} – хлорированные каркасные атомы металла. В результате у диамагнитных анионов наиболее стабильными оказываются те изомеры, которые содержат наибольшее число симметричных линейных группировок Cl-Al_{Cl}-Al_c-Al_{Cl}-Cl. Остальные структуры существенно менее выгодны и обычно содержат мнимые колебательные частоты. Правило транс-присоединения четных

лигандов к анион-радикалам для центрированных изомеров у хлоридов $Al_{13}Cl_n^-$ выполняется столь же хорошо, как и у гидридов $Al_{13}H_n^-$ (табл. 1). Энергии присоединения атомов хлора при ступенчатом хлорировании «голового» Al_{13}^- зигзагообразно зависят от n – номера очередного лиганда: чётные связи везде в серии на ~ 1 эВ прочнее нечётных. Для проверки полученных тенденций, обобщения данных и исследования влияния природы координируемой группы, также проведены расчёты кластеров с центрированным ядром $[Al_{13}]$ и различными лигандами $X=H, F, Cl, Br, OH, NH_2, CH_3, C_6H_5$. Показано, что природа лигандов практически не влияет на установленные тенденции.

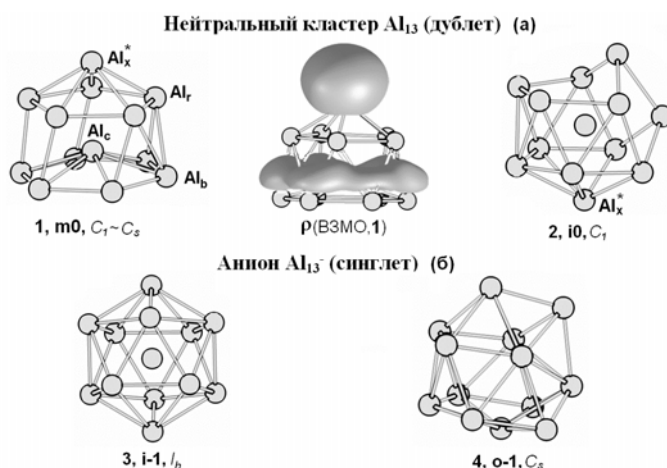


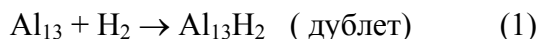
Рис.1. Основные изомеры кластеров Al_{13} и Al_{13}^- .

Реакции кластеров LAl_{12}

К началу наших исследований реакций гидрирования алюминидных кластеров с каркасом Al_{13} нам были известны лишь две работы [4, 5], в которых рассматривались такие реакции. В первой с помощью **МФП**-расчётов оценен барьер присоединения атома Н и молекулы H_2 к нейтральному кластеру Al_{13} с фиксированной икосаэдрической структурой и сделан вывод, что в этом случае атом Н присоединяется без барьера, а барьер на пути присоединения молекулы H_2 с образованием икосаэдрической *цис*-структуры $Al_{13}H_2$ составляет всего $\sim 14,2$ ккал/моль. На наш взгляд, выводы [4] требуют известной осторожности, поскольку использованные в этой работе структуры с правильным икосаэдрическим каркасом имеют несколько мнимых колебательных частот и не отвечают какому либо локальному минимуму ППЭ ни у голого нейтрального кластера Al_{13} , ни у его дигирида $Al_{13}H_2$. Нами найдено, что у Al_{13} основными являются квазивыврожденные «шатровый» (**m0**) и искажённо-икосаэдрический (**i0**) изомеры, причем последний имеет четыре практически разорванных наружных связи в отличие от аниона Al_{13}^- с основной

икосаэдрической(**i-1**) структурой (рис. 1). Отметим, что наш расчет нейтрального кластера $Al_{13}H$, а также замещенных кластеров $Al_{13}X$ с $X = F, Cl, Br$ показал, что основному состоянию кластеров $Al_{13}X$ отвечает «шатровая» структура с атомом X , связанным с атомом Al_x в вершине шатра. При этом структурные параметры кластера практически (с точностью 0.02 \AA) не зависят от природы заместителя X .

Для соответствующих реакций гидрирования с помощью градиентных методов нами произведён поиск энергетически оптимальных путей на ППЭ.



Типичная схема элементарного акта гидрирования (1) алюминидного кластера представлена на рис. 2 (рис. 1 и 2 имеют общую нумерацию структур). Молекула H_2 , приближаясь к «активному» ребру Al_x-Al_r вдоль IRC-траектории, остается в общей плоскости с этим ребром. Активационный барьер реакции гидрирования Al_{13} со структурой (**1**, **m0**) оценивается в ~ 20 ккал/моль, а барьер на пути обратной реакции дегидрирования $Al_{13}H_2$ (**6**) – почти вдвое выше (около 39 ккал/моль). Любопытно отметить, что активационный барьер гидрирования близок по величине к энергии растяжения изолированной молекулы H_2 , которая при увеличении расстояния $R(HH)$ от $0,74 \text{ \AA}$ до $1,03 \text{ \AA}$ тоже составляет $\sim 20,2$ ккал/моль. Поскольку каркас Al_{13} в ходе реакции (1) деформируется слабо, можно полагать, что в данном случае преобладающий вклад в величину барьера обусловлен именно затратами энергии на растяжение молекулы водорода.

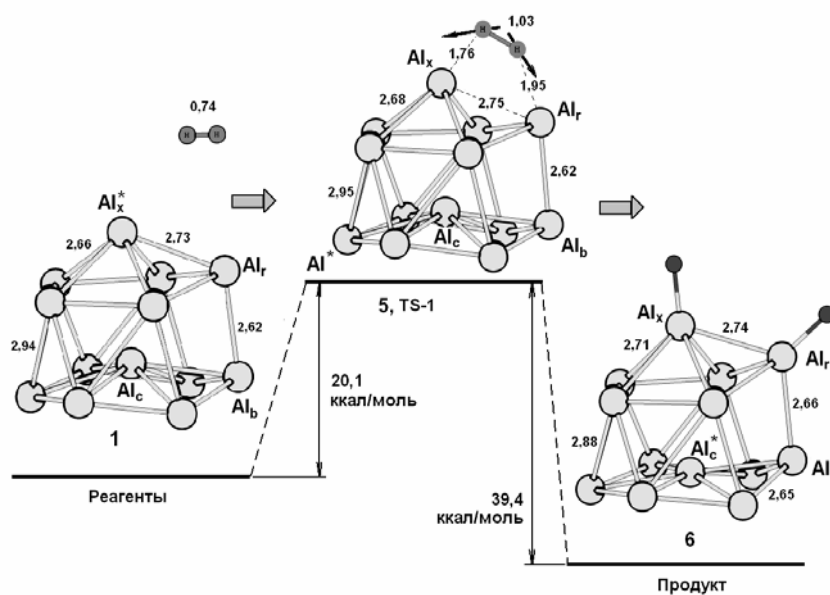


Рис. 2. Схема реакции гидрирования $Al_{13} + H_2 \rightarrow Al_{13}H_2$.

Таблица 2. Полные и относительные энергии изомеров и переходных состояний реакций гидрирования (2) – (4)^a.

Изомер/переходное состояние	$E_{\text{полн}}$, <i>ат. ед.</i>	ЭНК, <i>ккал/моль</i>	$E_{\text{отн}}$, <i>ккал/моль</i>	Мнимая частота, <i>см⁻¹</i>
$\text{Al}_{13}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_{13}\text{H}_2^-$ (2a)				
Al_{13}^- (3, I_h) + H_2	-3153.27693	16.2	0.0	-
$\text{Al}_{13}\text{H}_2^-$, TS , C_I	-3153.22273	15.8	33.6	1444 <i>i</i>
$\text{Al}_{13}\text{H}_2^-$, $\sim C_s$	-3153.28924	17.8	-6.1	-
$\text{Al}_{13}\text{H}_2^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_{13}\text{H}_4^-$ (2б)				
$\text{Al}_{13}\text{H}_2^-$ (D_{3d}) + H_2	-3154.48260	24.3	0.0	-
$\text{Al}_{13}\text{H}_4^-$, TS , C_I	-3154.42659	23.9	34.8	1504 <i>i</i>
$\text{Al}_{13}\text{H}_4^-$, C_I	-3154.47910	25.1	3.0	-
$\text{Al}_{13}\text{H}_4^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_{13}\text{H}_6^-$ (2в)				
$\text{Al}_{13}\text{H}_4^-$ (C_I) + H_2	-3155.65458	31.4	0.0	-
$\text{Al}_{13}\text{H}_6^-$, TS , C_I	-3155.64401	31.7	6.9	1211 <i>i</i>
$\text{Al}_{13}\text{H}_6^-$, D_{3h}	-3155.71408	34.0	-34.8	-
$\text{Si@Al}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si@Al}_{12}\text{H}_2$ (3a)				
$\text{Si@Al}_{12} + \text{H}_2$	-3200.25854	16.4	0.0	-
$\text{Si@Al}_{12}\text{H}_2$, TS , C_I	-3200.20097	16.3	36.0	1528 <i>i</i>
$\text{Si@Al}_{12}\text{H}_2$, C_I	-3200.25631	17.9	2.9	-
$\text{Ge@Al}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge@Al}_{12}\text{H}_2$ (3б)				
$\text{Ge@Al}_{12} + \text{H}_2$	-4987.762144	17.4	0.0	-
$\text{Ge@Al}_{12}\text{H}_2$, TS , C_I	-4987.704098	17.0	36.1	1630 <i>i</i>
$\text{Ge@Al}_{12}\text{H}_2$, C_I	-4987.760656	18.4	1.9	-
$\text{LiAl}_{13} + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiAl}_{13}\text{H}_2$ (4)				
LiAl_{13} (C_{3v}) + H_2	-3160.74325	17.2	0.0	-
$\text{LiAl}_{13}\text{H}_2$, TS , C_I	-3160.69520	17.3	30.3	1425 <i>i</i>
$\text{LiAl}_{13}\text{H}_2$, C_s	-3160.75159	18.6	-3.8	-

Реакции присоединения H_2 (2 – 4) рассмотрены также для аниона Al_{13}^- , аниона Al_{13}^- с противокатионом Li^+ , и серии кластеров с разными гетероатомами (табл. 2). Согласно расчетам, присоединение молекулы водорода к допированным кластерам протекает аналогично присоединению H_2 к аниону Al_{13}^- в реакции (2a), и замена центрального атома Al на Si и Ge сравнительно мало меняет форму ППЭ вдоль IRC-координаты и сравнительно слабо сказывается на геометрии ПС и на высоте барьеров.

Поляризующее влияние катиона проявляется в некотором понижении барьера по сравнению барьером реакции (2a), которое не превышает нескольких ккал/моль для Li^+ и других щелочных катионов. Этот результат свидетельствует, что внешнесферные однозарядные катионы, достаточно удаленные от активного центра переходного состояния, обычно оказывают весьма скромное влияние на величину активационного барьера гидрирования алюминиевых кластеров. Вместе с тем этот эффект уменьшения

барьера заметно усиливается с увеличением заряда катиона и достигает, например, 10 – 15 и более ккал/моль для двухзарядных ионов типа Mg^{2+} .

Рассмотрены также процессы перегруппировки первичных продуктов присоединения в более предпочтительные, с миграцией протонов. Миграция протекает через переходные состояния, в которых мигрирующий протон локализован над ребром Al–Al. При этом барьеры миграции обычно составляют 5–10 ккал/моль, в зависимости от типа кластера и наличия гетероатомов, влияющих на жёсткость каркаса. Во всех случаях барьеры миграции ниже барьеров отрыва молекулы H_2 . Первая стадия (присоединение H_2 к ребру Al–Al) везде оказывается критической стадией гидрирования алюминидов. Ее барьер в несколько раз превышает барьеры миграции присоединенных атомов водорода вокруг металлического каркаса над его ребрами.

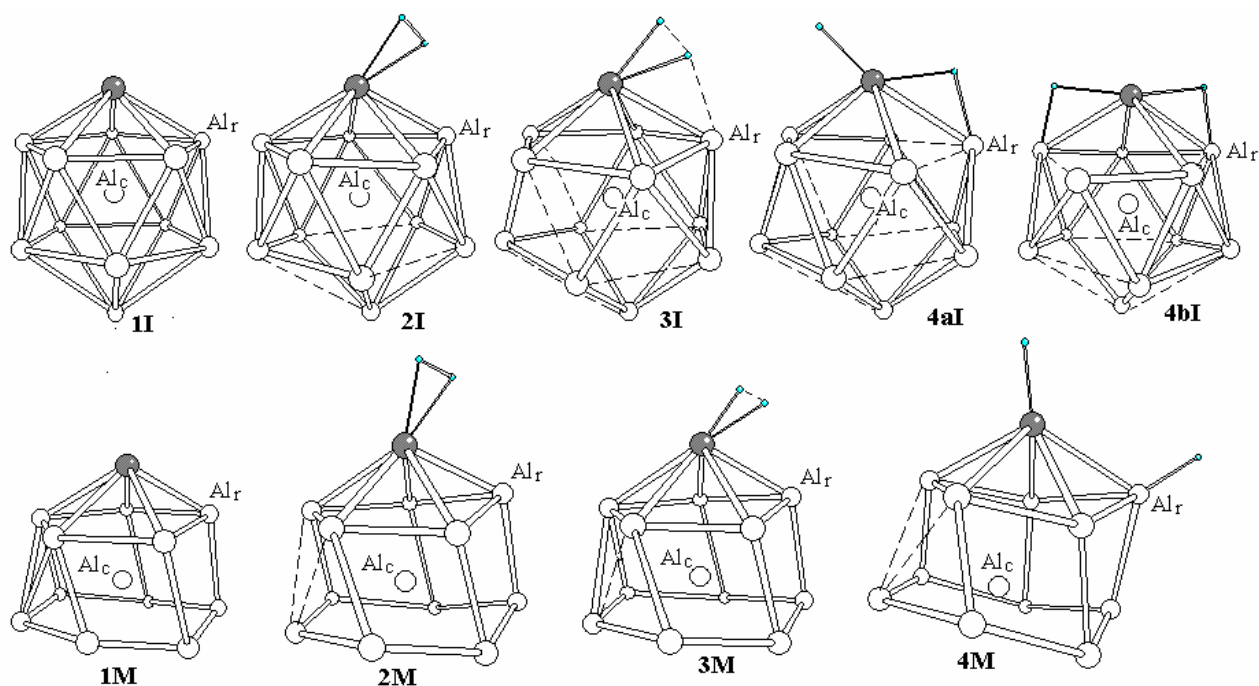


Рисунок 3. Оптимизированные структуры, отвечающие особым точкам ППЭ реакций H_2 с икосаэдрическим (1I – 4bI) и “шатровым” (1M – 4M) металлическим кластером $Al@TiAl_{11}$.

В следующем разделе главы 4 изложены результаты наших ВЗLYP-расчетов ППЭ, энергий и активационных барьеров на пути элементарных реакций гидрирования Ti-допированного алюминидного *клязо*-кластера $TiAl_{12}$ и его аниона $TiAl_{12}^-$ в низко-спиновых и высоко-спиновых состояниях. По данным наших расчетов у нейтрального

кластера Al@TiAl_{11} и аниона Al@TiAl_{11}^- имеются две близлежащие внешние структуры – искаженно-икосаэдрическая (I) с атомом Ti на поверхности клетки (симметрия C_{5v}) и шатровая (M) с атомом Ti в вершине шатра (симметрия $\sim C_s$). Все состояния с разной мультиплетностью шатрового и икосаэдрического изомеров нейтрального кластера и его аниона лежат в интервале энергий ~ 15 ккал/моль.

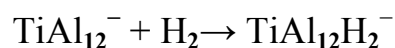
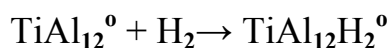
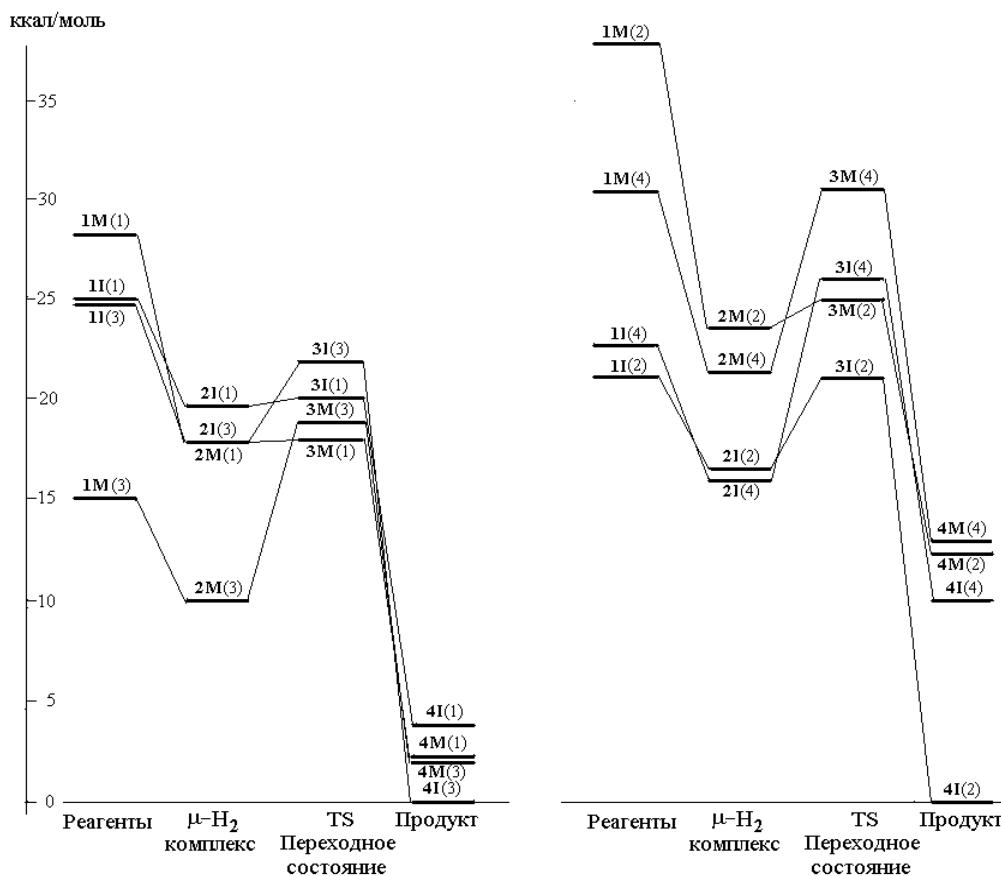


Рисунок 4. Энергетические диаграммы реакций (5) – (6). В круглых скобках после названия структуры указана мультиплетность.

Цель расчетов – проследить зависимость энергий E и барьеров $h_{\text{гидр}}$ реакций (5) и (6) от структуры, внешнего заряда и мультиплетности кластера Al@TiAl_{11} и сравнить результаты с аналогичными результатами для реакций гидрирования кластеров, не содержащих гетероатомов переходных элементов. Оптимизированные структуры особых точек ППЭ вдоль внутренних координат реакций представлены на рис.3. Энергетические диаграммы профилей поверхностей потенциальной энергии вдоль оптимальных путей присоединения молекулы H_2 представлены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что ППЭ реакций, рассчитанные с помощью процедуры IRC, имеют аналогичные особые точки и аналогичный профиль вдоль внутренней координаты реакции. Каждую из этих реакции можно разбить на две стадии. На первой стадии имеет место безбарьерная хемосорбция молекулы H_2 с образованием $\text{Ti}(\mu\text{-H}_2)$ -комплекса (интермедиата со структурой **2I** или **2M**, в отличие от рассмотренных в предыдущем разделе реакций H_2 с $\text{Al}_{13}^{0\cdot-}$ и $\text{L@Al}_{12}^{0\cdot-}$) при атоме Ti с расстоянием $R(\text{Ti-H}_2) \sim 1.9 - 2.0 \text{ \AA}$. В этом $\mu\text{-H}_2$ -комплексе связь H-H в координированной молекуле водорода существенно ослабляется и удлиняется на $\sim 0.1 \text{ \AA}$, а частота валентного колебания $\nu_{\text{вал}}(\text{HH})$ уменьшается на $\sim 700 - 1500$ и более см^{-1} по сравнению с соответствующими характеристиками изолированной молекулы H_2 . Выигрыш энергии при образовании $\text{Ti}(\mu\text{-H}_2)$ -комплекса, отсчитанной от энергии бесконечно удаленных реагентов $\text{Al@TiAl}_{11} + \text{H}_2$ (энергия хемосорбции), варьирует в интервале $\sim 5 - 15$ ккал/моль в зависимости от структуры, заряда и мультиплетности кластера Al@TiAl_{11} . На второй стадии координированная связь H-H разрывается и $(\mu\text{-H}_2)$ -комплекс трансформируется в дигидрид (продукт) $\text{Al@TiAl}_{11}\text{H}_2$, в котором один атом H связан с атомом Ti , а второй либо связан с соседним атомом Al_r атакованного ребра, либо занимает мостиковую позицию над атакованным ребром Ti-Al_r , либо оба атома H оказываются мостиковыми и координированы к двум разным ребрам Ti-Al_r . Второй этап связан с преодолением сравнительно невысокого барьера $h_{\text{гидр}}$ (структура **3I** или **3M**), который, отсчитанный от $(\mu\text{-H}_2)$ -комплекса **2**, варьирует в пределах от $1 - 2$ до $8 - 10$ ккал/моль и оказывается существенно (почти в $2 - 3$ раза) меньше аналогичного барьера у реакций с участием «голых» алюминидов или алюминидов, допированных атомами непереходных элементов. В переходных состояниях **3I** или **3M** расстояние $R(\text{HH})$ удлиняется до $\sim 0.9 - 1.1 \text{ \AA}$, а мнимая частота колебания, соответствующего полному разрыву связи H-H , варьирует от $\sim 600i$ до $\sim 1100i$. Барьер обратной реакции отрыва молекулы H_2 от дигирида ($h_{\text{дегидр}}$), отсчитанный от продукта **4**, существенно выше, но не выходит за пределы $16 - 22$ ккал/моль. При качественном подобии с алюминидами без гетероатомов переходных элементов, отличия ППЭ у реакций (5) и (6) носят

количественный характер. Наиболее отчетливо эти отличия проявляются в величинах энергии хемосорбции молекулы H_2 , теплового эффекта реакции гидрирования, высоты активационного барьера, структурных параметров $(\mu-H_2)$ -комплекса и переходного состояния, а также, в величинах длинноволновых сдвигов частоты валентного колебания $\nu_{\text{вал}}(NH)$ и протонных химических сдвигов ЯМР в $(\mu-H_2)$ -комплексе, которые существенно зависят как от структуры кластера и природы допанта, так и от внешнего заряда системы и ее мультиплетности. Существенным отличием является также то, что если у $Al_{13}H_2$ и $Al_{13}H_2^-$, а также у их изоэлектронных аналогов, допированных атомами непереходных s, p -элементов, величины $h_{\text{мигр}}(H)$ барьеров миграции значительно меньше барьеров $h_{\text{гидр}}$ присоединения молекулы H_2 и первая (хемосорбционная) стадия является лимитирующей, то у Ti-допированных кластеров рассчитанные барьеры $h_{\text{мигр}}(H_{Ti})$ и $h_{\text{мигр}}(H_{Al})$ сопоставимы по величине с $h_{\text{гидр}}$ и, в принципе, могут даже немного превышать последние. В случае, если удастся подобрать допанты с еще более низкими барьерами $h_{\text{гидр}}$, лимитирующей стадией может стать миграция атомов H.

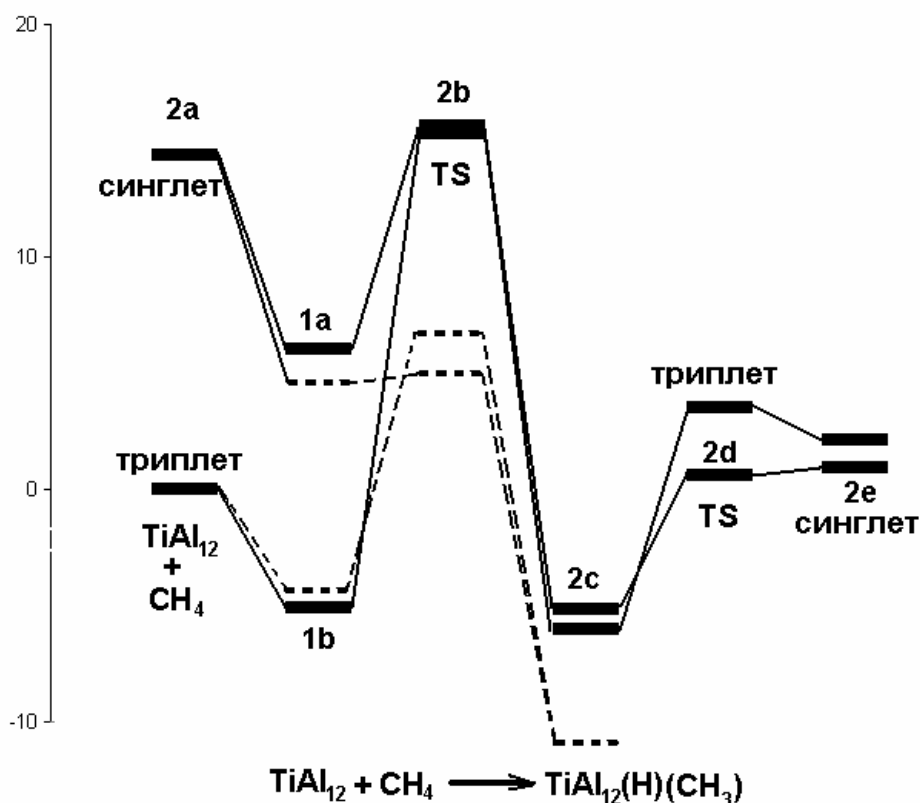


Рисунок 5. Энергетические диаграммы реакций с метаном. Пунктирными линиями изображены диаграммы для аналогичной реакции с H_2 .

На рисунке 5 представлены энергетические диаграммы для реакций диссоциативного присоединения метана к рассматриваемым кластерам. Оптимизация системы $\text{Al}_{12}\text{Ti}(\mathbf{1M})+\text{CH}_4$ со стартовой геометрией, в которой реагенты достаточно сильно разделены (на 3 \AA и более), приводит к неглубоким локальным минимумам, отвечающим адсорбционному комплексу $\text{Al}_{12}\text{Ti}\cdot\text{CH}_4$, в котором молекула CH_4 координирована к атому Ti тридентатно (**1a**) в синглетном и бидентатно (**1b**) в триплетном состояниях. Энергетическая разница у этих координаций мала, так что молекула CH_4 в координационной сфере атома Ti может квази-свободно вращаться по тому же механизму, что и анион BH_4^- в тетрагидроборатных комплексах металлов. Рассчитанный (на B3LYP-уровне) выигрыш энергии при образовании комплекса $\text{Al}_{12}\text{Ti}\cdot\text{CH}_4$ (**1a** и **1b**) из бесконечно удаленных реагентов при сохранении мультиплетности электронного состояния оценивается ~ 8.4 ккал/моль для синглета и ~ 5.1 ккал/моль для триплета. У аналогичного синглетного комплекса Al_{12}Ti с водородом H_2 этот выигрыш составляет ~ 4.2 ккал/моль. Поляризация и активация координированных связей C–H проявляются в их ослаблении и удлинении расстояний $R(\text{CH})$ на $\sim 0.01 \text{ \AA}$, в длинноволновом сдвиге частоты симметричного валентного колебания $\nu_s(\text{CH})$ на ~ 130 (в синглете) и ~ 90 (в триплете) cm^{-1} по сравнению с величинами $R(\text{CH})$ и $\nu_s(\text{CH})$ у свободной молекулы CH_4 . Кроме того, частота асимметричного валентного колебания $\nu_{as}(\text{CH})$, трижды вырожденная у свободной CH_4 , расщепляется в комплексе $\text{Al}_{12}\text{Ti}\cdot\text{CH}_4$ (**1b**) на три полосы в интервале $90 - 100 \text{ cm}^{-1}$. Эти сдвиги и расщепления могут быть измерены методами колебательной спектроскопии. Структурные изменения в металлическом кластере и перенос электронной плотности между CH_4 и кластером малы.

Можно провести известную аналогию между метановыми комплексами, обсуждаемыми в настоящей работе, и водородными $\mu\text{-H}_2$ -комплексами, рассмотренными выше. Механизм их образования подобен: пустые d^0 -АО металла акцептируют электронную плотность со связывающей ВЗМО метана (или H_2), а d^2 -электронная пара металла взаимодействует с разрыхляющей НВМО метана (или H_2). Количественные отличия проявляются в том, что энергия адсорбции у CH_4 на несколько ккал/мол больше, чем у H_2 , что позволяет предположить энергетическую предпочтительность адсорбции метана из смеси метан-водород. Из-за полидентатной координации метана удлинение каждой из нескольких координированных связей и длинноволновые сдвиги частот валентных колебаний у $\text{Al}_{12}\text{Ti}\cdot\text{CH}_4$ выражены менее отчетливо, нежели у $\text{Al}_{12}\text{Ti}\cdot\text{H}_2$.

В переходном состоянии **2b** (TS) молекула метана координируется подобно молекуле H_2 . Одна из ее связей C–H* располагается над атакованным ребром Ti–Al_T и лежит с ним практически в одной плоскости. При переходе из адсорбционного комплекса

1b в **2b** (TS) «активная» связь C–H* удлинится почти на полангстрема, молекула CH₄ практически разрывается на фрагменты CH₃ и H так, что метильная группа оказывается связанной с атомом Ti, а атом H – с соседним атомом Al_r. Согласно расчетам, переходное состояние **2b** (TS) имеет одну мнимую частоту, равную 1125i и 1178i у синглетного и триплетного терма соответственно, ее вектор смещений атомов направлен в сторону полного разрыва связи C–H* с образованием «первичного» (получающегося с помощью процедуры *irc=forward*) продукта со связями Ti–CH₃ и Al_r–H. Обратная процедура *irc=reverse* возвращает систему в адсорбционный комплекс **1a** или **1b**, тридентатный у синглета и бидентантный у триплета. Отметим, что наши поиски альтернативного, «инвертированного» переходного состояния, в котором атом H смещен к Ti, а метильная группа – к соседнему Al_r, не увенчались успехом. Оптимизация со стартовой структурой, в которой атом водорода располагался к атому Ti ближе, чем атом C метильной группы, вновь привела к структуре **2b** (TS).

Помимо разрыва связи C–H* в переходном состоянии **2b** (TS) имеет место деформация металлического кластера с весьма ощутимым (на ~0.13 Å) укорочением атакованного ребра Ti–Al_r и смежного с ним наклонного ребра Al_r–Al_b между крышей и основанием шатра Al₁₂Ti. Барьер $h_{\text{дп}}$ (диссоциативного присоединения), отсчитанный от адсорбционных комплексов **1a** и **1b**, оценивается ~9.6 ккал/моль в синглетном и ~20.4 ккал/моль в триплетном состояниях. Энергия образования первичного продукта **2c** составляет ~19.6 ккал/моль в синглете и втрое меньше (~6 ккал/моль) в триплете. Согласно расчетам, триплетный терм на участке между **2a** и **2b** лежит ниже синглетного, а на участке между **2b** и **2c** оба терма близки по энергии (рис. 5). В то же время барьер у синглета почти вдвое меньше, чем у триплета, и можно полагать, что диссоциативная адсорбция CH₄ на Al₁₂Ti в синглетном состоянии будет протекать в существенно более мягких условиях, нежели в триплетном. Локальный минимум ППЭ, получающийся с помощью процедуры *irc=forward* и отвечающий первичному продукту, имеет структуру **2c** с ковалентными связями Ti–CH₃ и Al_r–H. Металлический остов в нем сильно деформирован: по сравнению с **2a** атакованное ребро Ti–Al_r удлинится до ~3.06 Å и практически разрывается, а наклонные ребра Al_r–Al_b, связывающие атом Al_r с парой соседних атомов основания шатра, тоже растягиваются до ~2.9 Å.

Барьер, отсчитанный от первичного продукта **2c**, оценивается ~20 ккал/моль как в синглете, так и в триплете, так что протекание обратной реакции «регенерации» CH₃ и H в CH₄ существенно затруднено.

Согласно данным анализа заселенностей, в **2b** (TS) фрагменты CH₃ и H акцептируют электронную плотность с металлического кластера. При этом “активные” атомы Ti и Al_r, эффективные заряды которых меняются весьма слабо, выполняют функцию “электронных проводников” между активированной молекулой CH₄ и остальной частью металлического каркаса.

Миграция атома H вокруг остова Al₁₂Ti, в том числе от Ti к Al_r и далее вдоль наклонного ребра Al_r-Al_b подробно рассматривалась в [7]. Здесь мы вкратце рассмотрим участок ППЭ, отвечающий аналогичной миграции метильной группы. Из рис. 5 видно, что на пути ее смещения (вдоль *irc*-координаты) от Ti к ближайшему соседнему свободному атому Al_r имеется второе переходное состояние **2d** (TS), в котором CH₃ группа занимает асимметричное мостиковое положение над активным ребром Ti-Al_r с коротким расстоянием $R(\text{CTi}) = \sim 2.1 \text{ \AA}$ и более длинным $R(\text{CAI}_r) = \sim 2.75 \text{ \AA}$. Само активное ребро Ti-Al_r в **2d** (TS) укорачивается до $\sim 2.55 \text{ \AA}$ по сравнению с величиной $\sim 2.77 \text{ \AA}$ в первичном продукте **2c**. Переходному состоянию **2d** (TS) отвечает одна мнимая частота 53i (синглет) и 152i (триплет), вектор которой соответствует колебаниям CH₃-группы между Ti и Al_r. Миграционные барьеры $h_{\text{мигр}}(\text{CH}_3)$, отвечающие **2d** (TS) и отсчитанные от **2c**, составляют ~ 6.2 ккал/моль в синглетном и ~ 9.5 ккал/моль в триплетном состояниях и весьма близки к соответствующим значениям (~ 6.0 и ~ 10.0 ккал/моль) миграционных барьеров $h_{\text{мигр}}(\text{H})$ атомов H у дигидридных систем Al₁₂Ti(H)₂ [86]. Иными словами, миграционные барьеры у атома H и метильной группы близки (совпадают в пределах расчетной погрешности). Продолжение процедуры *irc=forward* приводит ко второму мелкому локальному минимуму с мостиковой структурой **2e**, в которой метильная группа находится примерно посередине над наклонным ребром Al_r-Al_b.

После присоединения первой молекулы метана и перегруппировки первичного продукта с «освобождением» атома Ti в принципе появляется возможность присоединения второй молекулы CH₄ к Al₁₂Ti(CH₃)(H) (**2e**) через найденную нами последовательность стадий, представленных на рис. 5. Аналогичное рассмотрение проведено. На качественном уровне вторая молекула CH₄ присоединяется совершенно аналогично, а на количественном уровне присоединение второй молекулы происходит с несколько более низкими барьерами, но также и с меньшим общим понижением энергии.

Также рассмотрено присоединение молекулы C₂H₆. Эта реакция может идти по двум каналам, через внедрение в связи C-H или C-C, с образованием этильного или диметильного продуктов Al₁₂Ti(C₂H₅)(H) и Al₁₂Ti(CH₃)₂ соответственно. Прохождение по первому каналу полностью аналогично реакции с метаном. Прохождение по второму с

активацией и разрывом связи C–C маловероятно в обоих спиновых состояниях, или, если и возможно в принципе, то лишь при весьма высоких температурах, из-за высокого барьера $\sim 28 - 30$ ккал/моль.

Выводы

1. В рамках метода функционала плотности (B3LYP) с базисом 6-31G* выполнены расчеты геометрической и электронной структуры, энергетической стабильности и колебательных спектров алюминидных кластеров типа $Al_{13}X_n^-$ с внешними заместителями $X=H, Cl$ и I . Найдено, что для всех изученных систем характерно наличие большого числа изомеров, в которых 13-й атом алюминия может находиться как внутри, так и снаружи икосаэдра Al_{13} . Для серии ступенчато-хлорированных кластеров $Al_{13}Cl_n^-$ ($n=1-12$) изомеры с внутренними структурами предпочтительны только в начале серии ($n=1-3$), после чего превалируют «внешние» структуры.

2. Энергии последовательного присоединения атомов хлора к «голому» кластеру Al_{13}^- зигзагообразно зависят от n – номера очередного присоединяемого лиганда: чётные связи везде на ~ 1 эВ прочнее нечётных. Найдено, что данная тенденция имеет весьма общий характер и прослеживается для «внутренних» кластеров с различными заместителями X .

3. У центрированных диамагнитных анионов $Al_{13}Cl_{2n}^-$ ($n=1-6$) наиболее предпочтительны структуры с наибольшим числом линейных (или квази-линейных) группировок $Cl-Al-Al_c-Al-Cl$, где Al_c – центральный атом. Для «внутренних» парамагнитных анион-радикалов $Al_{13}Cl_{2n-1}^-$ ($n=1-6$) сформулировано правило транс-присоединения очередного чётного лиганда с завершением новой группировки $Cl-Al-Al_c-Al-Cl$, как следствие локализации значительной части плотности ($\sim 0.64 e$) на атоме Al^* , противоположном к непарной связи $Al-Cl$. Это правило также имеет общий характер и проявляется для систем с различными заместителями X .

4. Выполнены B3LYP-расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) вдоль минимального энергетического пути и исследован механизм элементарной реакции присоединения молекулы H_2 к икосаэдрическому кластеру Al_{13}^- , его допированным производным $L@Al_{12}$ и к нейтральному кластеру $LiAl_{13}$. Показано, что при гидрировании всех этих систем критической является стадия диссоциативного присоединения H_2 к ребру $Al-Al$ икосаэдра. Ее активационный барьер h значителен ($\sim 20 - 25$ ккал/моль) и в несколько раз превышает барьеры миграции атомов H вокруг металлического каркаса. Внешнесферный катион Li^+ понижает, а эндоэдральные допанты Si и Ge повышают

барьер h в пределах нескольких ккал/моль. Барьеры реакций дегидрирования лежат в интервале 32 – 39 ккал/моль.

Согласно расчетам, барьер h резко уменьшается и гидрирование может протекать в значительно более мягких условиях, если алюминидные кластеры допированы титаном. Изолированный кластер Al@TiAl_{11} имеет два близких по энергии изомера, искаженно-икосаэдрический и «шатровый», с периферическим атомом Ti. Синглет и триплет у нейтрального кластера и дублет и квартет у его аниона лежат в интервале ~ 15 ккал/моль. На первой стадии присоединения H_2 к кластеру $\text{Al@TiAl}_{11}^{0,-}$ образуется $\mu\text{-H}_2$ -комплекс при атоме Ti (интермедиат) с выигрышем энергии от $\sim 4 - 6$ ккал/моль и расстоянием $R(\text{Ti-H}_2) \sim 1.9 - 2.0 \text{ \AA}$. Барьер реакции h , отсчитанный от $\mu\text{-H}_2$ -комплекса, варьирует от нескольких ккал/моль до 10 ккал/моль в зависимости от структуры, заряда и мультиплетности кластера Al@TiAl_{11} , и может быть сопоставимым с барьерами миграции атомов H вокруг металлического каркаса. Энергии гидрирования лежат интервале 15 – 23 ккал/моль, а барьер обратной реакции (отрыва H_2 от дигидрида $\text{Al@TiAl}_{11}\text{H}_2$) снижается до ~ 15 ккал/моль.

5. Выполнены аналогичные B3LYP-расчеты реакций диссоциативной адсорбции метана и этана на активном центре кластеров $\text{Al@TiAl}_{11}^{0,-}$ в состояниях с разной мультиплетностью и структурой. Показано, что на первой стадии образуется адсорбционный комплекс $\text{CH}_4\cdot\text{Al}_{12}\text{Ti}$ с расстоянием $R(\text{TiC}) \sim 2.4 \text{ \AA}$. В переходном состоянии молекула CH_4 координируется своей «активной» связью C–H к наклонному ребру Ti–Al кластера, при этом активная связь C–H резко удлиняется и ослабляется. Высота барьера h , отсчитанная от CH_4 -комплекса, составляет ~ 9 у синглета и ~ 19 ккал/моль у триплета. Барьеры миграции CH_3 -группы вокруг металлического кластера оцениваются $\sim 8 - 10$ ккал/моль.

У реакции $\text{Al}_{12}\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_6$ образуются два типа адсорбционных комплексов, в которых этан координируется либо метильной группой, либо связью C–C. Эта реакция может идти по двум каналам через внедрение в связь C–H или C–C с образованием этильного или диметильного продуктов $\text{Al}_{12}\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H})$ и $\text{Al}_{12}\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ соответственно. Согласно расчетам, второй канал затруднен более высоким барьером, и его реализация возможна лишь при достаточно высоких температурах. Напротив, внедрение в связь C–H у этана слегка более предпочтительно, чем у метана.

Список цитируемой литературы

1. H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun, et al. // Phys. Rev. B, Vol. 65, 045406 (2001).
2. A. K. Kandalam, B. Kiran, and P. Jena. // J. Phys. Chem. C 112, 6181-6185 (2008).
3. Kevin E. Riley, Kenneth M. Merz, Jr. // J. Phys. Chem. A. 2007, 111, 6044-6053.
4. Yarovsky I., Goldberg A. // Molecular Simulation, 2005. V. 31. P. 475.
5. Чаркин О. П., Клименко Н. М., Чаркин Д. О. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51, С. 323.
6. Кочнев В. К., Чаркин О. П., Клименко Н. М. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. С. 1357.
7. Кочнев В. К., Чаркин О. П., Клименко Н. М. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, №8. С. 1345–1354.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Кочнев В. К., Чаркин О. П., Клименко Н. М. Теоретическое исследование ступенчато-хлорированных алюминидных кластеров $Al_{13}Cl_n^-$ ($n = 1-9$) // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. С. 1357-1367.
2. Чаркин О. П., Кочнев В. К., Клименко Н. М. Теоретическое исследование алюминидных кластеров $Al_{13}X$, $Al_{13}X^-$ и $Al_{13}X_2$ ($X = H, Hal, OH, NH_2, CH_3$ и C_6H_5) // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51, С. 2043-2055.
3. Кочнев В. К., Чаркин О. П., Клименко Н. М. Теоретическое исследование активационных барьеров элементарных реакций гидрирования допированных алюминидных кластеров с допантами Al, Si и Ge. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, С. 1175-1187.
4. Кочнев В. К., Чаркин О. П., Клименко Н. М. Теоретическое исследование энергий и активационных барьеров элементарных реакций гидрирования Ti-допированных кллозо-алюминидного кластера $Al@TiAl_{11}$ и его аниона $Al@TiAl_{11}^-$ // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, №8. С. 1345–1354.
5. Кочнев В. К., Чаркин О. П., Клименко Н. М. Теоретическое исследование модельных элементарных реакций диссоциативного присоединения легких углеводородов к Ti-допированному алюминидному кластеру $Al_{12}Ti$. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. №1. (в печати).
6. В. К. Кочнев: Теоретическое исследование механизмов ступенчатого гидрирования и хлорирования кластеров $Al_{13}X_n^-$, $X = H, Cl$ ($n = 1-12$) // Научно-технические химические технологии-2008, Волгоград, 9-11 сентября, 2008, стр. 53.
7. В. К. Кочнев: Теоретическое исследование энергий и активационных барьеров элементарных реакций гидрирования Ti-допированных кллозо-алюминидного кластера

Al@TiAl₁₁ и его аниона *Al@TiAl₁₁⁻* // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и Молодёжная конференция-школа "Физико-химические методы в химии координационных соединений", Санкт-Петербург, 15-19 июня, 2009, стр. 450.

8. Кочнев В.К. и др. // XI Международная Конференция "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", ICHMS'2009, Ялта - Крым - Украина, 25-31 Августа, 2009, стр.159.

Благодарности

Автор выражает благодарность Н. М. Клименко (МИТХТ им. М. В. Ломоносова) и О. П. Чаркину (ИПХФ РАН, г. Черноголовка) за выбор тематики исследований и активное научное руководство на разных этапах работы.