

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРОВ ДОПИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ L_2Al_{42} С ДОПАНТАМИ L ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВНУТРИ И НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО КАРКАСА

© 2019 г. О. П. Чаркин¹, *, Н. М. Клименко²

¹Институт проблем химической физики РАН, Россия, 142432 Черноголовка Московской обл., пр-т Академика Семенова, 1

²Московский государственный технологический университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119571 Москва, пр-т Вернадского, 86

*e-mail: charkin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.06.2018 г.

После доработки 05.07.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

В рамках метода функционала плотности выполнены расчеты структуры и стабильности внутренних и внешних изомеров у семейства наноразмерных кластеров L_2Al_{42} с атомами допантов переходных элементов L внутри и на поверхности алюминиевого каркаса. Установлено, что для всех кластеров с $L = Sc-Cu$ предпочтительны изомеры с допантами во внутренних (закрытых) позициях в ядре кластера. Переход допантов на поверхностные позиции и превращение их в открытые каталитические центры требуют затрат энергии $\sim 15-25$ ккал/моль. Впервые предсказана высокая стабильность и возможность существования высокоспиновых кластеров типа L_5Al_{39} с пятью допантами, расположенными в предпочтительных аксиальных и экваториальных внутренних позициях. Результаты могут быть полезными для теоретического прогнозирования и моделирования более крупных молекулярных алюминиевых сплавов с более высоким содержанием допантов L.

Ключевые слова: наноразмерные алюминиевые кластеры, допанты переходных металлов, внутренние и внешние изомеры, мультиплетность, магнетизм

DOI: 10.1134/S0044457X19030061

В последние годы была опубликована серия работ, посвященных квантово-химическим расчетам электронной и геометрической структуры, стабильности, спектроскопических и других молекулярных характеристик алюминиевых кластеров, допированных атомами других элементов [1–8]. Авторы изучали зависимость структуры и свойств нейтральных и заряженных систем от размеров и формы алюминиевых кластеров [1], исследовали каталитические свойства микросплавов переходных $3d$ -металлов в поверхностной области алюминиевого каркаса [2], моделировали механизмы реакций взаимодействия анионов борзамещенных алюминидов с молекулярным кислородом [3], активации молекулярного азота с использованием Si- и P-допированных кластеров алюминия [4] и других процессов. В ряде работ рассчитаны поверхности потенциальной энергии и исследованы механизмы диссоциативного присоединения молекулярного водорода к алюминиевым кластерам, допированным атомом магния, $3d$ - и $4d$ -переходных металлов. Аналогичные расчеты были выполнены для реакций присоеди-

нения молекулы H_2 к Mg-допированному кластеру $MgAl_{12}$ [6]. Структурные особенности алюминиевых сплавов с переходными металлами изучены в [7]. В [8] бинарные кластеры LA_{12} исследованы методами масс-спектрометрии и фотоэлектронной спектроскопии с интерпретацией результатов в рамках концепции “суператомов”.

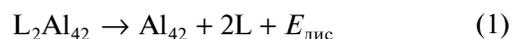
Как правило, подобные расчеты выполняли с помощью методов теории функционала плотности (ТФП/DFT) и они посвящены небольшим кластерам типа LA_{12} с одним допантом L и икосаэдрической структурой каркаса, в которой все атомы занимают поверхностные позиции, за исключением одного – в центре икосаэдра. Недавно (см. работу [9] и библиографию в ней) DFT-подход был распространен на более сложные алюминиевые кластеры C_2Al_{42} , C_6Al_{38} , $C_{12}Al_{32}$, Si_6Al_{38} , N_6Al_{38} и P_6Al_{38} с пятиатомным внутренним ядром и несколькими допантами. В этих работах прослеживаются тенденции изменения структуры и относительной стабильности внутренних и внешних изомеров (с допантами в составе внутреннего ядра и на поверхности кластера соответ-

ственно) при изменении допантов L в ряду углерод–кремний–азот–фосфор. Этот вопрос связан с общей проблемой влияния примесей и легирующих добавок на структуру и свойства наноразмерных частиц. Важно также понять, в каких случаях предпочтительным сохраняется рассеянное распределение допантов по всему объему кластера в виде разделенных атомов (ионов) и в каких при увеличении числа допантов может появиться возможность микрокластеризации допантов с образованием их ковалентно-связанных двухатомных или более сложных частиц типа $[L_m]$. Этот вопрос связан с проблемой поиска пограничных областей в стехиометрическом соотношении допанта и основного металла, ниже которых атомы (ионы) допантов рассеиваются стохастически и выше которых становится существенной кластеризация допанта вплоть до сегрегации компонентов.

В нашей предыдущей работе [10] выполнены DFT-расчеты изомеров допированных кластеров L_2Al_{42} , полученных из алюминиевого кластера Al_{44} при замещении двух его атомов Al атомами легких непериодических *sp*-элементов, Cu, Zn и H в различных позициях на поверхности и внутри алюминиевого каркаса. Нас интересовало, как меняется структура и относительная энергетическая стабильность внутренних и внешних изомеров при изменении допанта L вдоль второго и третьего непериодических периодов и при переходе от *2s2p*-элементов к их *3s3p*-аналогам. Расчеты [10] свидетельствовали, что для большинства допантов *sp*-элементов и атома H предпочтительны позиции допантов либо на поверхности, либо в подповерхностном (промежуточном) пространстве, в котором допант L связан с атомами алюминия, расположенными как на поверхности, так и во внутреннем ядре каркаса. С другой стороны, для легких элементов второго периода ($L = Be$ и B) и элементов конца *3d*-периода ($L = Cu$ и Zn) самыми выгодными и более предпочтительными являются внутренние позиции допантов. Результаты сравнивали с данными предыдущих DFT-расчетов изомеров кластеров LAl_{12} с теми же допантами L [11]. Рассмотрено влияние размера алюминиевого каркаса на относительную энергетическую стабильность поверхностных и внутренних позиций допантов.

В настоящем сообщении, являющемся продолжением [10], DFT-расчеты распространены на родственные кластеры L_2Al_{42} с допантами элементов первого и второго переходных периодов ($L = Sc-Ni, Zr, Mo$ и Pd), расположенными в позициях внутри и на поверхности каркаса. Основное внимание фокусируется на энергетических характеристиках внутренних и внешних изомеров и тенденциях их поведения при изменении допантов вдоль переходных периодов. Вопрос об

относительной стабильности внутренних и внешних изомеров важен при рассмотрении каталитической активности допантов *d*- и *f*-переходных металлов, где максимальная активность соответствует открытым поверхностным позициям, в то время как во внутренних позициях допант преимущественно закрыт атомами алюминия и не активен. Представляло также интерес оценить стабильность изомеров к распаду с отщеплением двух атомов допанта



и возможность существования структур, в которых атомы допанта ассоциированы в виде двухатомной молекулы L_2 или иона L_2^- .

Экспериментальные исследования подобных проблем на уровне наноразмерных частиц сталкиваются с трудностями, и значительную помощь здесь могут оказать модельные квантово-химические подходы и расчеты, которые в некоторых случаях оказываются единственным источником полезной информации. Из-за приближенного характера метода DFT основное внимание уделяется не столько абсолютным значениям рассчитанных величин, сколько их относительным изменениям и тенденциям в родственных рядах кластеров L_2Al_{42} . Рассмотрение имеет модельный и предсказательный характер.

Работа состоит из нескольких частей. В первой части на примере тестовых кластеров Ti_2Al_{42} , Ni_2Al_{42} , Zn_2Al_{42} , Zr_2Al_{42} и Pd_2Al_{42} оптимизированы те же восемь базовых стартовых структур, которые подробно исследовались в [10] и изображены на рис. 1. Две из них – (a_1^+, a_1^-) и (e_0, e_0') – соответствуют внутренним, а остальные шесть – (v_{II}^+, v_{II}^-) , (v_1^+, v_1^-) , (v_0, v_0') , (m_{II}^+, m_{II}^-) , (m_1^+, m_1^-) и (m_0, m_0') – поверхностным изомерам. (Здесь используются обозначения позиций v, m, a, e и слоев θ, I^\pm и II^\pm , принятые в [10]). Относительные энергии равновесных структур, оптимизированных в настоящей работе, приведены в табл. 1. Расчеты ставили целью выявить в каждой из этих двух групп энергетически наиболее выгодные изомеры. Показано, что для большинства рассмотренных в первой группе кластеров наиболее выгодными являются близлежащие (аксиальный и экваториальный) внутренние изомеры (a_1^+, a_1^-) и (e_0, e_0') , а во второй группе – изомер (m_1^+, m_1^-) с допантами в промежуточных слоях (см. ниже).

Во второй части оба предпочтительных изомера – (a_1^+, a_1^-) и (m_1^+, m_1^-) – были оптимизированы для всей серии кластеров L_2Al_{42} с допантами переходных металлов от Sc до Zn. Оптимизированные структуры изомеров (a_1^+, a_1^-) и (m_1^+, m_1^-) изображены на рис. 2. В табл. 2 рассмотрены тенденции по-

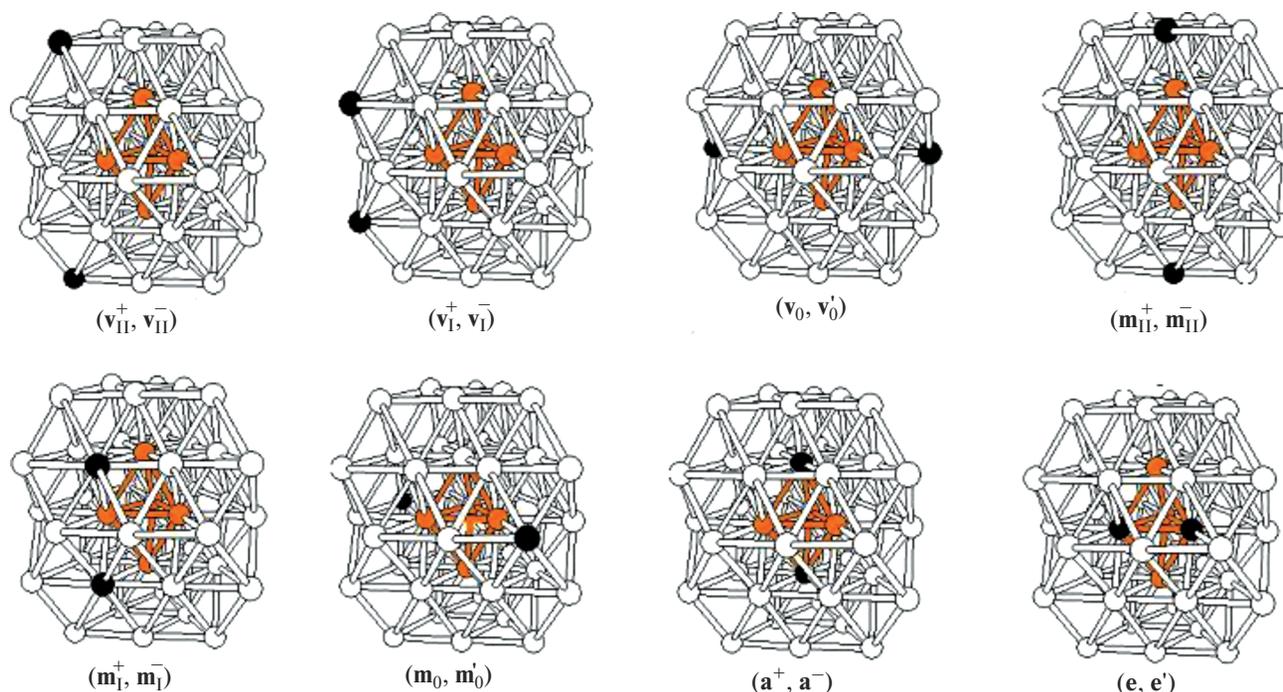


Рис. 1. Базисные стартовые структуры кластеров M_2Al_{42} .

ведения относительных энергий $\Delta E_{\text{отн}}$ изомеров при изменении L вдоль $3d$ -ряда. Как показали расчеты, для всех рассмотренных кластеров закрытые изомеры с допантами во внутренних позициях a_1^+ и e_0 существенно более выгодны по сравнению с открытыми аналогами (см. ниже).

В третьем разделе рассчитана серия новых кластеров L_5Al_{39} с пятью допантами ($L = \text{Sc-Ni}$). Их оптимизированные структуры, в которых допантами заполняют все пять самых выгодных внутренних позиций ($2a + 3e$) в форме искаженного бипирамидального ядра (сердечника), встроенного во внутреннюю полость каркаса Al_{39} , изображены

Таблица 1. Относительные энергии $E_{\text{отн}}$ ключевых поверхностных и внутренних изомеров кластеров $L(3d)_2Al_{42}$, допированных атомами переходных металлов $3d$ -периода

Параметр	Относительная энергия, $E_{\text{отн}}$, ккал/моль*					
	Ti_2Al_{42} ($S = 1$)	Mn_2Al_{42} ($S = 11$)	Ni_2Al_{42} ($S = 1$)	Zn_2Al_{42} ($S = 1$)	Zr_2Al_{42} ($S = 1$)	Pd_2Al_{42} ($S = 1$)
(v_{II}^+, v_{II}^-)	47	34	35	29	40	9
(v_I^+, v_I^-)	30	36	46	24	29	18
(v_0, v_0')	26	44	42	14	14	0
(m_{II}^+, m_{II}^-)	26	19	55	22	24	16
(m_I^+, m_I^-)	15	8	~41	10	0	
(m_0, m_0')	23	10	47	11	20	
(a_1^+, a_1^-)	2	0	0	0	9	0
(e_0, e_0')	0	35	16	4	0	

* Расчеты $E_{\text{отн}}$ выполнены в приближении B3LYP/6-31G* при геометрии, оптимизированной на уровне B3LYP/6-31G для наиболее выгодных высокоспинового состояния у изомеров Mn_2Al_{42} ($S = 11$) и синглетных состояний у остальных кластеров. За начало отсчета выбраны энергии наиболее выгодных внутренних изомеров (a_1^+, a_1^-) и (e_0, e_0') .

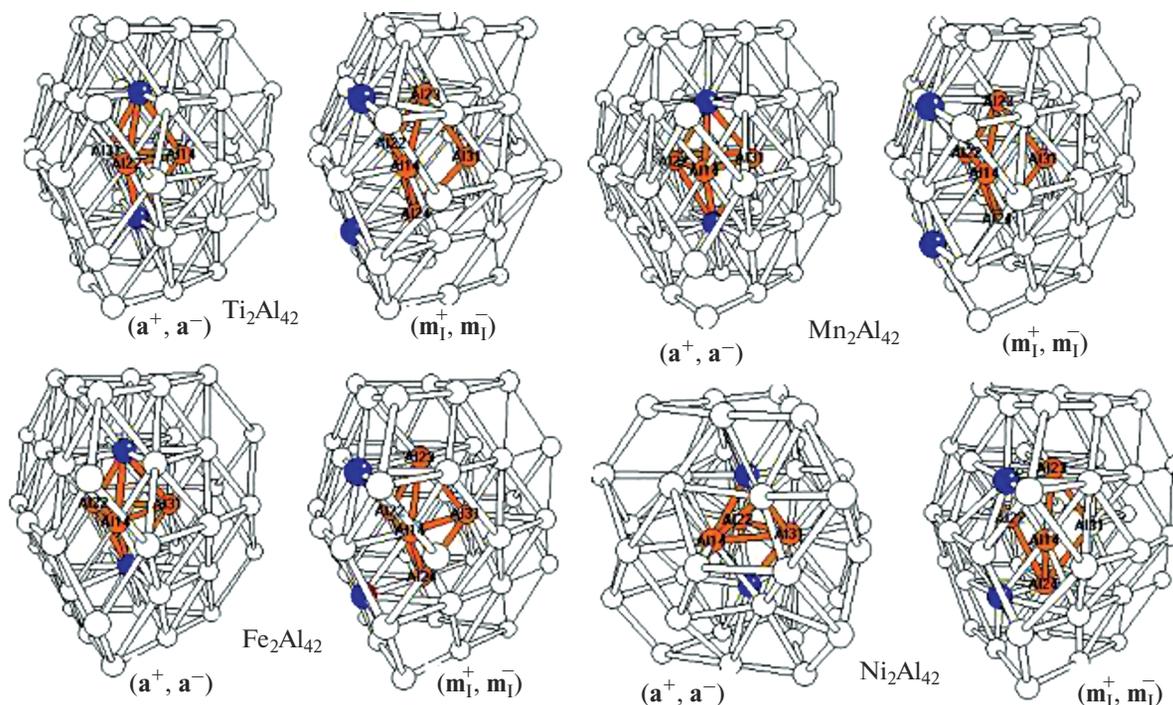


Рис. 2. Оптимизированные структуры наиболее выгодных внутреннего (a_1^+, a_1^-) и поверхностного (m_1^+, m_1^-) изомеров кластеров L_2Al_{42} .

на рис. 3. Согласно расчетам, этому изомеру отвечает самая низкая полная энергия $E_{полн}$ у всех кластеров L_5Al_{39} с допантами переходных металлов. В табл. 3 приведены относительные энергии низколежащих мультиплетов и спиновые плотности

на сердечнике $\rho(L_5)$ и каркасе $\rho(Al_{39})$, рассчитанные для систем с разными допантами L.

Все расчеты кластеров с допантами 3d-элементов выполнены с помощью программы GAUSSIAN-09 [12] в рамках приближения B3LYP [13, 14]

Таблица 2. Рассчитанные характеристики низших внутреннего и поверхностного изомеров алюминиевых кластеров L_2Al_{42} , допированных атомами элементов 3d-периода, ккал/моль

Параметр*	$Al_{42}Ti_2$ ($S=5$)		$Al_{42}V_2$ ($S=7$)		$Al_{42}Cr_2$ ($S=9$)		$Al_{42}Mn_2$ ($S=11$)		$Al_{42}Fe_2$ ($S=9$)		$Al_{42}Co_2$ ($S=7$)		$Al_{42}Ni_2$ **	
	a_1^+, a_1^-	m_1^+, m_1^-	a_1^+, a_1^-	m_1^+, m_1^-	a_1^+, a_1^-	m_1^+, m_1^-	a_1^+, a_1^-	m_1^+, m_1^-	a_1^+, a_1^-	m_1^+, m_1^-	a_1^+, a_1^-	m_1^+, m_1^-	a_1^+, a_1^-	m_1^+, m_1^-
$R(LL)$	4.53	4.51	4.50	4.53	4.53	4.48	4.38	4.72	4.26	4.31	4.44	4.12	4.04	3.96
$\nu(LL)$	353		360		378		385		387		403		390	
$\rho(2L)$	2.6	3.4	5.8	6.2	7.6	9.0	9.0	9.6	6.4	7.2	2.6	4.2	0.2	2.0
$\rho(Al_{42})$	1.4	0.6	0.5	-0.2	0.4	-1.1	1.1	0.3	1.5	0.7	3.5	1.7	3.8	2.0
$E_{отн}$	0	12.5	0	22.0	0	14.0	0	3.8	0	23.2	0	20.7	0	41
$E_{дис}(1)$	64.6		62.7		80.9		-10		41.4		69.7		~100	

* Расстояние между допантами $R(LL)$ и частота колебания $\nu(LL)$ выражены в Å и cm^{-1} соответственно. $\rho(L)$ – спиновая плотность на атоме допанта, а $\rho(Al_{42})$ – суммарная спиновая плотность алюминиевого каркаса Al_{42} (в долях e). $E_{отн}$ – относительные энергии изомеров a_1^+, a_1^- и m_1^+, m_1^- ; $E_{дис}(1)$ – энергия распада допированного кластера по схеме $L_2Al_{42} \rightarrow Al_{42} + 2L$, проходящая на один атом L. Энергии $E_{отн}$ и $E_{дис}(1)$ выражены в ккал/моль. ** У кластера $Al_{42}Ni_2$ предпочтительный синглет и соседние триплет и квинтет расположены тесной группой в пределах нескольких ккал/моль.

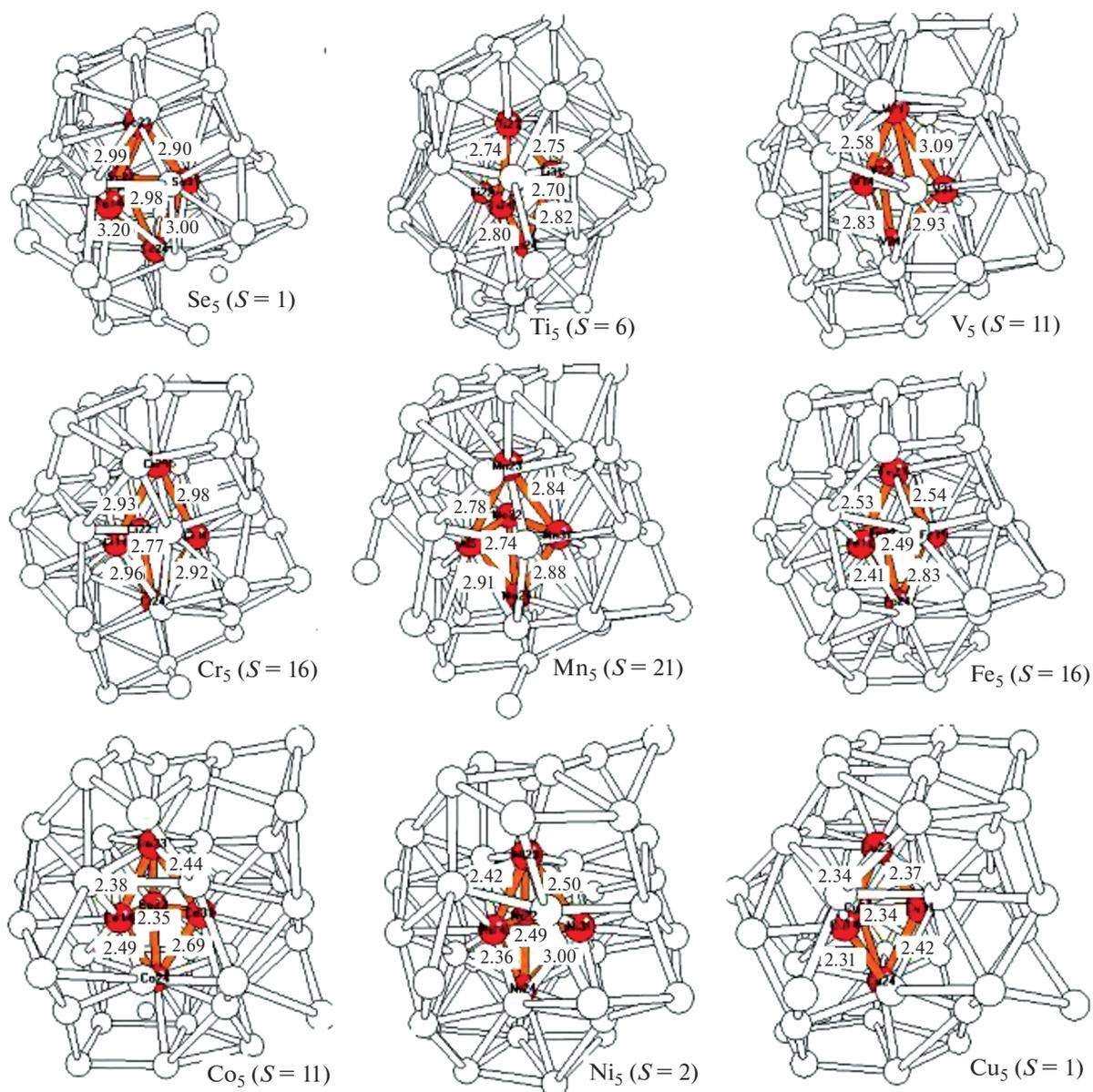


Рис. 3. Оптимизированные структуры кластеров $L_5@Al_{39}$ с бипирамидальным магнитным сердечником L_5 внутри алюминиевого каркаса Al_{39} .

с базами 6-31G (оптимизация геометрии и расчеты частот колебаний) и 6-31G* (повторная оптимизация геометрии и расчет энергетических характеристик). В расчетах кластеров с допантами 4*d*-элементов использовали смешанный базис Gen = LANL2DZ(L) + 6-31G(Al).

Отметим, что расчеты кластеров с участием атомов *d*-металлов с открытыми оболочками могут представлять сложную задачу из-за высокой плотности и пересечений низколежащих термов с различной мультиплетностью, из-за присутствия

термов с одинаковой мультиплетностью, но с разным распределением электронной и спиновой плотности, из-за многодетерминантного характера волновых функций и др. Здесь мы ограничились оптимизацией высокоспиновых мультиплетов с $S = S_{\max}$ и расчетом вертикальных состояний с мультиплетностями $S = S_{\max} - 2$, $S_{\max} - 4$, $S_{\max} - 6$ и т.д. при геометрии, оптимизированной для $S = S_{\max}$. В рамках приближения V3LYP высокоспиновые состояния ($S = S_{\max}$) с одностерминантными функциями должны описываться точнее, чем

Таблица 3. Относительные энергии $\Delta E_{\text{отн}}$ (в ккал/моль) и распределение спиновой плотности ρ между сердечником L_5 и каркасом Al_{39} (в долях e) у низколежащих мультиплетов кластеров $L_5@Al_{39}$ (1)*

Кластер $L_5@Al_{39}$	Спин, S	$\Delta E_{\text{отн}}$, ккал/моль	$\rho(L_5)$, e	$\rho(Al_{39})$, e	Кластер $L_5@Al_{39}$	Спин, S	$\Delta E_{\text{отн}}$, ккал/моль	$\rho(L_5)$, e	$\rho(Al_{39})$, e
$Sc_5@Al_{39}$	1	0	—	—	$Fe_5@Al_{39}$	16	0	14.3	0.7
	3	5.3	0.7	1.3		12	14.9	13.8	-2.8
	5	12.9	1.3	2.7		8	38.0	13.6	-6.6
$Ti_5@Al_{39}$	6	0	2.8	2.2	$Co_5@Al_{39}$	11	0	8.5	1.5
	4	0.6	2.0	1.0		7	17.7	7.4	-1.4
	2	2.4	1.5	-1.5		3	26.4	2.1	-0.1
$V_5@Al_{39}$	11	0	7.4	2.6	$Ni_5@Al_{39}$	2	0	0.7	0.3
	7	2.3	3.9	2.1		4	8.7	0.7	2.3
	3	16.9	2.4	-0.4		6	16.1	1.7	3.3
$Cr_5@Al_{39}$	16	0	17.7	-2.7	$Cu_5@Al_{39}$	1	0	—	—
	12	18.8	17.0	-6.0		3	11.7	0.3	1.7
	8	51.8	16.1	-9.1		5	30.0	0.5	3.5
$Mn_5@Al_{39}$	21	0	21.6	-1.6	$Zn_5@Al_{39}$	2	0	0.1	0.9
	17	10.9	20.0	-4.0		4	10.1	0.4	2.6
	13	33.6	19.3	-7.3		6	27.1	0.5	4.5

* У систем с допантами $L = Sc, Ni, Cu$ и Zn данные приведены для предпочтительных низкоспиновых, а у остальных кластеров — для предпочтительных высокоспиновых мультиплетов.

низкоспиновые, и в настоящей работе основное внимание концентрировалось на относительных изменениях рассчитанных величин в рядах родственных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изомерия кластеров Ti_2Al_{42} , Mn_2Al_{42} , Ni_2Al_{42} , Zr_2Al_{42} и Pd_2Al_{42} . Из табл. 1 следует, что в рамках приближения $V3LYP/6-31G^*$ кластерам Ti_2Al_{42} и Mn_2Al_{42} отвечают наиболее выгодные высокоспиновые состояния с мультиплетностями $S_{\text{max}} = 5$ и 11. Рядом с ними (в пределах 5–8 и 7–12 ккал/моль) располагаются состояния с более низкими значениями $S = 3$ и 1, 9 и 7 соответственно. У Ni_2Al_{42} различия в энергиях синглета, триплета и квинтета не превышают ~5 ккал/моль, причем синглет и триплет практически вырождены. У состояний кластеров Ti_2Al_{42} и Mn_2Al_{42} с S_{max} спиновые плотности на атомах $3d$ -металлов варьируют в пределах ~1.3–1.6 и ~4.5–4.8 e соответственно. На качественном уровне они ближе всего соответствуют двухвалентному состоянию атомов титана и марганца, где они сохраняют два и пять неспаренных электронов с параллельными спинами. С другой стороны, в триплетном состоянии Ni_2Al_{42} спиновая плотность $\rho(Ni)$ не превышает десятых долей e , так что состояние атомов никеля в этом кластере близко к нульвалентному.

При уменьшении суммарной мультиплетности кластера, например при переходе от $S_{\text{max}} = 11$ к $S = 9, 7$ и 5 у Mn_2Al_{42} (табл. 2), спиновая плот-

ность допанта $\rho(Mn)$ уменьшается медленно и не опускается ниже 4.3–4.5 e . Этот результат свидетельствует о том, что уменьшение S связано в основном с перераспределением спиновой плотности каркаса $\rho(Al_{42})$. При этом спины допантов, с одной стороны, и спины каркаса Al_{42} — с другой, могут иметь противоположное направление (антиферромагнитный эффект) и частично компенсировать друг друга. Похожая картина имеет место при возбуждении термов у внутреннего изомера Ni_2Al_{42} (a_1^+, a_1^-). В этом случае спиновая плотность $\rho(Ni)$ остается малой как в триплетном (0.07 e), так и в квинтетном (0.18 e) состоянии, так что увеличение мультиплетности S этого кластера почти целиком связано с увеличением спиновой плотности каркаса $\rho(Al_{42})$.

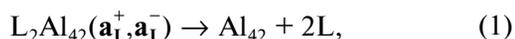
Из табл. 1 следует, что для всех тестовых кластеров явно предпочтительными являются внутренние изомеры с допантами в аксиальных (a_1^+, a_1^-) и экваториальных (e, e') позициях ядра. У Ti_2Al_{42} эти изомеры близки друг к другу в пределах нескольких ккал/моль, а у Mn_2Al_{42} и Ni_2Al_{42} экваториальный изомер значительно менее выгоден, чем аксиальный. Среди поверхностных изомеров предпочтительна структура m_1^+, m_1^- , но и она остается на ~15 (Ti_2Al_{42}), ~8 (Mn_2Al_{42}) и ~41 (Ni_2Al_{42}) ккал/моль менее выгодной, чем a_1^+, a_1^- . Аналогичный результат получен в расчетах кластеров Cu_2Al_{42} и Zn_2Al_{42} , у которых внутренний изомер выгоднее поверхностного на ~25 и ~22 ккал/моль [10].

В отличие от систем L_2Al_{42} с допантами $3d$ -элементов, для аналогов с допантами $4d$ -элементов (в табл. 1 приведены данные расчетов для кластеров Zr_2Al_{42} и Rd_2Al_{42}) предпочтительны низкоспиновые (синглетные) состояния. Возбуждение ближайших триплетных и квинтетных состояний из основного синглетного связано с затратами энергии ~ 4 – 6 и ~ 10 – 12 ккал/моль соответственно.

Сравнение внутреннего (a_1^+, a_1^-) и поверхностного (m_1^+, m_1^-) изомеров кластеров L_2Al_{42} ($L = Ti-Ni$). Рассмотрим тенденции поведения энергетических, структурных и электронных характеристик низших внутреннего и поверхностного изомеров у высокоспиновых кластеров L_2Al_{42} при изменении допанта вдоль $3d$ -периода.

Анализ относительных энергий ($E_{отн}$, табл. 2) показывает, что для всего семейства этих кластеров наиболее выгодны аксиальный и близко расположенный экваториальный внутренние изомеры a_1^+, a_1^- и e_0, e_0 , в которых оба допанта полностью экранированы соседними поверхностными атомами алюминия. Ближайший изомер с допантами в открытых поверхностных позициях m_1^+, m_1^- лежит выше на ~ 13 – 23 ккал/моль, а остальные поверхностные структуры еще менее выгодны. Во всех случаях перемещение (промотирование) допантов из закрытых внутренних на открытые (каталитически активные) поверхностные позиции должно быть связано с существенными затратами энергии.

Энергии $E_{дис}$ распада по схеме



приходящиеся на один атом допанта, в большинстве случаев значительны (~ 60 – 80 ккал/моль), что свидетельствует о высокой энергетической стабильности и о возможности существования в свободном состоянии кластеров L_2Al_{42} с допантами Ti, V, Cr, Co и Ni. Исключение составляет кластер Mn_2Al_{42} , у которого энергия $E_{дис}$ отрицательна. Согласно расчетам, наиболее стабильными должны быть кластеры с допантами хрома и никеля, а наименее стабильным – кластер Fe_2Al_{42} .

Из табл. 2 видно, что расстояния $R(LL)$ между допантами у обоих изомеров варьируют в пределах ~ 4.0 – 4.5 Å и имеют тенденцию к уменьшению с увеличением порядкового номера атома M и его атомного радиуса. Из анализа спиновой плотности следует, что допанты V, Cr и Mn в кластерах сохраняют ~ 3 , ~ 4 и ~ 5 неспаренных электронов с параллельными спинами, а плотность алюминиевого каркаса $\rho(Al_{42})$ при этом не превышает 0.5 – $1.1 e$. В конце $3d$ -периода плотность $\rho(Al_{42})$ увеличивается до $\sim 3.8 e$, свидетель-

ствуя, в частности, о том, что у внутреннего изомера a_1^+, a_1^- кластера Ni_2Al_{42} в квинтетном состоянии ($S = 5$) спиновая плотность практически полностью локализуется на алюминиевом каркасе, а атомы никеля остаются близкими к нульвалентным.

Помимо структур, изображенных на рис. 2, нами была рассчитана серия поверхностных изомеров с двумя соседними атомами L , которые располагаются на общих ребрах каркаса и могут играть роль двухцентровых каталитических центров. Их подробное рассмотрение будет дано позднее при изучении механизмов присоединения к ним молекул H_2 и углеводородов к “активным” ребрам Ti–Ti, Ni–Ni и др. Здесь важен вывод, что все изомеры L_2Al_{42} с допантами на общем ребре менее выгодны по сравнению с внутренним изомером a_1^+, a_1^- на 20 – 35 ккал/моль. Аксиальные и экваториальные позиции a и e внутреннего ядра остаются предпочтительными у всех рассмотренных выше соединений.

Кластеры $L_5@Al_{39}$. В заключение мы рассчитали структуру и свойства еще одного семейства кластеров типа $L_5@Al_{39}$ с пятью атомами переходных металлов, которые занимают самые выгодные позиции ($2a + 3e$) и образуют бипирамидальный сердечник L_5 , встроенный во внутреннюю полость каркаса Al_{39} (рис. 3). В табл. 3 сравниваются относительные энергии $\Delta E_{отн}$ низших мультиплетов кластеров $L_5@Al_{39}$, а также суммарные спиновые плотности на внутреннем сердечнике $\rho(L_5)$ и алюминиевом каркасе $\rho(Al_{39})$. Из табл. 3 видно, что в зависимости от положения атома L в $3d$ -ряду сердечники L_5 претерпевают деформации со значительными изменениями валентных углов и расстояний $R(LL)$ (по сравнению с параметрами свободных кластеров L_5 , рассчитанных нами в том же приближении). В частности, при изменении L вдоль периода аксиальное расстояние $R(L_a, L_a)$ удлиняется от ~ 4.8 у Ti₅ до ~ 5.2 Å у Cr₅ и далее монотонно укорачивается до ~ 4.1 Å у Cu₅, вновь увеличиваясь до ~ 4.4 Å у Zn₅.

Подобно L_2Al_{42} , для кластеров $L_5@Al_{39}$ с атомами L , стоящими в начале и в конце $3d$ -периода, предпочтительны низкоспиновые состояния (синглет для $L_5 = Sc_5$ и Cu₅ и дублет для $L_5 = Ni_5$). Для кластеров с атомами L в середине периода наиболее выгодны высокоспиновые состояния. У последних соединений (L в середине периода) при последовательном уменьшении мультиплетности кластера от S_{max} к $S_{max} - 2$, $S_{max} - 4$ и т.д. спиновая плотность сердечников $\rho(L_5)$ меняется сравнительно слабо. Так, при изменении мультиплетности кластера Cr₅@Al₃₉ в интервале $S = 12$ – 16 плотность $\rho(Cr_5)$ сохраняется на уровне 17.0 – $17.7 e$. У кластера Fe₅@Al₃₉ при уменьшении

S от 16 до 8 плотность $\rho(\text{Fe}_5)$ остается в интервале 13.6–14.3 e . Аналогичная картина наблюдается для $\rho(\text{Co}_5)$, и в рамках приближенной модели можно полагать, что в этих мультиплетах у атомов Cr, Fe и Co в сердечниках L_5 сохраняется по 4, 3 и 2 неспаренных электрона с параллельными спинами, а атомы Ni находятся в нульвалентном состоянии. У кластеров с допантами Ti_5 и V_5 имеются группы из нескольких низколежащих и близких по энергии мультиплетов (табл. 3).

Особый интерес представляет самый высокоспиновый кластер $\text{Mn}_5@Al_{39}$, у которого в интервале $S = 17-21$ плотность $\rho(\text{Mn}_5)$ сохраняется в пределах $\sim 20-21.6 e$, что соответствует числу неспаренных электронов у каждого атома Mn, промежуточному между 4 и 5. Ступенчатое уменьшение суммарного спина кластера $\text{Mn}_5@Al_{39}$ в интервале $S = 17-21$ определяется соответствующим увеличением плотности на каркасе $\rho(Al_{39})$ с противоположным знаком (антиферромагнитный эффект). Кластер $\text{Mn}_5@Al_{39}$ может рассматриваться как простейший молекулярный магнит с высоким магнитным моментом и быть полезным при моделировании родственных наноразмерных частиц с более крупными магнитными сердечниками и более высокими магнитными моментами.

Отметим, что, согласно расчетам, у кластеров $L_5@Al_{39}$ с допантами атомов $4d$ -элементов наиболее выгодными оказываются низкоспиновые состояния и возбуждение уровней с более высокой мультиплетностью связано с затратами энергии. Аналогичная картина отмечалась выше для кластеров Zr_2Al_{42} и Pd_2Al_{44} (табл. 1), где энергии возбуждения триплета и квинтета из синглета лежат в умеренных границах $\sim 5-12$ ккал/моль, а высокоспиновые термы явно невыгодны.

Можно полагать, что результаты расчетов и выводы, полученные для систем L_2Al_{42} и L_5Al_{39} , могут быть полезными при распространении DFT-подхо-

дов на более крупные наноразмерные кластеры с более высоким содержанием допантов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2014-0030 при поддержке РФФИ (№ 18-03-01156а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jimmenes-Iszal E., Moreno D., Mercero J.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 4309.
2. Zheng M.M., Li S.J., Su Y., Kawazoe Y. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 25077.
3. Costanzo E., van Hemert M.C., Kroes G-J. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 513.
4. Smith J.C., Reber A.C., Khana S.N., Castleman J. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 8485.
5. Das S., Pal S., Krishnamurty S. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 19869.
6. Varano A., Henry D.J., Yarovsky I. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 19865.
7. Brodova I.G., Shirinkina I.G., Petrova A.N. // Lett. Mat. 2011. V. 1. № 1. P. 32.
8. Akutsu M., Koyashi K., Atobe J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 110. № 7. P. 12073. doi 10.1021/jp065161p
9. Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 5. P. 577. doi 10.1134/S0036023615050034 [Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. С. 644.]
10. Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1578. doi 10.1134/S0036023618120069 [Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1561.]
11. Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O., Mebel A.M. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 2003. V. 124. P. 215.
12. Frisch M.J. et al. GAUSSIAN-03. Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburg, PA. 2003.
13. Becke A.D.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
14. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1998. V. 37. P. 785.