ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2015, том 462, № 1, с. 55–57

ХИМИЯ

УДК 546-02,54022

СТРУКТУРА ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ $Au_{12}M$

© 2015 г. В. Г. Яржемский, член-корреспондент РАН А. Д. Изотов, М. А. Казарян, Ю. А. Дьяков

Поступило 23.12.2014 г.

DOI: 10.7868/S0869565215130137

Металлические кластеры M_N обладают повышенной стабильностью при определенных значениях чисел N, часто называемых магическими. В частности, кластеры щелочных металлов обнаруживают стабильность при $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58...$, что связывают с заполненными оболочками $1s(2)$, $1p(6)$, $1d(10)$, $2s(2)$, $1f(14)$ в потенциале сферической потенциальной ямы [1]. В случае кластеров переходных элементов магические числа $N = 7, 13, 15$ объясняют образованием симметричных центрированных структур бипирамиды, икосаэдра и структуры кубической симметрии, в которой атомы находятся на осях 3-го и 4-го порядков [2]. Наночастицы золота образуют устойчивые клеточные структуры, если число валентных электронов в них дается формулой $N = 2k^2$, $k = 3–6$ [3]. Нанокластеры Au_{32}, Au_{42} и Au_{72} имеют икосаэдрическую симметрию, причем Au_{42}, для которого не выполняется критерий $N = 2k^2$, имеет существенно меньшую энергетическую щель между верхним занятым и нижним вакантным уровнями [3]. Малые наночастицы Au_N ($N < 14$) обладают плоской или почти плоской структурой [4, 5]. В настоящее время находят применение небольшие объемные кластеры золота, окруженные функциональными лигандами [6, 7]. Для определения закономерностей формирования таких кластеров необходимо исследование структуры и электронного строения простых и модифицированных кластеров золота, что и является целью настоящей работы.

В случае икосаэдрической симметрии 18-электронная валентная оболочка дает заполненную оболочку атома $s^2p^6d^{10}$, которая не расщепляется икосаэдрическим полем и соответствует конфигурации $a_g^2t_{1u}^6h_g^{10}$ кластера. В кубическом кластере 18-электронная заполненная оболочка имеет симметрию $a_{1g}^2t_{1u}^6e_g^4t_{2g}^6$. Икосаэдрическая структура 18-электронного кластера $Au_{12}W$ была предсказана в работе [8] и были обнаружены $Au_{12}W$ и $Au_{12}Mo$ [9]. 18-электронные анионные кластеры $Au_{12}V^-$, $Au_{12}Nb^-$, $Au_{12}Ta^-$ также имеют икосаэдрическую структуру [10], что расширяет правило 18 электронов на однозарядные ионы. В то же время для эндоэдрального атома с валентной *np*-оболочкой было установлено, что икосаэдрическая конфигурация достигается при 20 валентных электронах, что было подтверждено расчетом $Au_{12}Sn^{4-}$ [11].

Целью настоящей работы является исследование возможностей образования 13 атомных кластеров, состоящих из 12 атомов золота и одного атома 4*d*- или 5*d*-металла. Такие кластеры, химические свойства которых аналогичны свойствам кластеров Au_N ($N < 14$), а структура более компактна, могут найти применение в тех же областях, что и другие кластеры золота.

МЕТОД РАСЧЕТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчеты кластеров проводили с использованием базиса Lanl2dz и приближения B3lyp. При достижении минимума энергии проверяли стабильность кластера, и здесь приведены данные только для стабильных кластеров. Рассчитывали как нейтральные кластеры $Au_{12}M$, так и 18-электронные анионные и катионные кластеры (M = Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Hf, Ta, W, Re, Os).

Все нейтральные кластеры, в которых центральным атомом являлись рассмотренные 5*d*-элементы, оказались стабильными. Среди аналогичных кластеров 4*d*-элементов с числом электронов, отличным от 18, стабильными оказались только $Au_{12}Nb$ и $Au_{12}Ru$. Эти кластеры имеют симметрию D_{4h}, а структура соответствует форме искаженного кубооктаэдра. На рис. 1 на примере $Au_{12}Hf$ показана структура таких класте-

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук, Москва
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской Академии наук, Москва
E-mail: vgyaz@igic.ras.ru
Институт атомных и молекулярных исследований, Тайбей, Тайвань

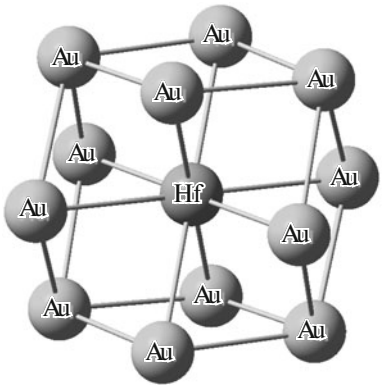

Рис. 1. Кластер $Au_{12}Hf$ симметрии D_{4h} (искаженный кубооктаэдр).

Аналогичную структуру имеют и кластеры $Au_{12}Nb$, $Au_{12}Ru$, $Au_{12}Hf$, $Au_{12}Ta$, $Au_{12}Re$, $Au_{12}Os$.

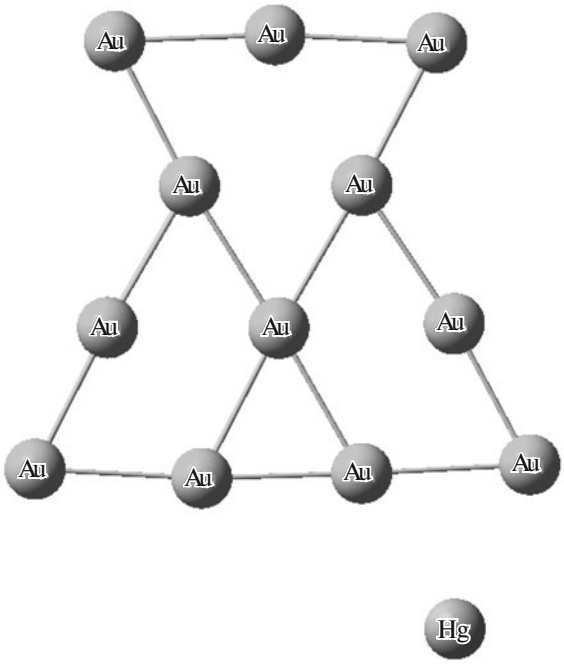

Рис. 2. Плоский кластер $Au_{12}Hg$.

ров. Во всех этих структурах восемь связей, направленные к верхней и нижней плоскостям, – более короткие, а четыре связи Au–M в экваториальной плоскости – более длинные. Расстояния между экваториальными и находящимися на верхней и нижней плоскостях атомами золота немного меньше, чем расстояния в верхней и нижних плоскостях. Расстояния между атомами экваториальной плоскости превышают 4 Å, что соответствует отсутствию химической связи. Теоретические длины связей таких кубооктаэдрических кластеров приведены в табл. 1. В расчетах не удалось получить стабильные эндоэдральные кластеры $Au_{12}M$ (M = Zr, Tc, Hg). В случае Hg стабильной оказалась только плоская структура, получающаяся присоединением Hg к стабильному плоскому кластеру Au_{12} (рис. 2).

Большинство из рассмотренных 18-электронных ионных кластеров и нейтральный кластер $Au_{12}W$ имеют симметрию I_h (рис. 3). Исключение составляет кубооктаэдрический (O_h) кластер $Au_{12}Tc^+$ (рис. 4). По-видимому, это отличие связано с длинами связей: в икосаэдре расстояние между центром и оболочкой меньше расстояний между атомами в оболочке, а в кубооктаэдре эти расстояния совпадают. Длины связей для 18-электронных кластеров приведены в табл. 2. В обоих случаях (симметрии I_h и O_h) все 12 атомов оболочки занимают эквивалентные положения. Поэтому можно говорить о распространении правила 18 электронов образования симметричных кластеров на весь рассматриваемый ряд, включающий двухзарядные кластеры. Переход от менее симметричных нейтральных кластеров с числом электронов, меньшим 18, к симметричным ион-

Таблица 1. Длины связей (в ангстремах) в кластерах симметрии D_{4h} с числом электронов, отличным от 18

Кластер	R(M–Au)	R(Au–Au)
$Au_{12}Nb$	2.87, 2.92	2.84, 2.97
$Au_{12}Ru$	2.74, 3.19	2.87, 2.98
$Au_{12}Hf$	2.87, 2.97	2.82, 3.00
$Au_{12}Ta$	2.85, 2.92	2.84, 2.95
$Au_{12}Re$	2.78, 3.06	2.86, 2.92
$Au_{12}Os$	2.73, 3.21	2.86, 2.98

Таблица 2. Длины связей (в ангстремах) и симметрия 18-электронных кластеров

Кластер	Симметрия	R(M–Au)	R(Au–Au)
$Au_{12}Zr^{2-}$	I_h	2.87	3.01
$Au_{12}Nb^-$	I_h	2.83	2.98
$Au_{12}Mo$	I_h	2.82	2.96
$Au_{12}Tc^+$	O_h	2.86	2.86
$Au_{12}Ru^{2+}$	I_h	2.83	2.97
$Au_{12}Hf^{2-}$	I_h	2.86	3.00
$Au_{12}Ta^-$	I_h	2.82	2.97
$Au_{12}W$	I_h	2.81	2.96
$Au_{12}Re^+$	I_h	2.81	2.95
$Au_{12}Os^{2+}$	I_h	2.82	2.96

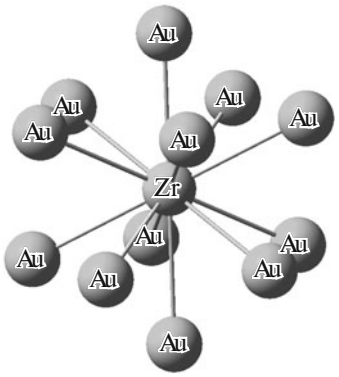

Рис. 3. Кластер $Au_{12}Zr^{2-}$ симметрии I_h.

Такую же структуру имеют и кластеры $Au_{12}Nb^{-}$, $Au_{12}Mo$, $Au_{12}Ru^{2+}$, $Au_{12}Hf^{2-}$, $Au_{12}Ta^{-}$, $Au_{12}W$, $Au_{12}Re^{+}$, $Au_{12}Os^{2+}$.

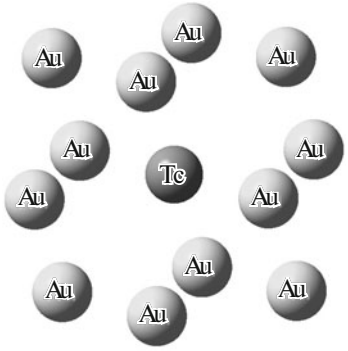

Рис. 4. Кластер $Au_{12}Tc^{+}$ симметрии O_h (кубооктаэдр).

ным кластерам с числом электронов, равным 18, сопровождается существенным (примерно в 2 раза) увеличением энергетической щели между верхним занятым и нижним возбужденным уровнями (табл. 3), что соответствует стабилизации кластера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Расчеты, проведенные для нейтральных и ионных кластеров $A_{12}M$ (M = 4*d*-, 5*d*-элемент), показали, что установленное ранее для нейтральных и однозарядных кластеров правило 18 электронов может быть расширено на аналогичные двухзарядные кластеры. При этом в зависимости от соотношения между оптимальными длинами связей Au–M и Au–Au симметрия может быть икосаэдрической или кубической. Для всех рассмотренных 5*d*-элементов (Hf, Ta, Re, Os) существуют две стабильные формы кластеров $Au_{12}M$ – нейтральная (искаженный кубооктаэдр) и ионная 18-электронная (икосаэдр или кубооктаэдр), причем 18-электронная во всех случаях имеет бóльшую энергетическую щель между верней занятой и нижней возбужденной орбиталями. Наличие двух стабильных форм, различающихся зарядами, делает интерметаллические кластеры, а также наночастицы золота и 5*d*-элементов перспективными, в частности для транспорта функциональных лигандов.

Таблица 3. Энергетическая щель между верхней занятой и нижней возбужденной орбиталями (в эВ)

18-электронные кластеры	Кластеры с числом электронов, отличным от 18
$Au_{12}Hf^{2-}$ 2.40	$Au_{12}Hf$ 1.52
$Au_{12}Ta^{-}$ 2.39	$Au_{12}Ta$ 0.81
$Au_{12}W$ 2.90*	$Au_{12}W^{+}$ 1.29
$Au_{12}Re^{+}$ 2.79	$Au_{12}Re$ 1.54
$Au_{12}Os^{2+}$ 2.85	$Au_{12}Os$ 1.47

* В работе [8] было получено значение 3.0 эВ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14–02–92019 ННС-а/MOST 103–2923-M-001–04-MY3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knight W.D., Cleminder K., de Heer W.A., Saunders W.A., Chou M.J., Coha M.L.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2162.
2. *Sakuta M., Wanabe K., Samiyama K., Suzuki K.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 10. P. 235–238.
3. *Karttunen A.J., Linnolahti M., Pakkanen T.A., Pyykko P.* // Chem. Communs. 2008. P. 465–467.
4. *Яржемский В.Г., Норов Ю.В., Мурашов С.В., Баттоккио К., Фратодди И., Вендити И., Польцонетти Дж.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 9. С. 1034–1040.
5. *Yarzhemsky V.G., Battocchio C.* // Rus. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 14. P. 2147–2159.
6. *Das A., Li T., Nobusada K., Zheng C., Rosi N.L., Jin R.* Total Structure and Optical Properties of a Phospine/Thiolate-Protected Au_{24} Nanocluster // J. Amer. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 18264–18267.
7. *Schwerdtfeger P.* Gold Goes Nano – From Small Clusters to Low-Dimensional Assemblies // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 1892–1895.
8. *Pyykko P., Runeberg N.* Icosahedral WAu_{12}: A predicted Closed Shell Species, Stabilized by Aurophilic Attraction and Relativity and Accord with the 18-Electron Rule // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 2174–2176.
9. *Li X., Kiran B., Li J., Zhai H.J., Wang L.S.* Experimental Observation and Confirmation of Icosahedral $W@Au_{12}$ and $Mo@Au_{12}$ Molecules // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 4786–4789.
10. *Zhai H.J., Li J., Wang L.S.* Icosahedral Gold Cage Clusters $M@Au_{12}^{-}$ (M = V, Nb and Ta) // Chem. Phys. 2004. V. 121. № 17. P. 8369–8374.
11. *Muñoz-Castro A.* Golden Endohedral Main-Group Clusters, $[E@Au_{12}]^{q-}$: Theoretical Insights // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. № 19. P. 3363–3366.