

Лекция 8

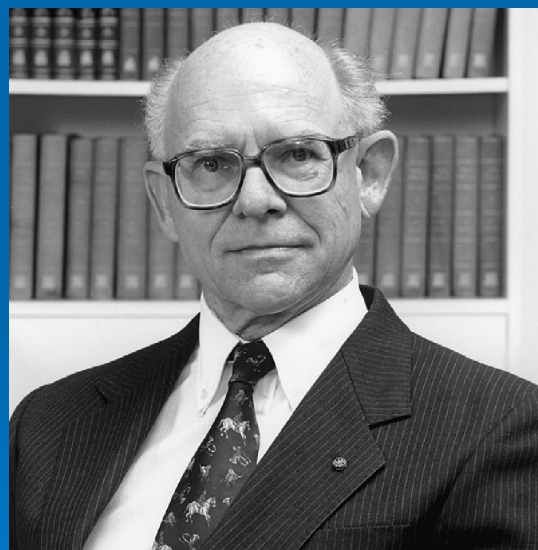
Химическая связь в кластерах

Кла́стер (*cluster* — скопление) — объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определёнными свойствами.



Joseph E Mayer

Joseph Edward Mayer
1904—1983



Frank Albert Cotton
1930 - 2007

Professor of Chemistry at
Texas A&M University

Кластерные соединения

Кластер — химическое соединение, содержащее ковалентную связь между атомами или молекулами.

Кластеры могут быть комплексными соединениями, стабилизируясь лигандами и нейтральными молекулами.

Термин используется и в более широком смысле, обозначая любую группу атомов, промежуточную по размерам между молекулой и твёрдым телом

По числу атомов металла, образующих остов кластерного соедин., - нуклеарности (q)-кластеры делят на малые ($q = 3 - 12$), средние ($q = 13-40$), крупные ($q=41-100$) и сверхкрупные, "гигантские" ($q>100$).



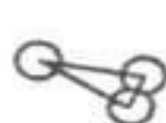
Кластеры
 $M_q L_n$

q

Средний диаметр, нм

Количество
поверхностных атомов
 M , в %

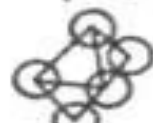
Число внутренних
слоев в ячейке
кластера



$q=3$



$q=4$



$q=5$



$q=6$



$q=7$



$q=8$



$q=12$

3-12

0,55-0,80

100

0



$q=13$



$q=55$



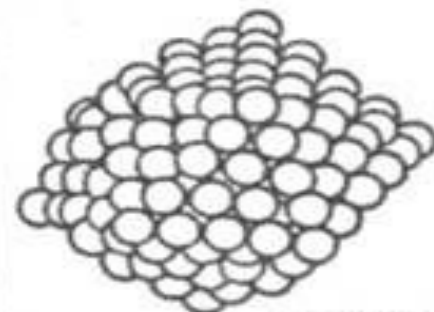
$q=147$

13-150

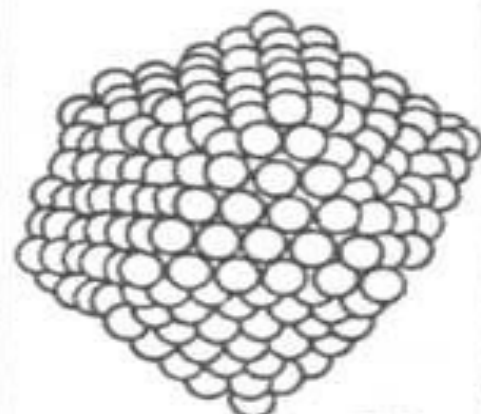
0,8-2,0

92-63

1-3



$q=309$



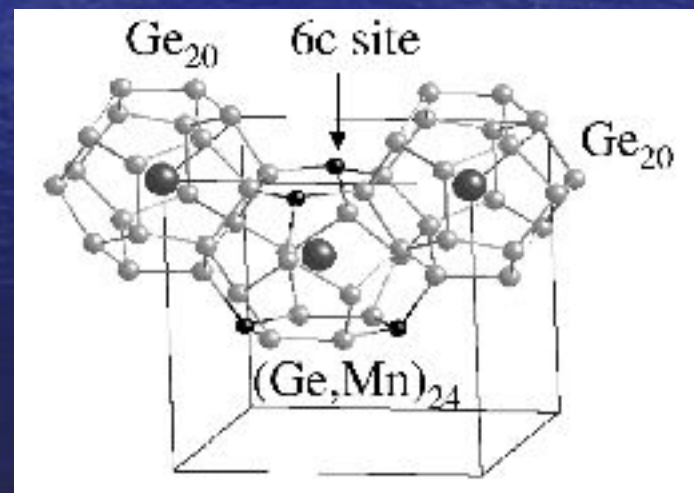
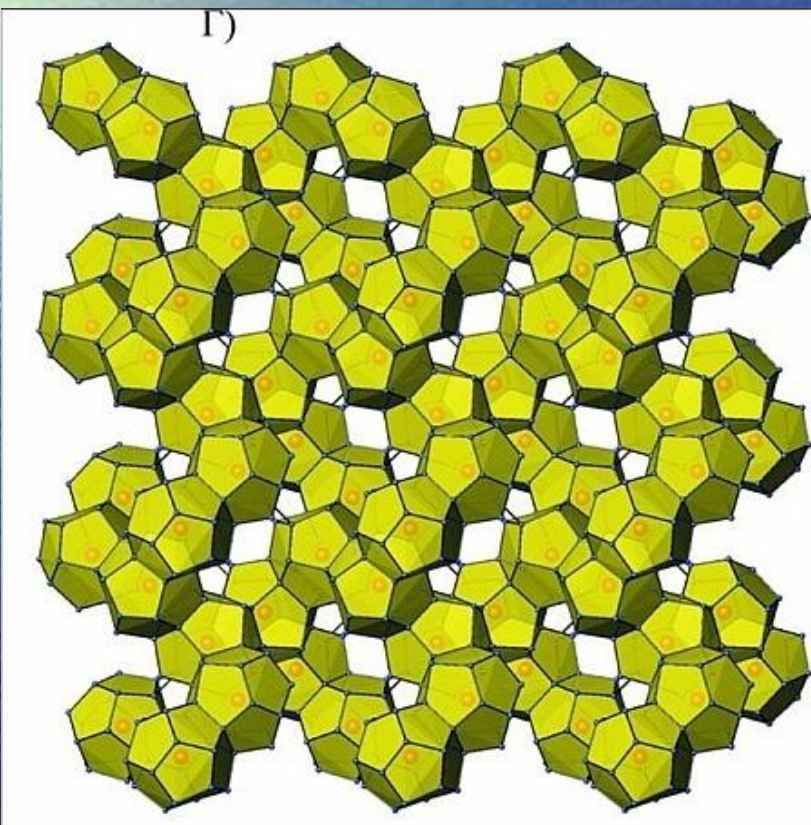
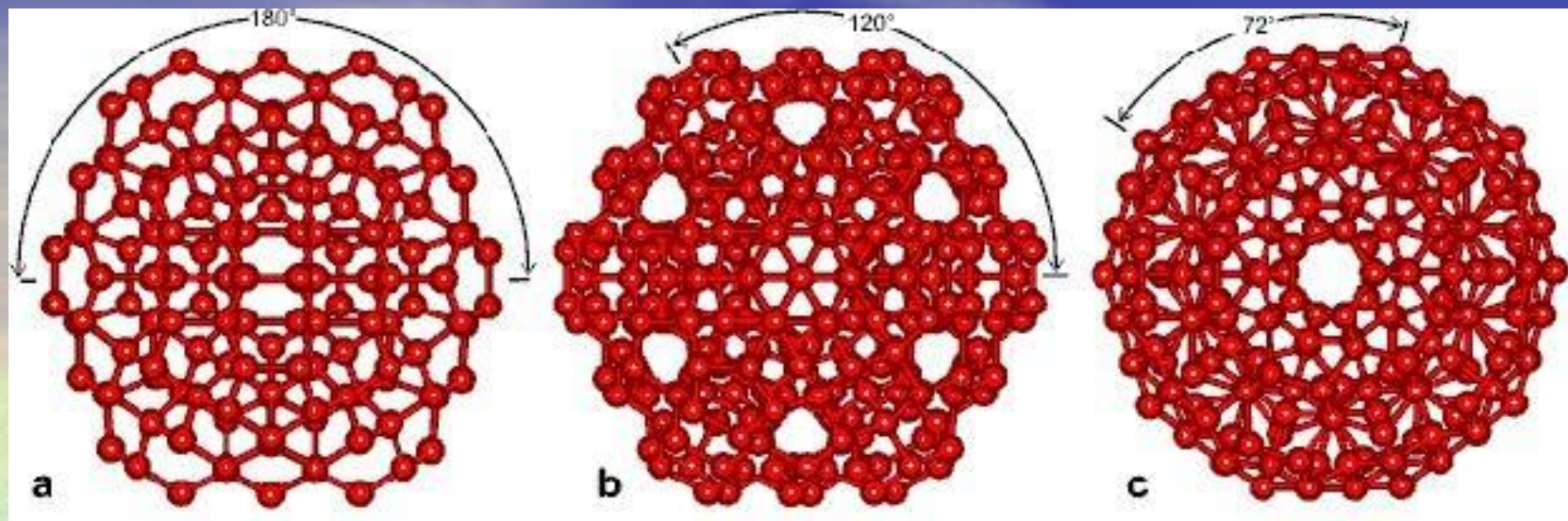
$q=561$

151-21 100

2,0-10,0

63-15

4-18





**13-atom Pt
cluster**

Примером карбонильного кластера с 60 валентными электронами может служить соединение состава $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Атомы иридия образуют в пространстве правильный тетраэдр. Шестьдесят валентных электронов складываются из девяти электронов от каждого атома иридия ($5d^7 6s^2$) и по два электрона от каждой молекулы CO.



Одним из представителей кластеров, содержащих 86 электронов, является анион состава $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$. Атомы осмия лежат в вершинах почти правильного октаэдра, а три группы CO координируются к каждому атому металла

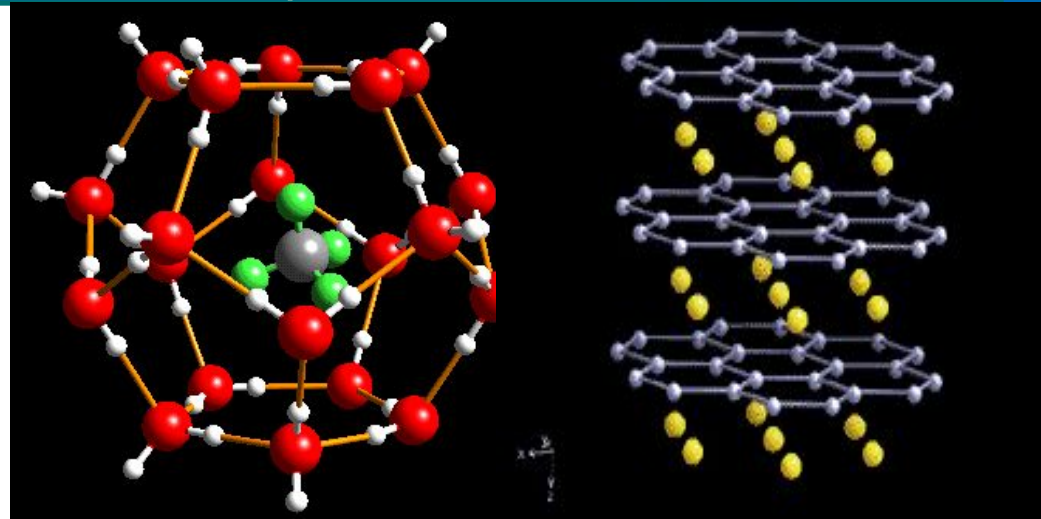
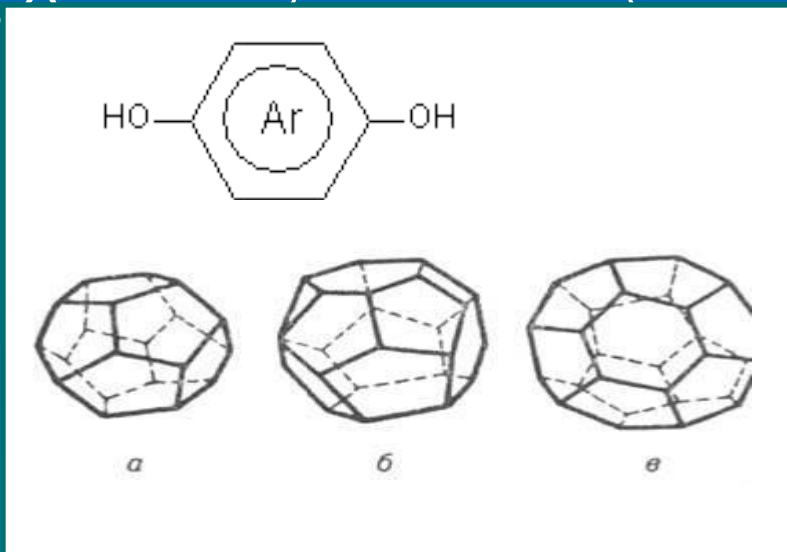
Клатраты

Клатраты (clatratus — обрешеченный, закрытый решеткой) — соединения включения. Образованы включением молекул вещества («гостя») в

полости кристаллической решётки, образованной молекулами другого типа («хозяевами»),

Среди решётчатых клатратов в зависимости от формы полости различают:

1. Клеточные (криптатоклатраты), напр. клатраты гидрохинона
2. Газовые клатраты.
3. Канальные (тубулатоклатраты), напр. Клатраты мочевины
- 4.



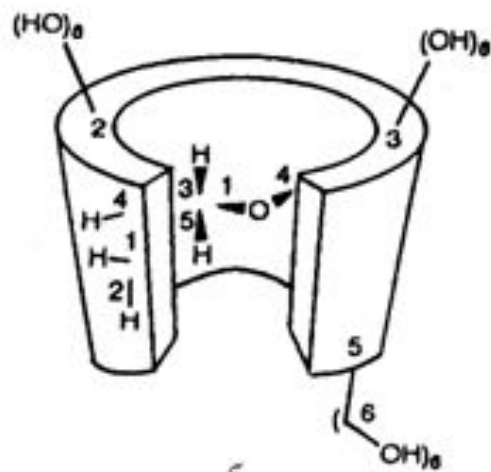
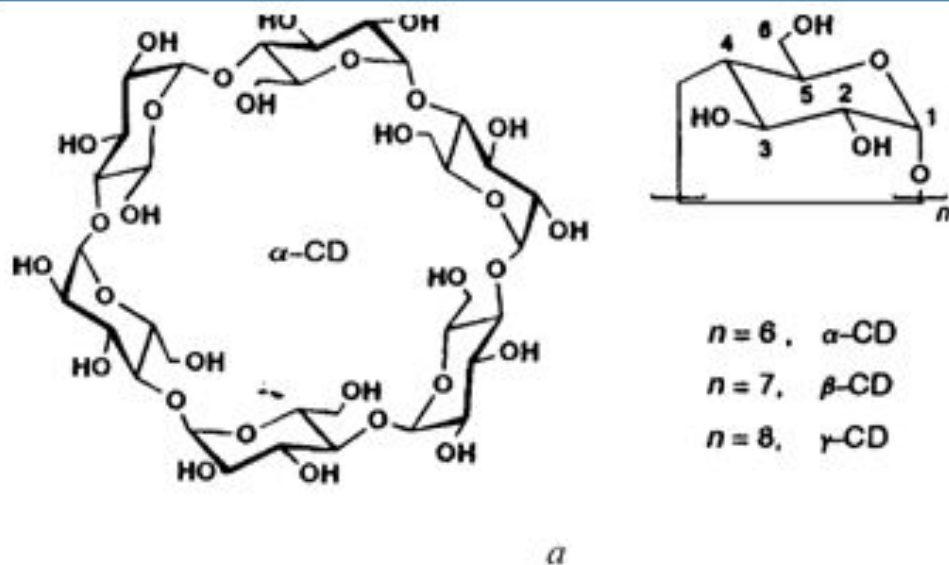
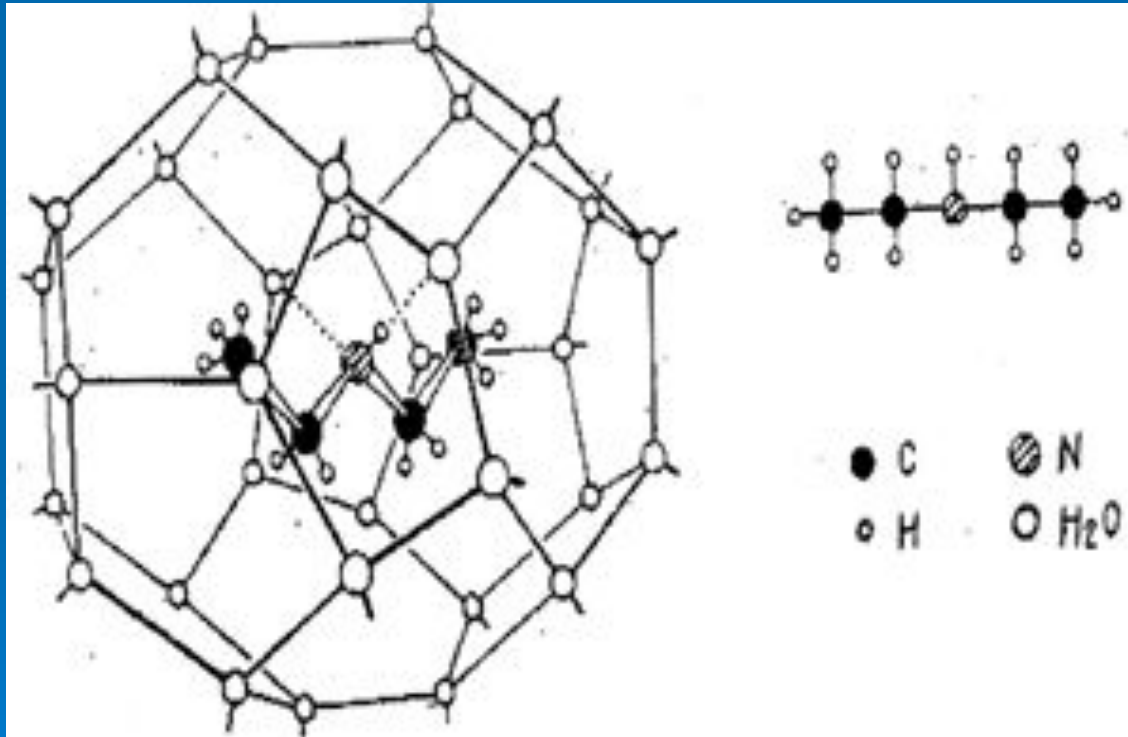


Рис 6. Строение циклодекстринов: а — химическая структура, б — форма

Молекулярные клатраты подразделяют на

- кавитаты, имеющие полость в виде канала или клетки, напр. соединения циклодекстрина,
- адикваты, у которых полость напоминает корзину

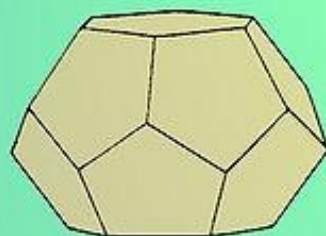
Большинство природных газов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , N_2 , H_2S , изобутан и т. п.) образуют гидраты, которые существуют при определённых термобарических условиях.



Типичная клетка из молекул воды в кристаллической структуре гидрата диэтиламина ДЭА . Структура содержит 12 молекул ДЭА и 104 молекулы воды. Выше температуры плавления (-10°C) раствор ДЭА-вода остается однородным.

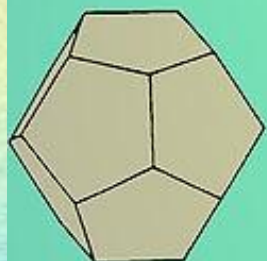


5^{12}

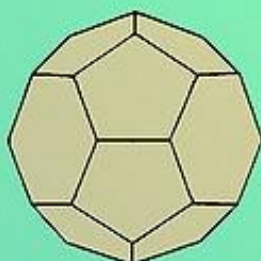


$5^{12} 6^2$

Type I

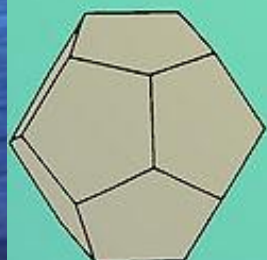


5^{12}

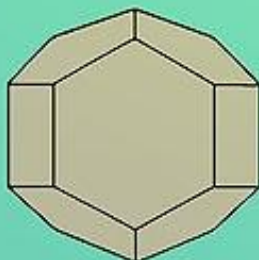


$5^{12} 6^4$

Type II

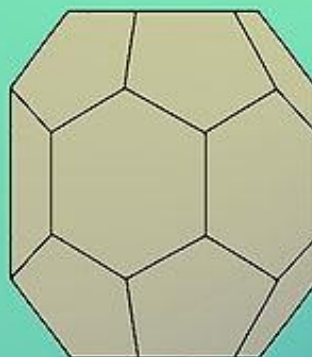


5^{12}

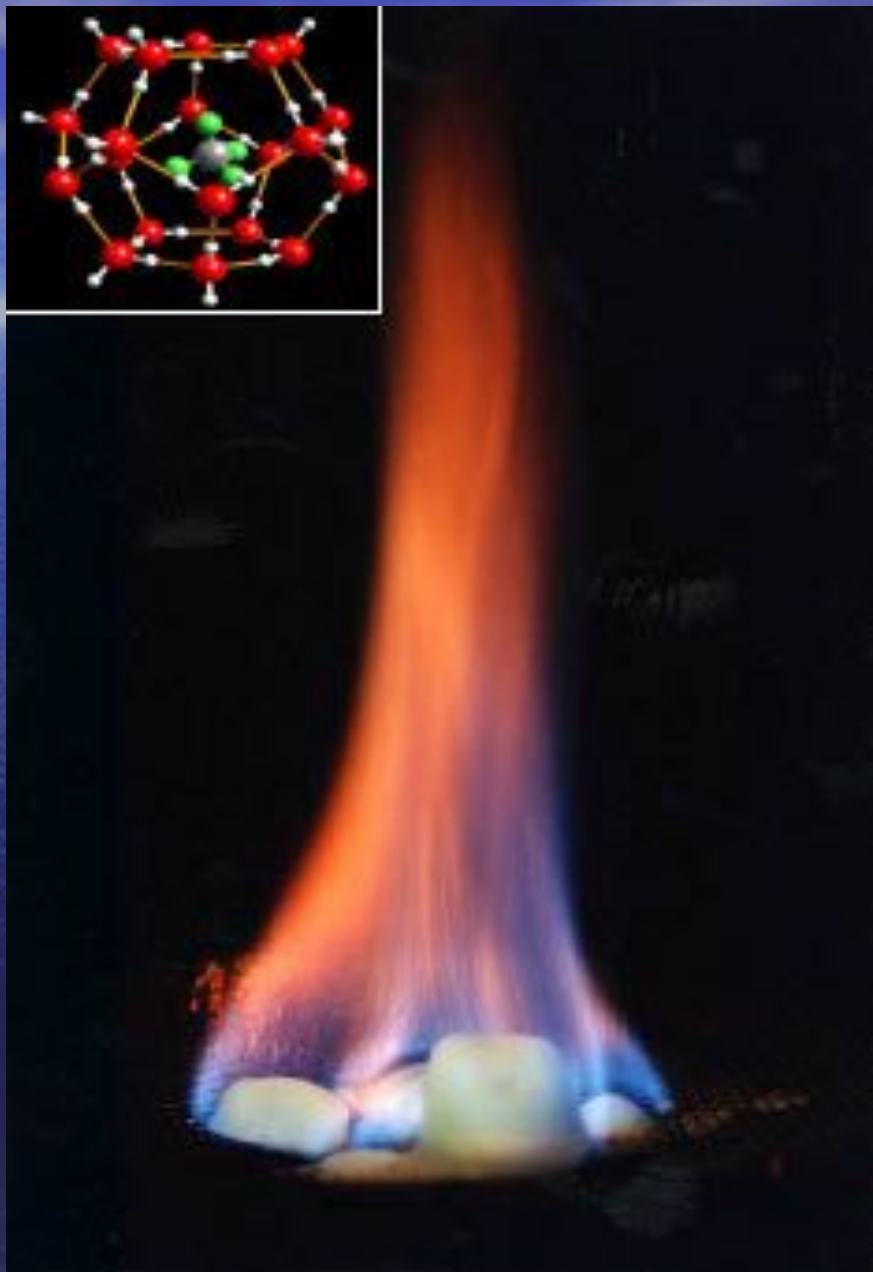


$4^3 5^6 6^3$

Type H

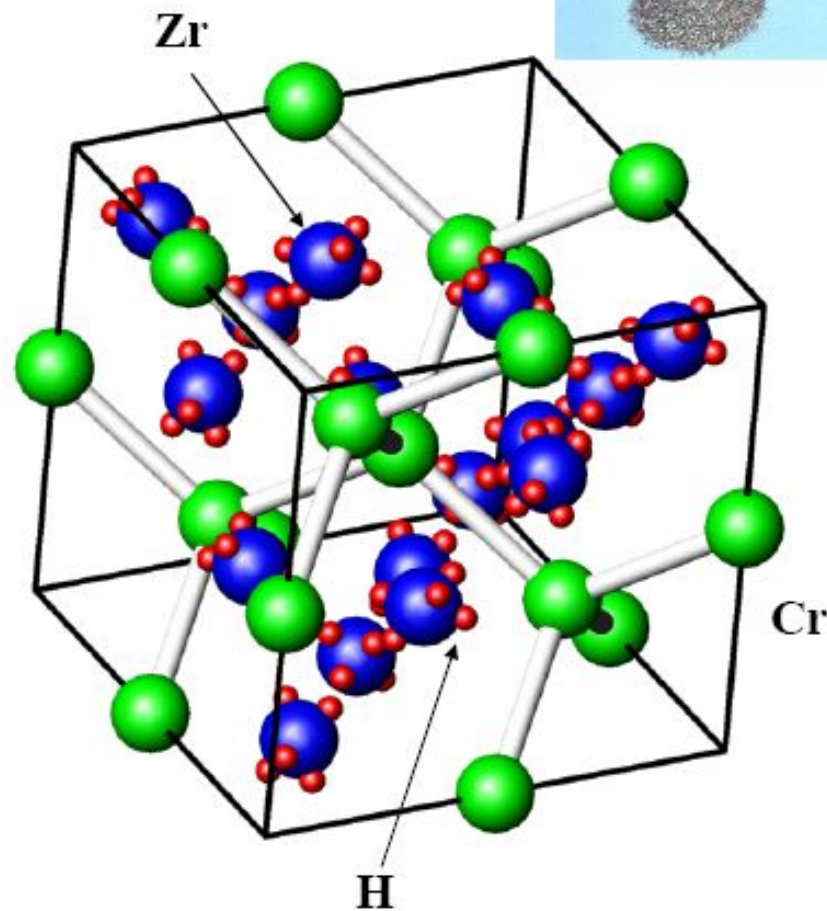
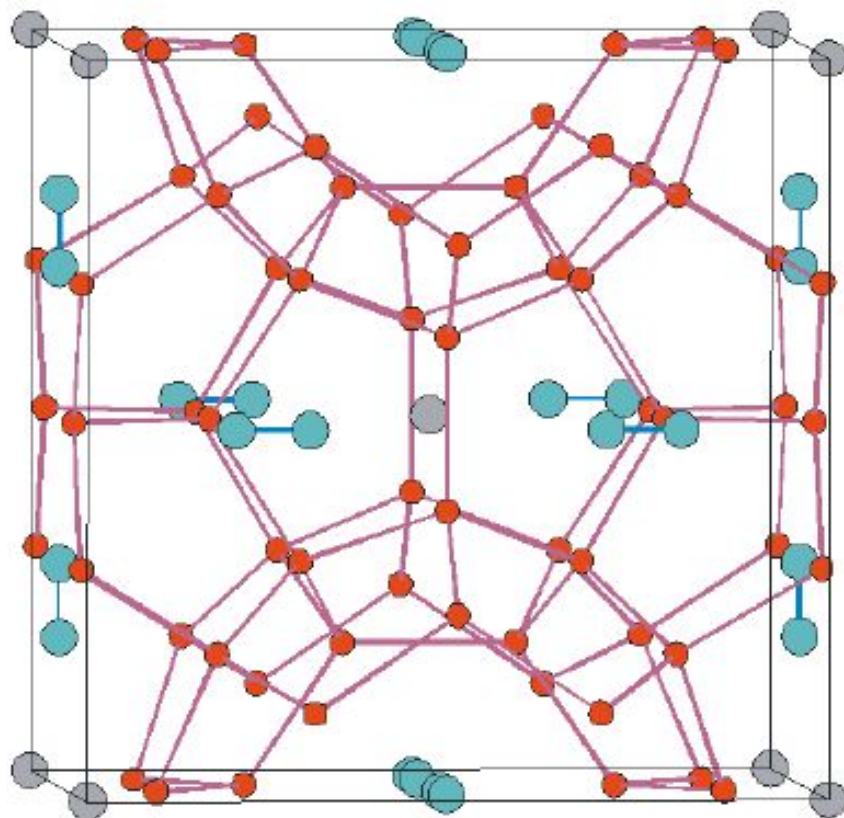


$5^{12} 6^8$



- Благодаря своей клатратной структуре единичный объём газового гидрата может содержать до 160—180 объёмов чистого газа. Плотность гидрата ниже плотности воды и льда (для гидрата метана около 900 кг/м^3).
- Разложение на газ и воду происходит с поглощением большого количества теплоты и к значительному повышению давления.
- Кристаллогидраты обладают высоким электрическим сопротивлением, хорошо проводят звук, и практически непроницаемы для свободных молекул воды и газа. Для них характерна аномально низкая теплопроводность (для гидрата метана при 273 K в пять раз ниже, чем у льда).

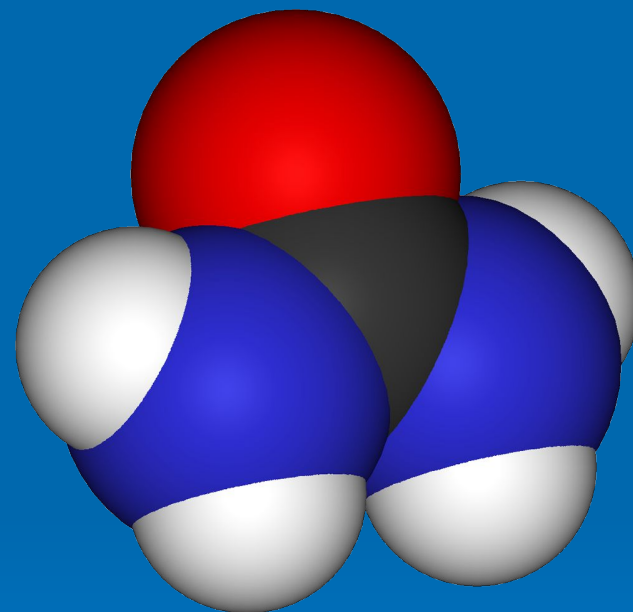
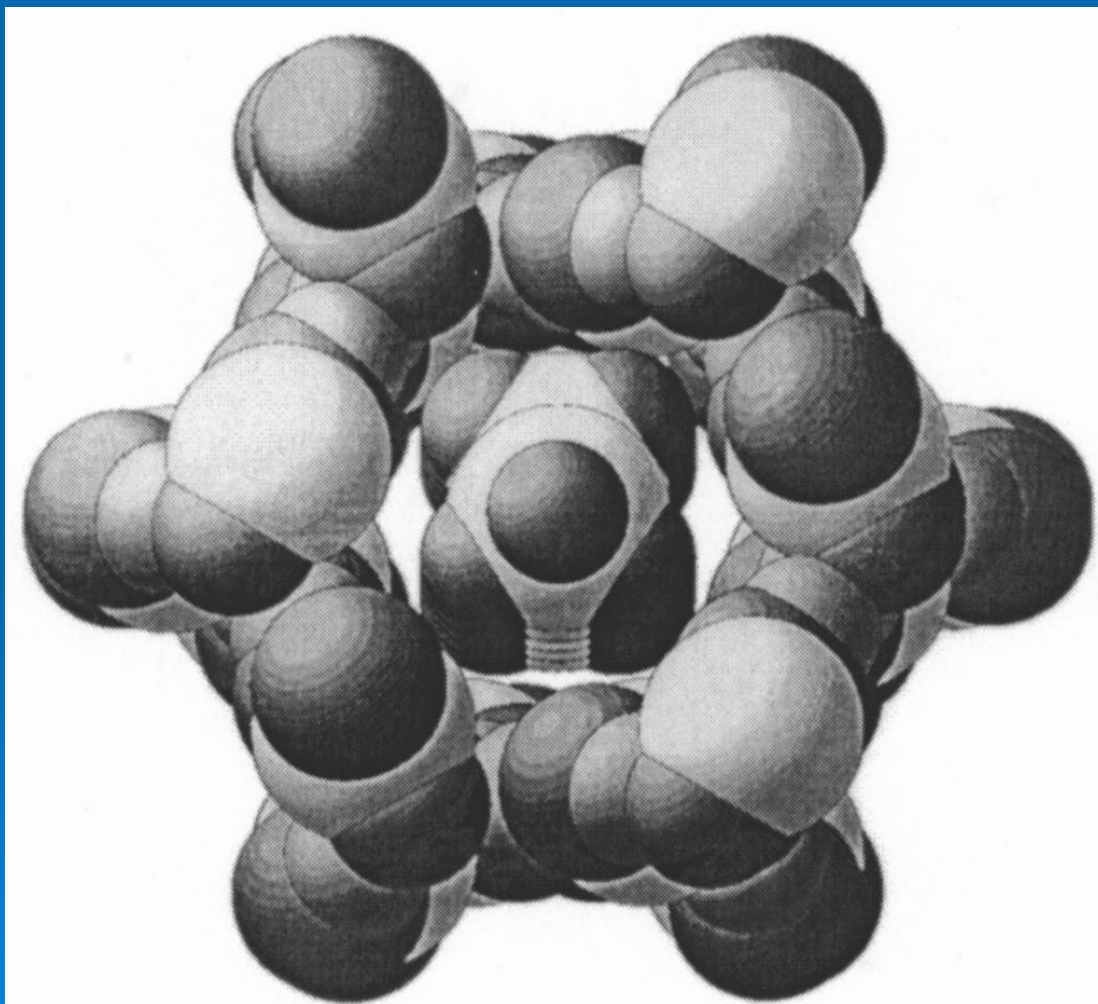
Интеркаляты



Fd3m
a=4.697 Å



Структура каналов мочевины с внедренной молекулой парафина



Классическое определение:

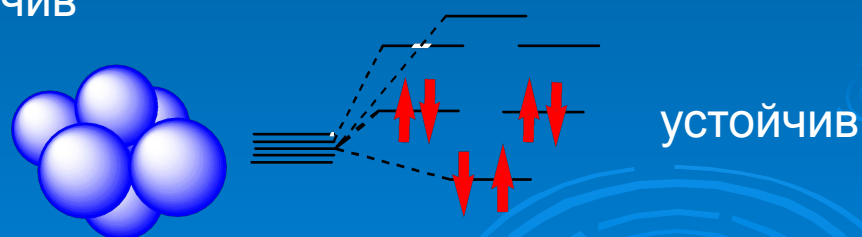
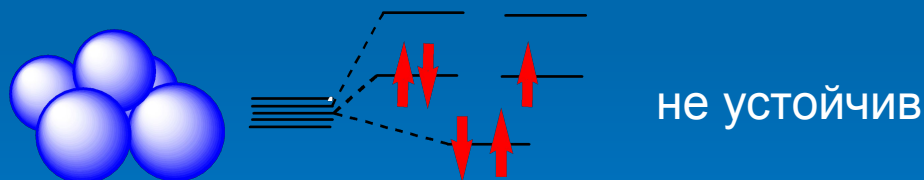
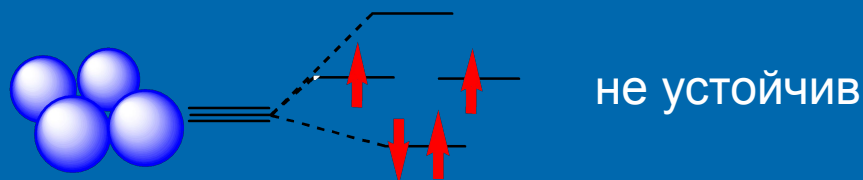
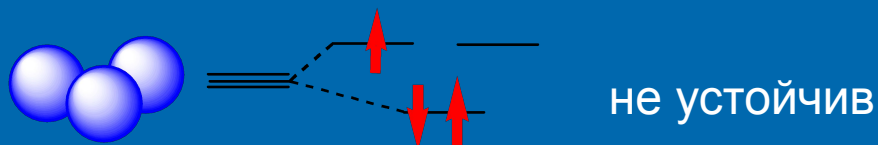
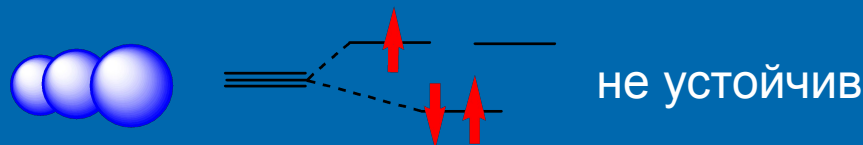
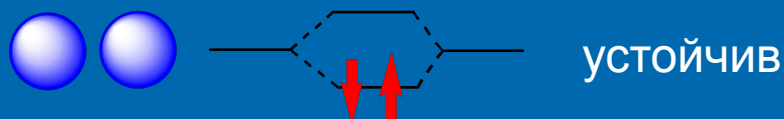
Термодинамическая стабильность клатратов обеспечивается благоприятным расположением молекул в полостях каркаса, вследствие чего слабые межмолекулярные взаимодействия приводят к выигрышу энергии в 20-50 кДж/моль при образовании клатратов по сравнению с энергией компонентов в свободном состоянии

Что такое «слабые взаимодействия»?

это участие Ридберговских (Дюзоновских) орбиталей в связывании компонентов

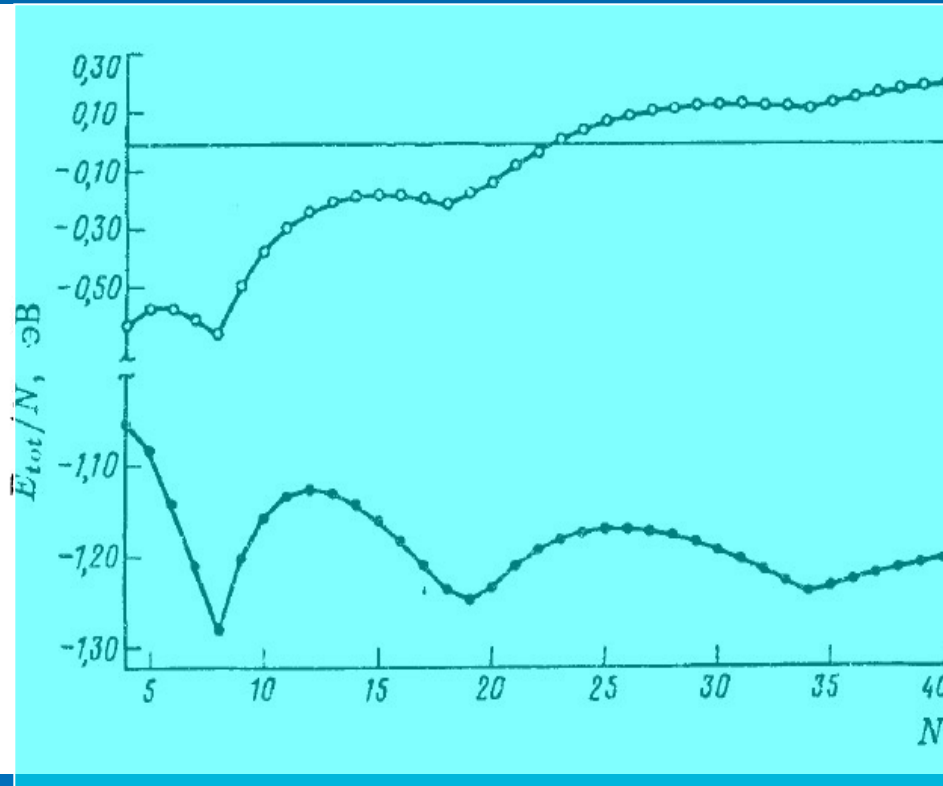
Как образуются кластеры?

Рассмотрим самое простое – кластеры из атомов водорода

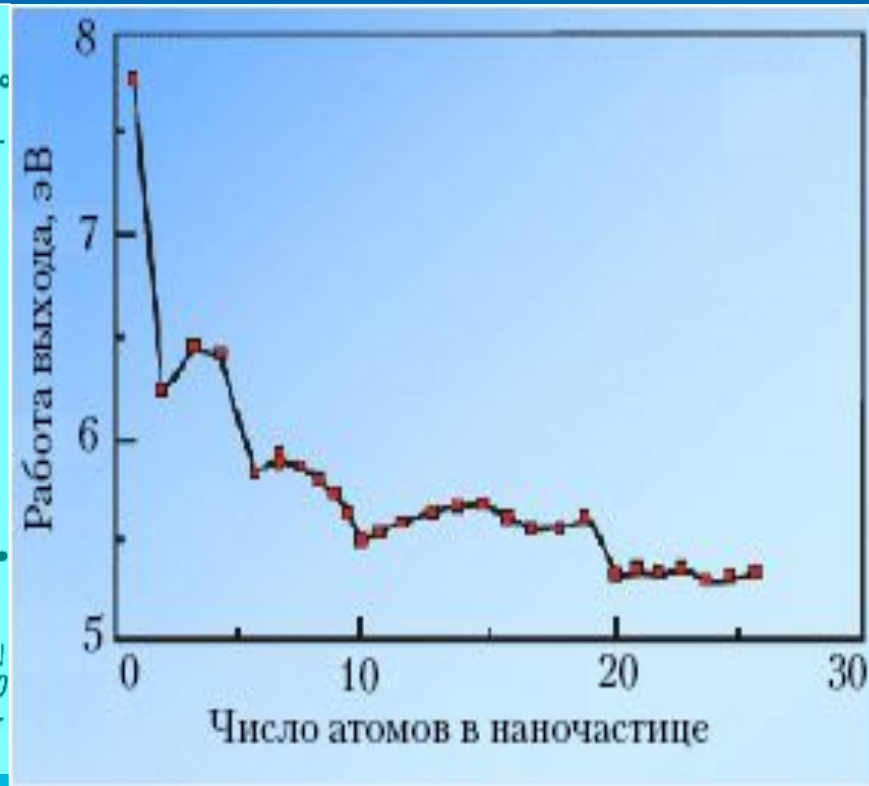


т.е. с увеличением количества участников, полная энергия на один атом должна осциллировать!

Пример зависимости полной энергии кластера от его размера



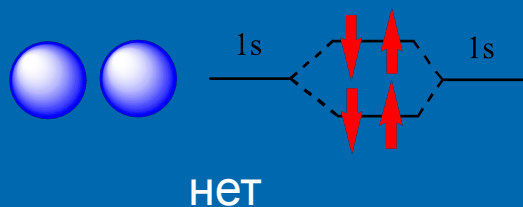
Зависимость полной энергии кластера на один атом от числа атомов (N) с учетом и без учета обменной энергии



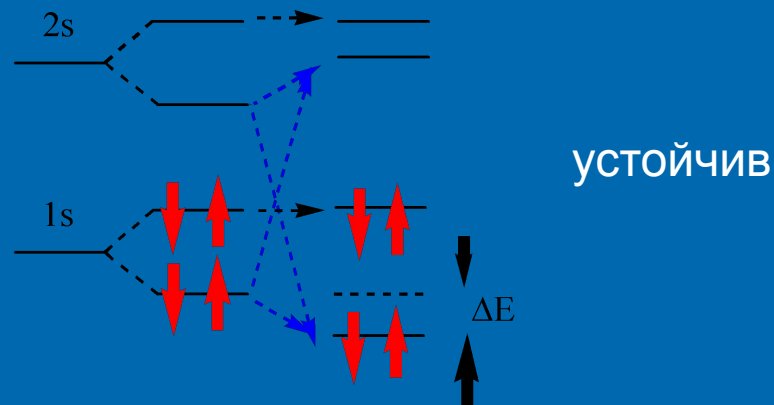
Зависимость потенциала ионизации от числа атомов в наночастице железа

«Малые» взаимодействия

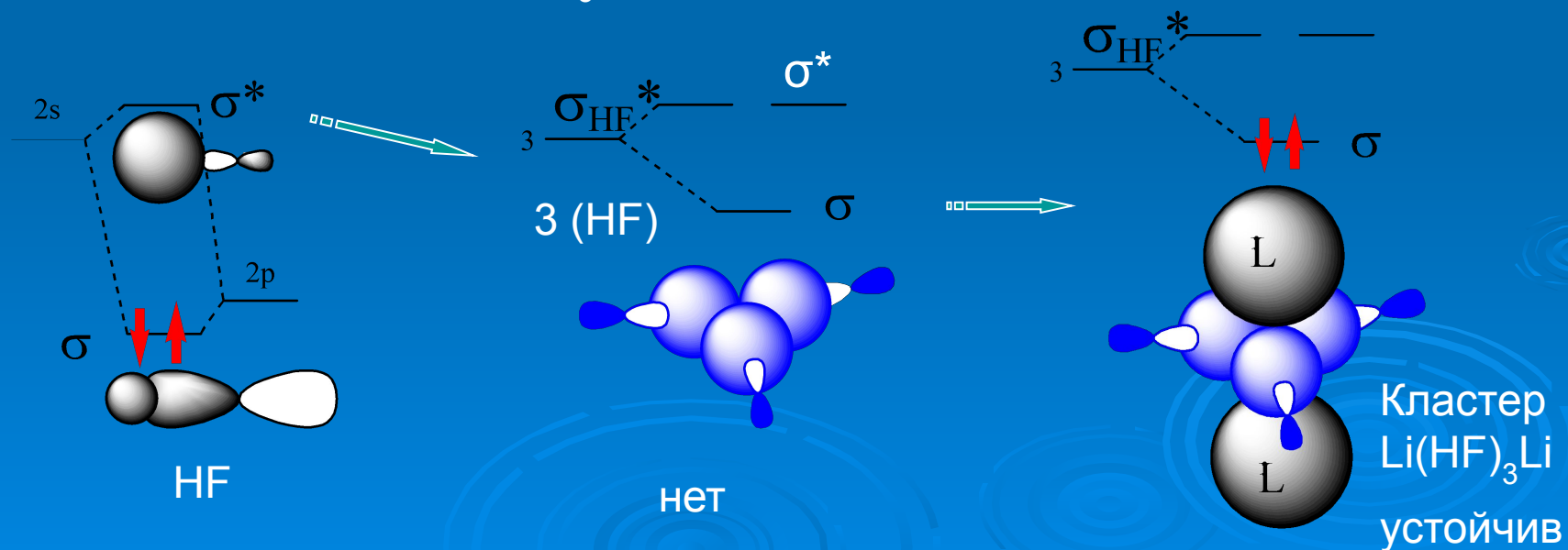
Устойчива ли структура He_2 ?

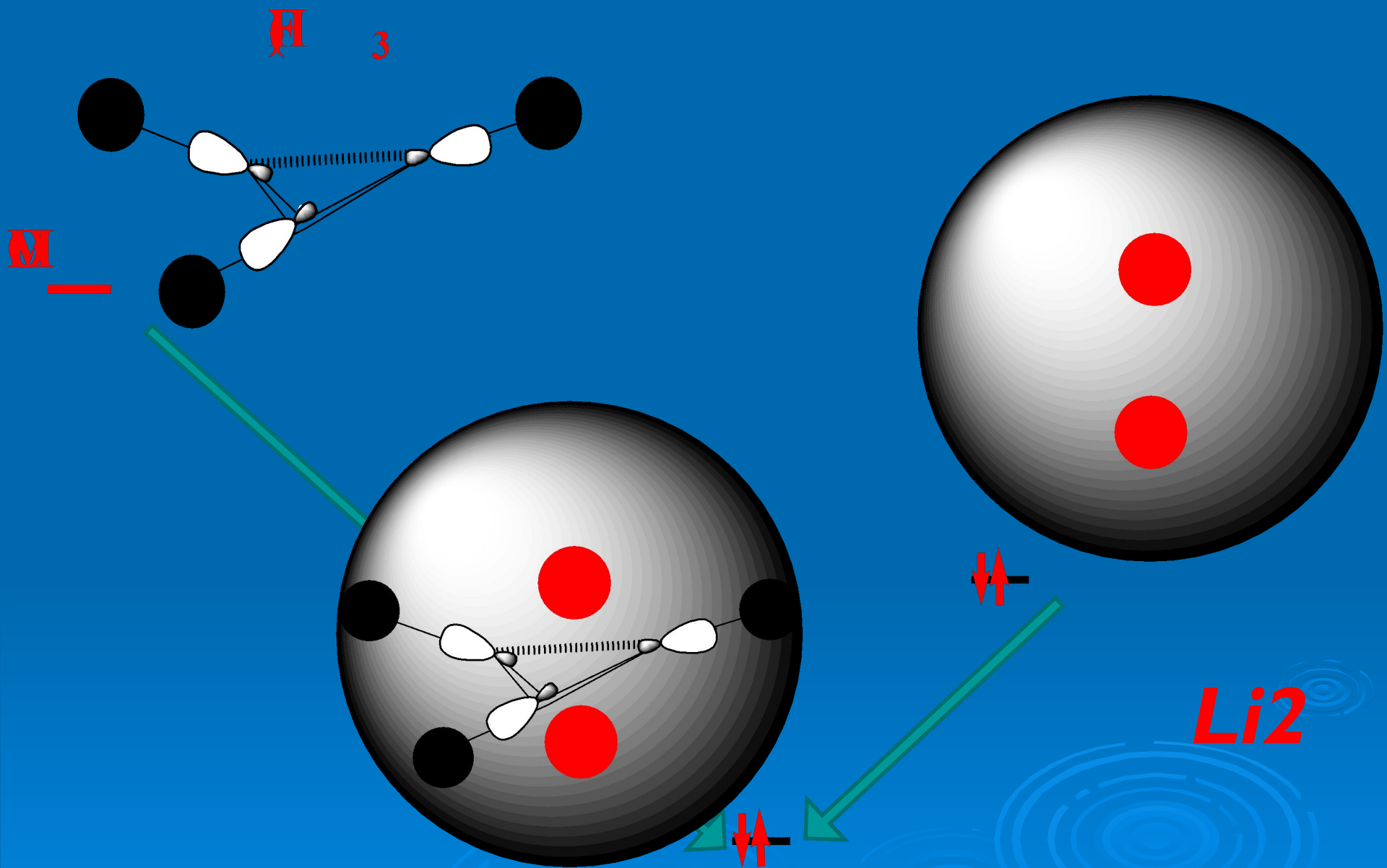


но He_2^*



Устойчива ли структура $(\text{HF})_3$?



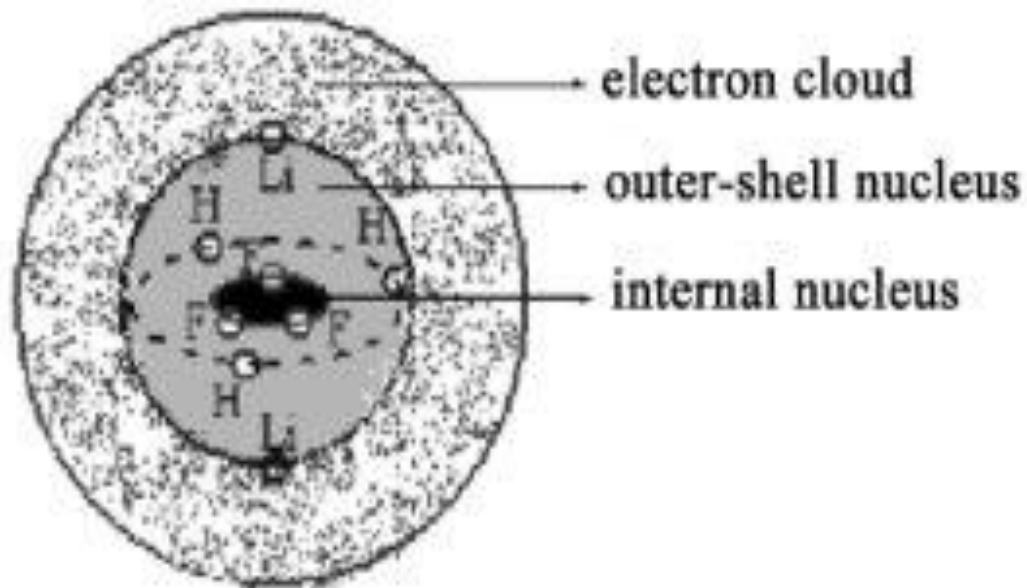


Кластер $\text{Li}(\text{HF})_3\text{Li}$ устойчив

superatom containing double shell nucleus: $\text{Li}(\text{HF})_3\text{Li}$



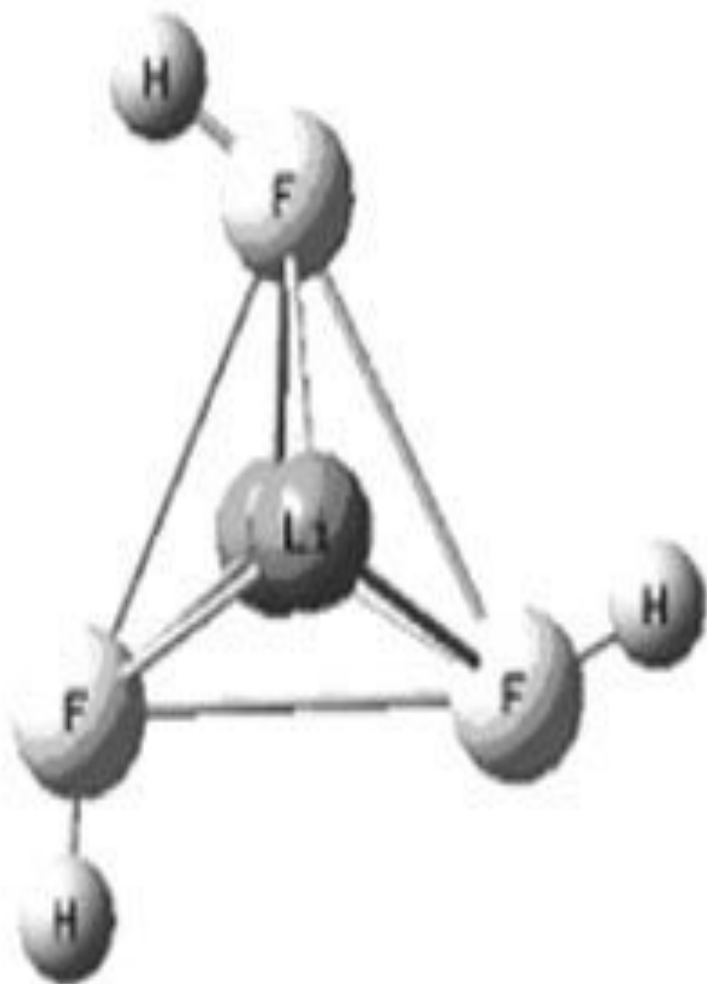
(a)



(b)

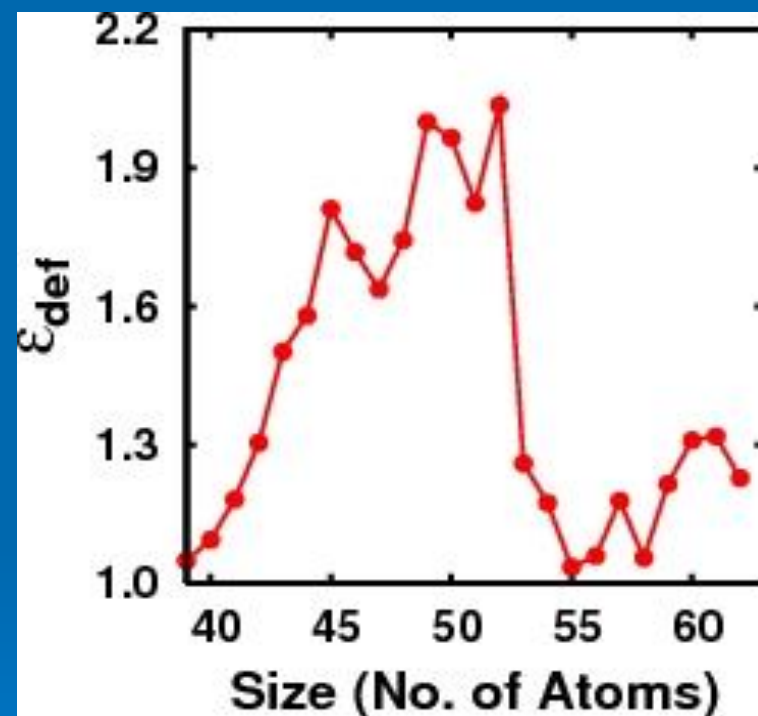
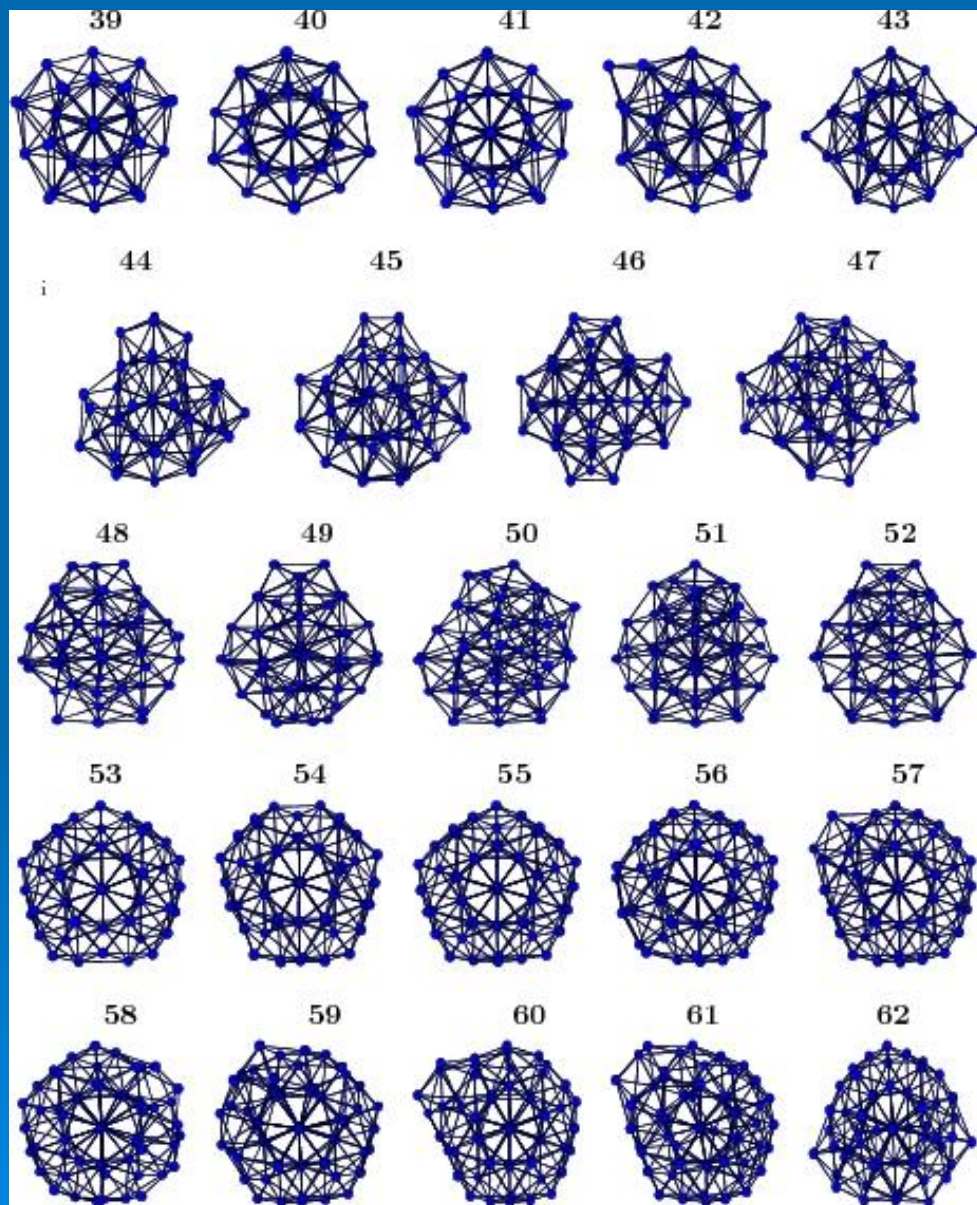
- (a) HOMO plot with the 0.01 contour surfaces for the $\text{Li}(\text{HF})_3\text{Li}$ with the distended electron cloud.
- (b) Sketch map of the superatom $\text{Li}(\text{HF})_3\text{Li}$ with the double shell nucleus

Optimale structure and geometrical parameters for $\text{Li}_2(\text{HF})_3$ cluster



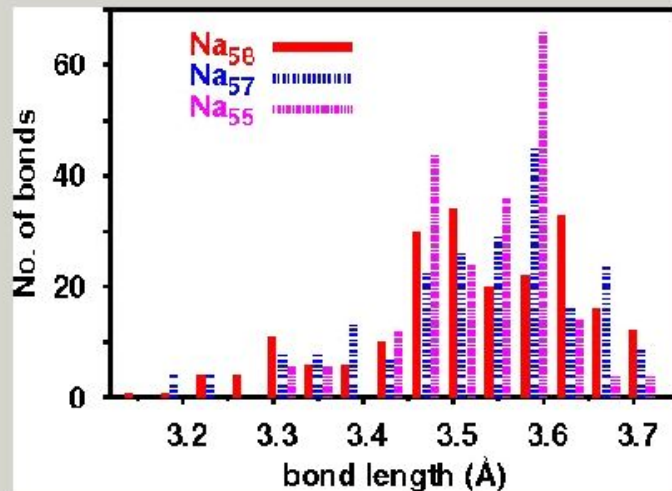
	R	$\nabla^2 \rho(r)$	Q
Li-Li	2.769		Li + 0.24
Li-F	2.072	0.117	F - 0.69
F-F	2.670	0.052	H + 0.53
H-F	0.950	-2.360	
$\angle \text{FFF}$	60.0		

GS geometry of Na_n ($n=39-62$)

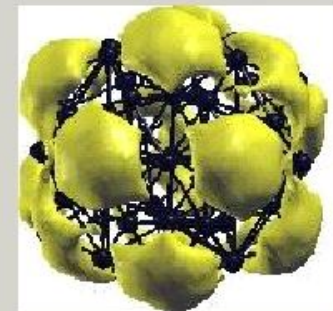


◆ Deformation parameter

Electronic Effect - Connectivity



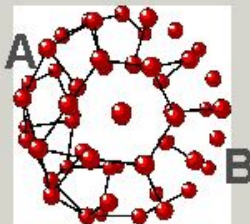
Side A



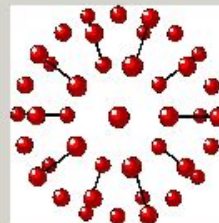
Side B

◆ Isosurface of ELF at 0.79 in Na₅₈

$R_{ij} \leq 3.45$



B



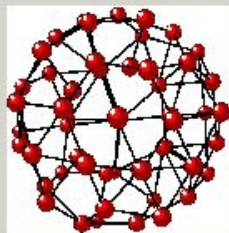
◆ Connectivity of short bond lengths

Na₅₈ : strongest but inhomogeneous

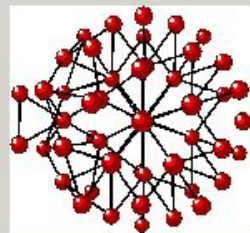
Na₅₇ : intermediate between Na₅₈ and Na₅₅

Na₅₅ : weak but homogeneous

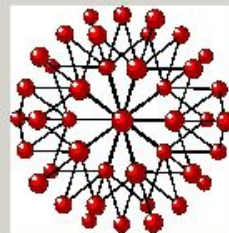
$R_{ij} \leq 3.55$



Na₅₈



Na₅₇



Na₅₅

«Малые» взаимодействия

- Кластер $(HF)_3$ стабилен в над-кластере $Li(HF)_3Li$ после получения двух электронов с образованием аниона $[(HF)_3]^{2-}$
- Кластер $VSi_{16}F$ имеет ионную связь
- Кластер Pt_{13} из 13 атомов Pt приобретает магнитные свойства
- Подобные кластеры выступают как единое целое – как индивидуальные атомы – **суператомы,**

Но совершенно других элементов !

Кластеры алюминия

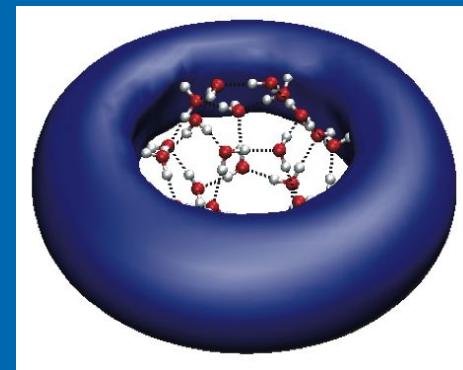
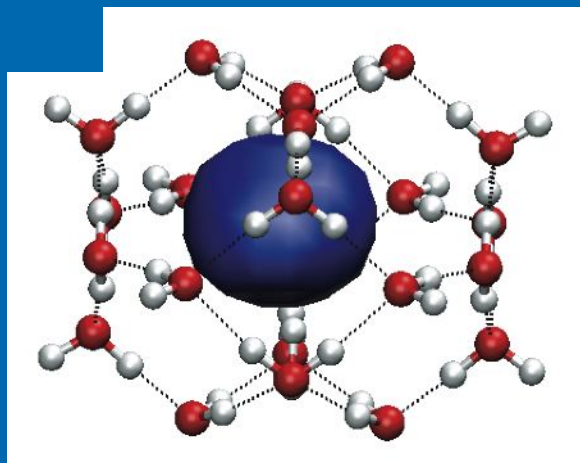
Al_7 = свойства, идентичные атому германия Ge .

22 валентных электрона, и конфигурация $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^2$.

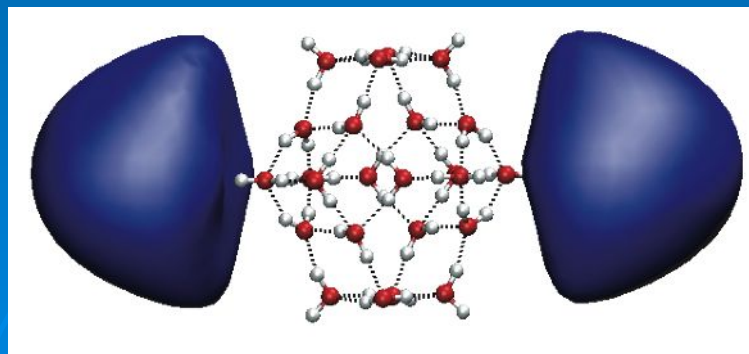
Al_{13} = свойства, идентичные атому галогена, более похожим на атом Cl.

Al_{14} = свойства, идентичные атому щелочного металла

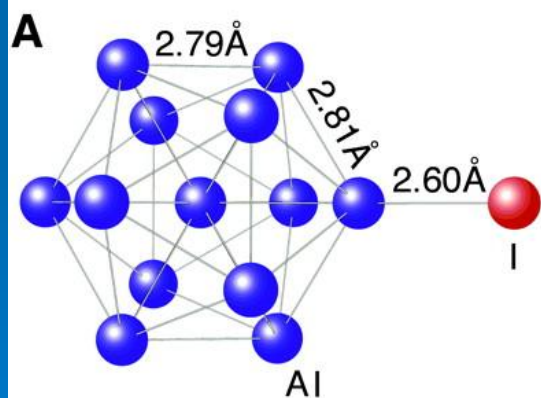
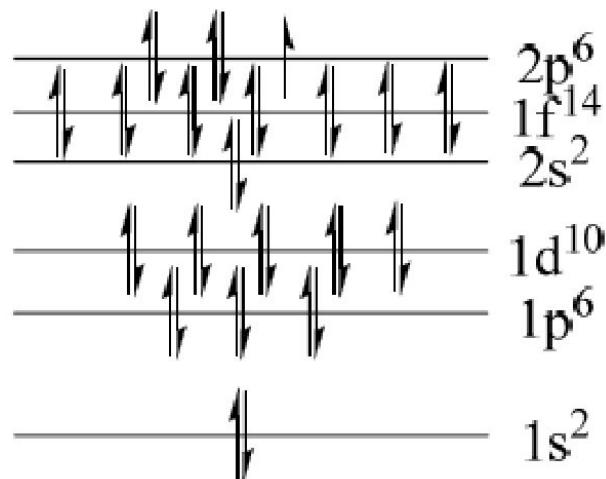
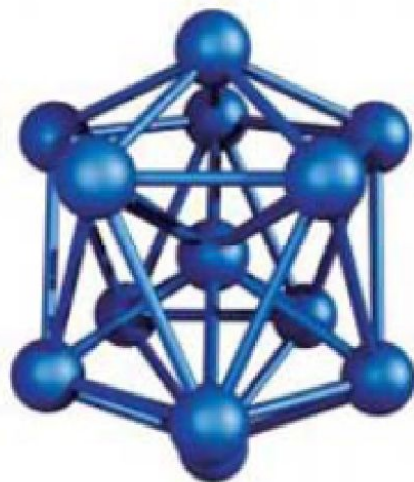
Inherent structure and excess electron dynamics of water cluster anions, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$



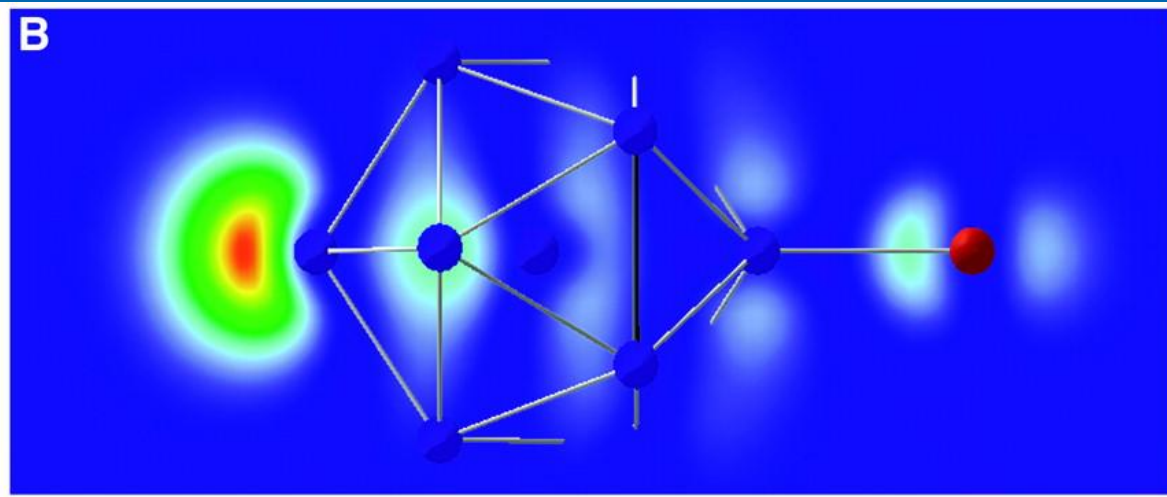
John M. Herbert
Department of Chemistry
University of California, Berkeley



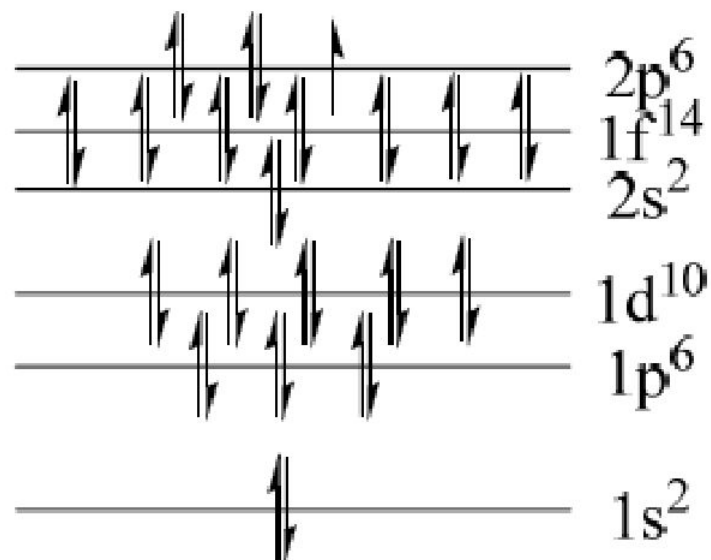
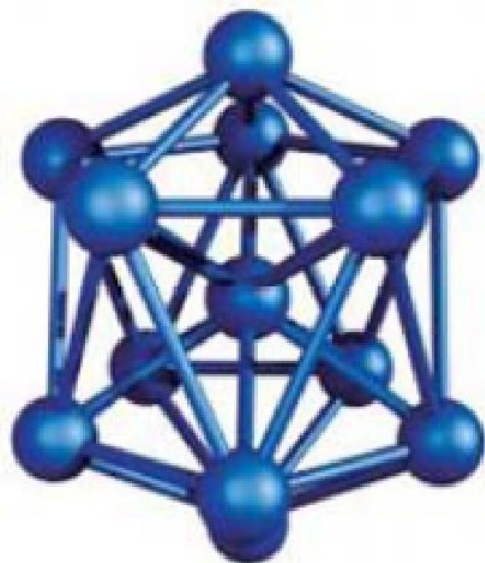
Структура икосаэдра Al_{13} - кластера и его «суперорбитали»



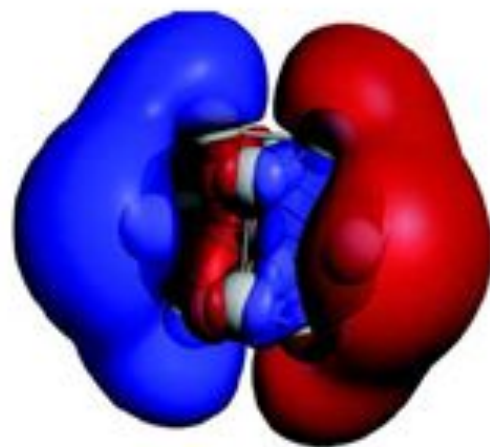
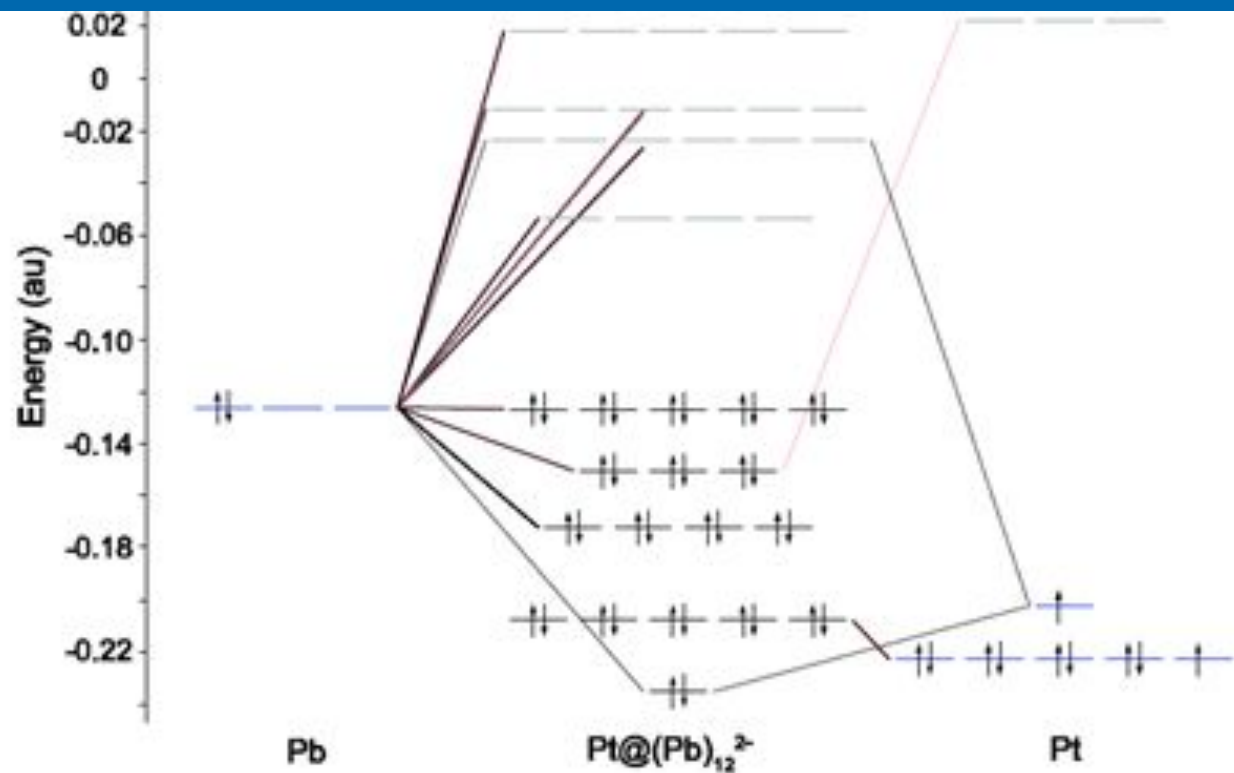
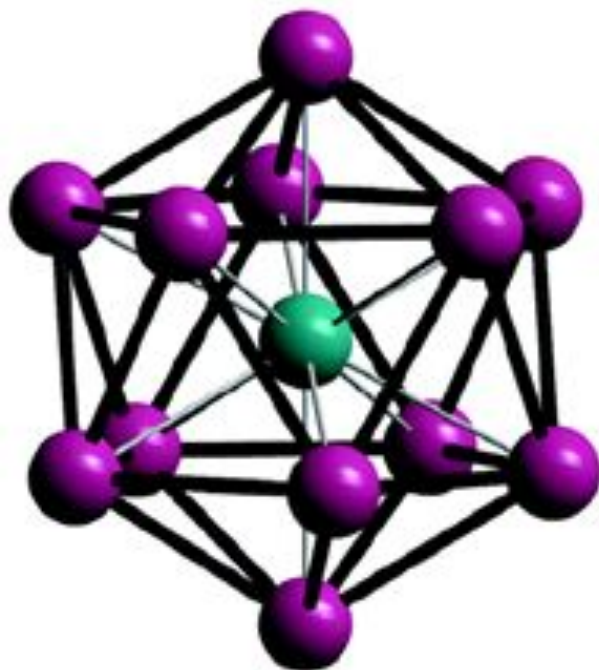
свойствам идентичен
 Brt ,



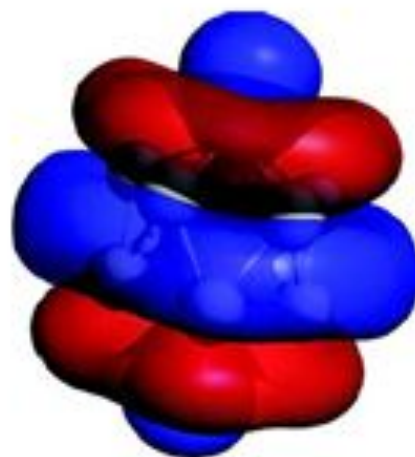
Charge density map of the HOMO



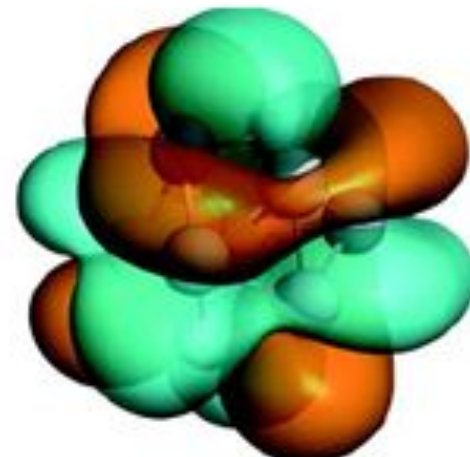
The icosohedral structure of Al_{13} and its electron count 2 are shown (also the ordering of cluster orbitals by the jellium model).



HOMO-1

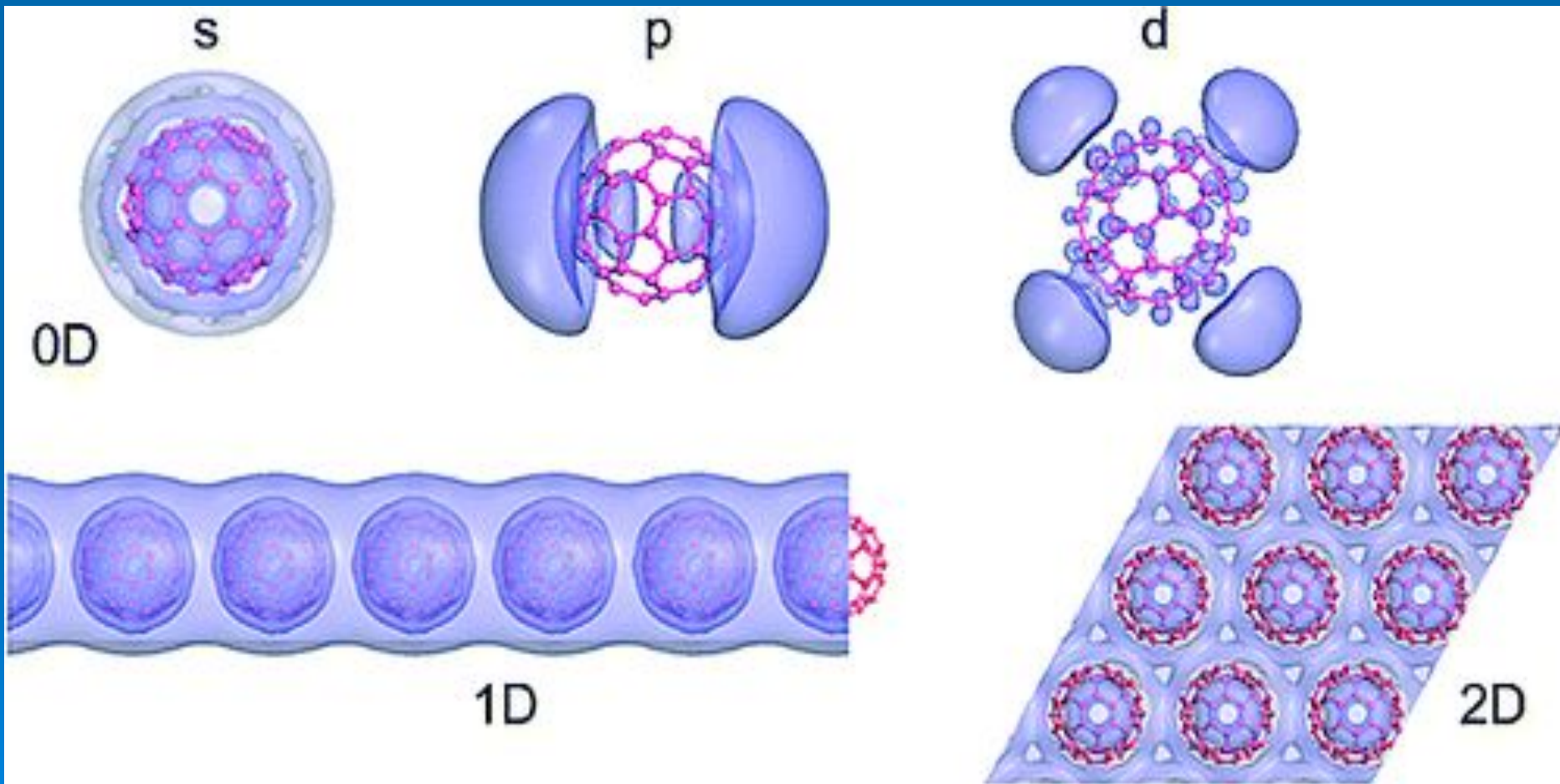


HOMO

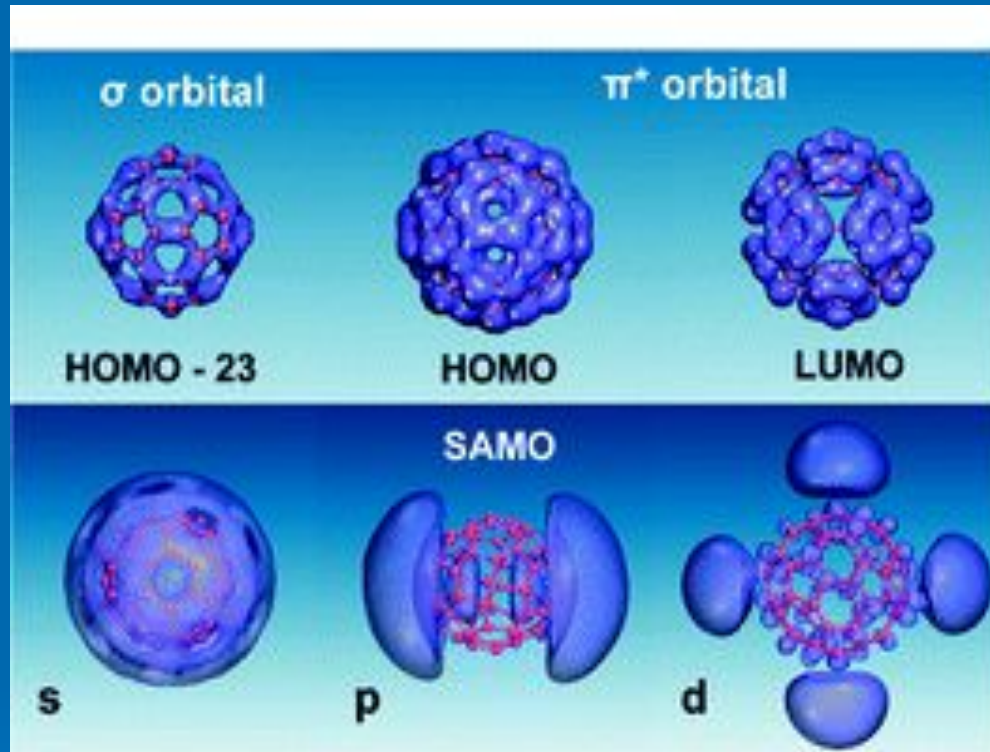


LUMO

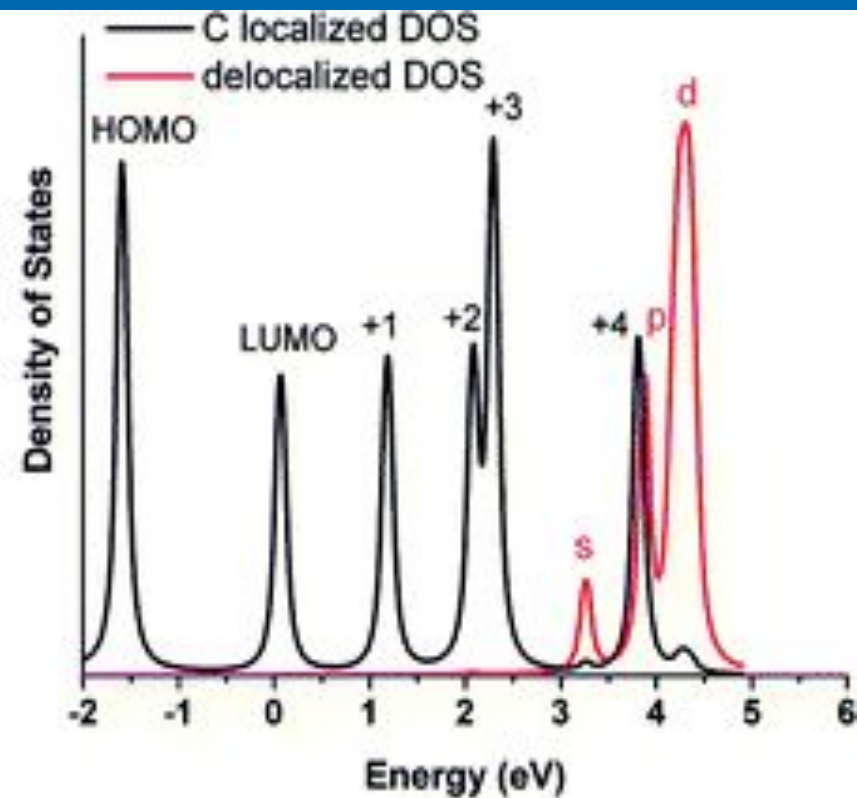
The Superatom States of Fullerenes and Their Hybridization



The Superaom States of Fullerenes and Their Hybridization



(a)



(b)

- a) DFT calculated orbitals of the σ (HOMO and LUMO) and s-, p-, and d-SAMO states.
- b) Density of states of a single C₆₀ molecule (black line) and that not bound C atoms (red line). The energy of LUMO is set to zero.

атомы алюминия могут соединяться в упорядоченные устойчивые кластеры, мимикрирующие под другие элементы периодической таблицы.

Так, опыты показали, что упорядоченная группа из 13 атомов алюминия выступает в химических реакциях "в роли" единственного атома иода, то есть ведёт себя как иод. А 14-атомный алюминиевый кластер словно "превращается" в бериллий. В химическом плане.

Кластеры алюминия

Al_7 = свойства, идентичные атому германия Ge .

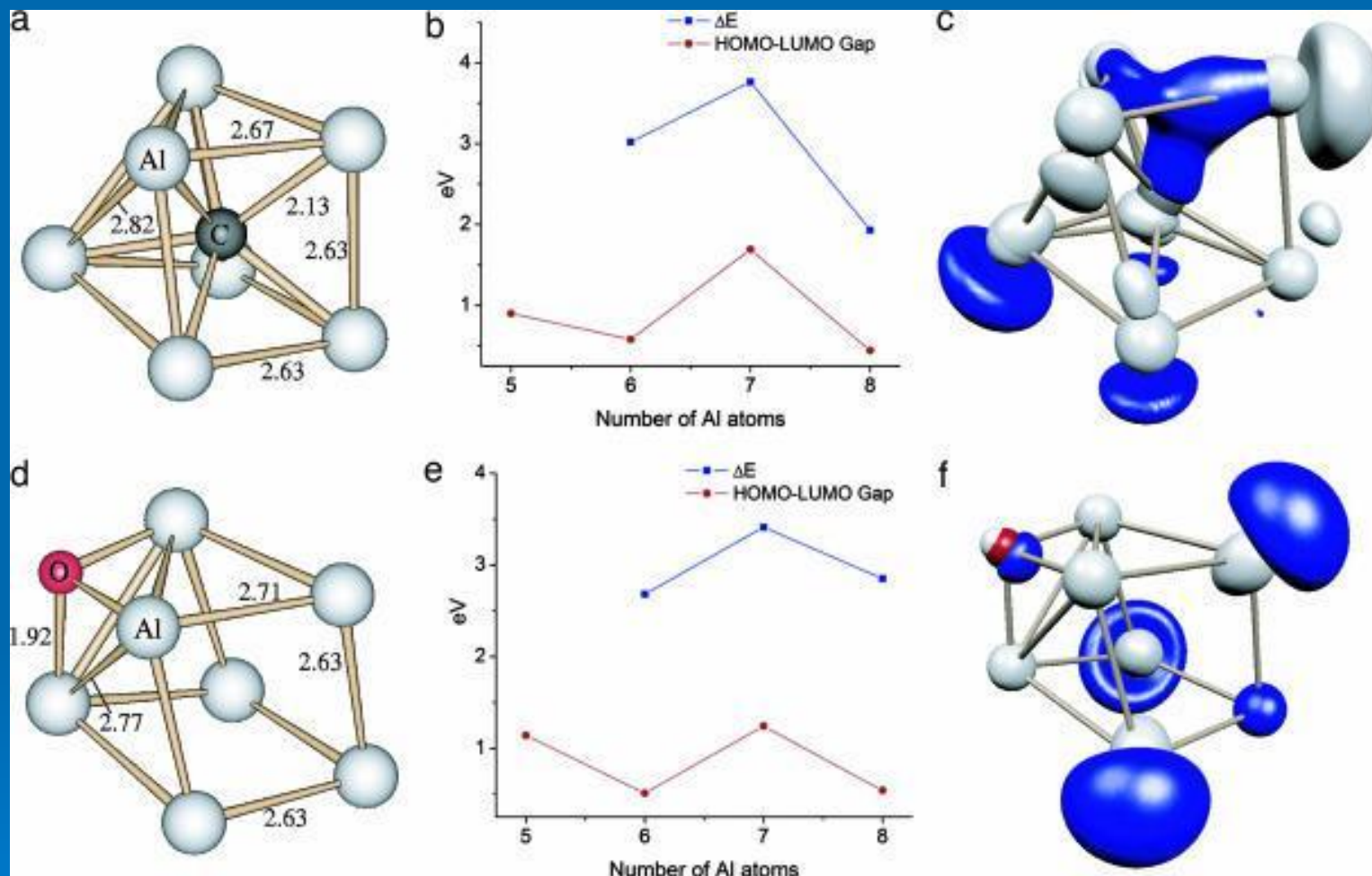
Al_{13} = свойства, идентичные атому галогена, более похожим на атом Cl.

Al_{14} = свойства, идентичные атому щелочного металла

Al_{23} = ?

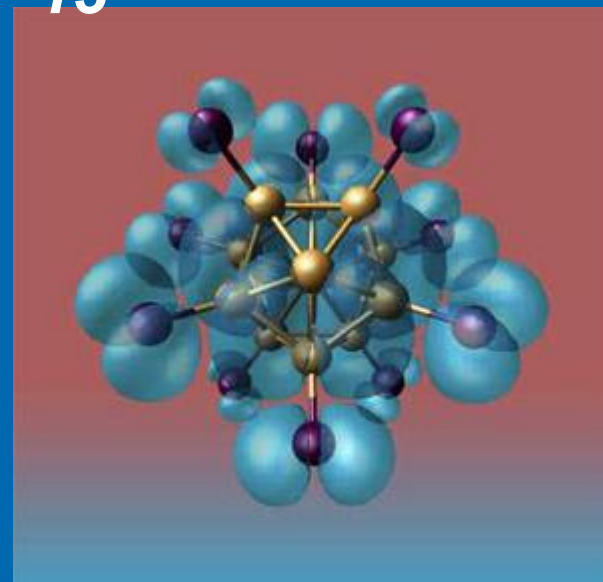
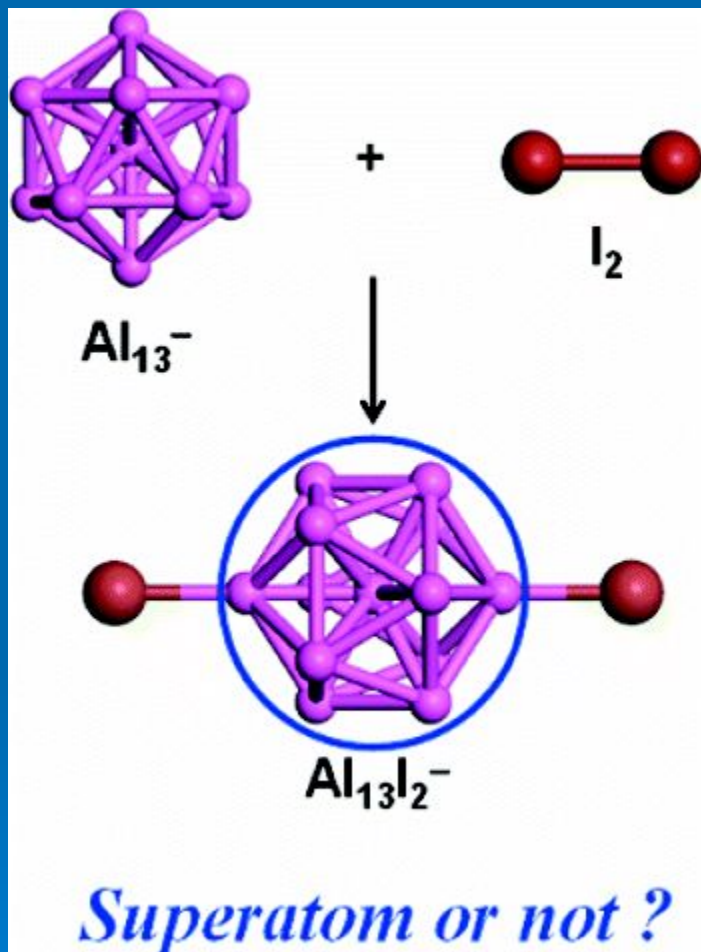
Al_{37} = ?

Кластеры $(\text{Al})_7\text{C}$ и $(\text{Al})_7\text{O}$



имитация GeC GeO

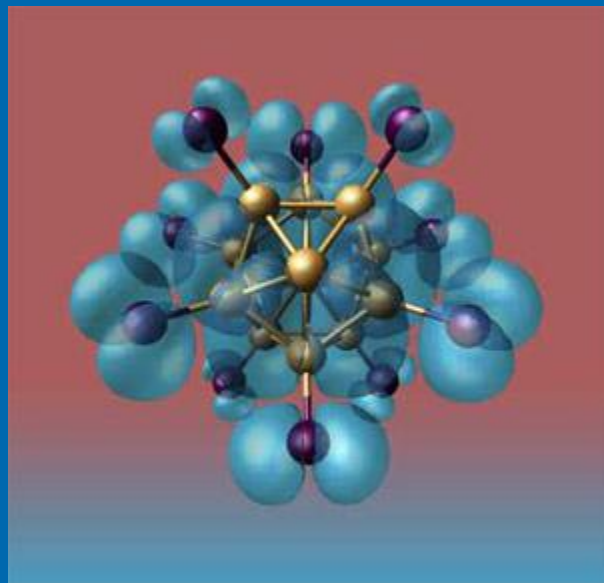
“суператом” Al_{13}



вид электронных оболочек кластеров Al_{13} , Al_{23} и Al_{37} похож не на образующие их атомы Al, а на атомы благородных газов (по крайней мере, в описанной реакции окисления).

(img.slate.msn.com)

Суператомы — кластеры, образованные атомами определенного элемента, свойства которых неожиданно оказываются похожими на свойства отдельных атомов совершенно других элементов (изображение с сайта img.slate.msn.com)



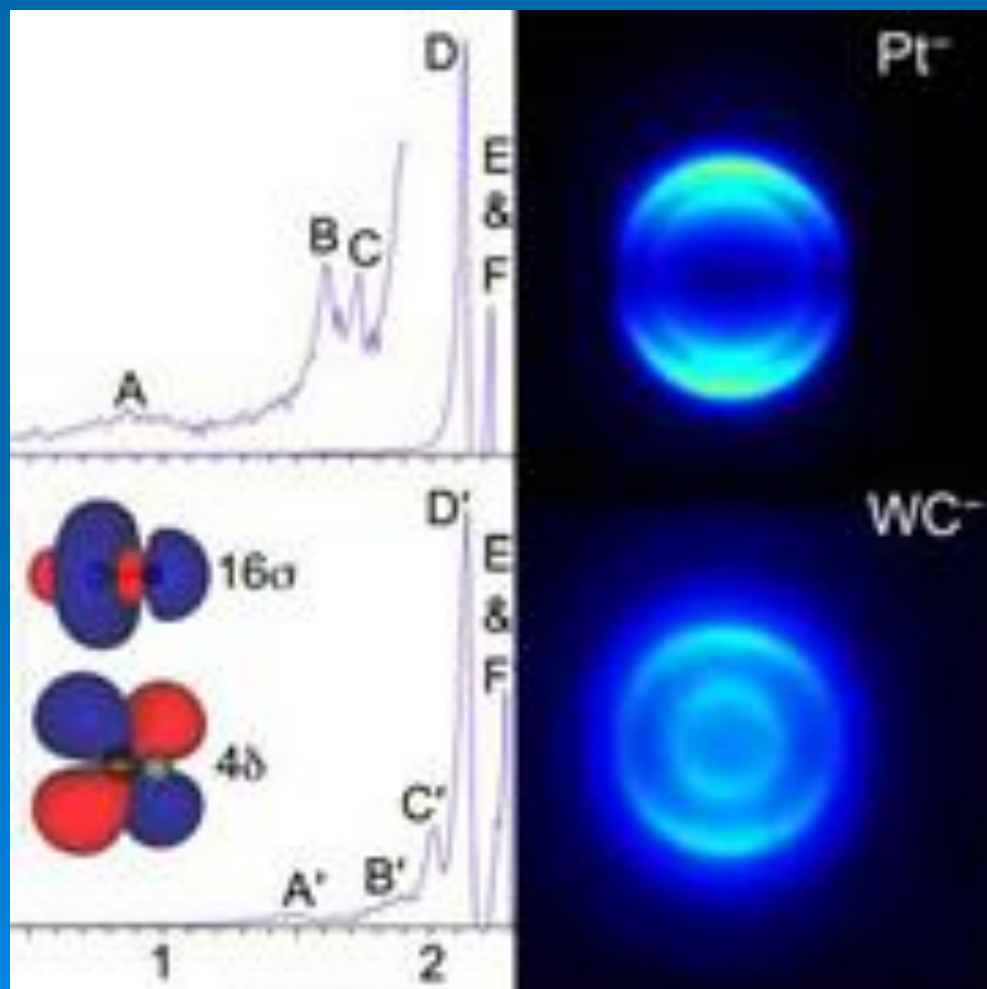
вид электронных оболочек кластеров Al_{13} , Al_{23} и Al_{37} похож не на образующие их атомы Al, а на атомы благородных газов (по крайней мере, в описанной реакции окисления).

Например, электронную структуру кластера Al_{13}^- , имеющего 22 валентных электрона, можно записать как $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^2$.

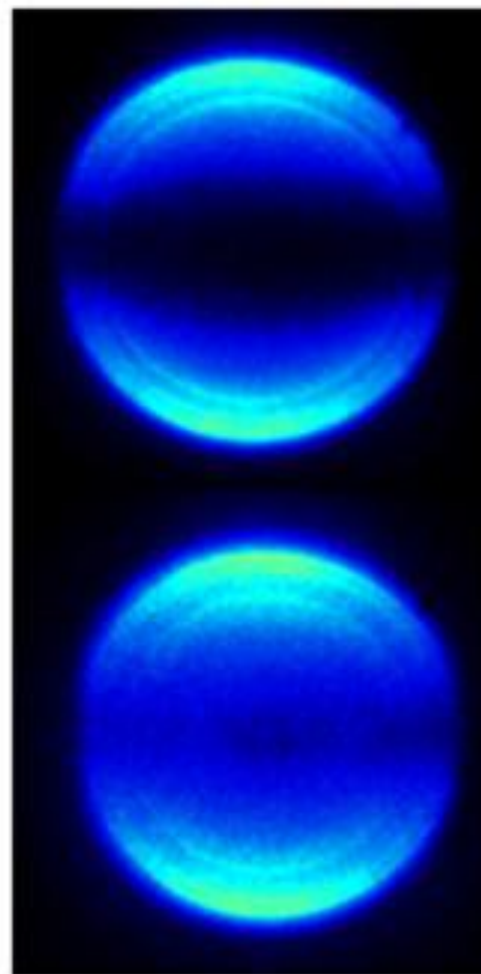
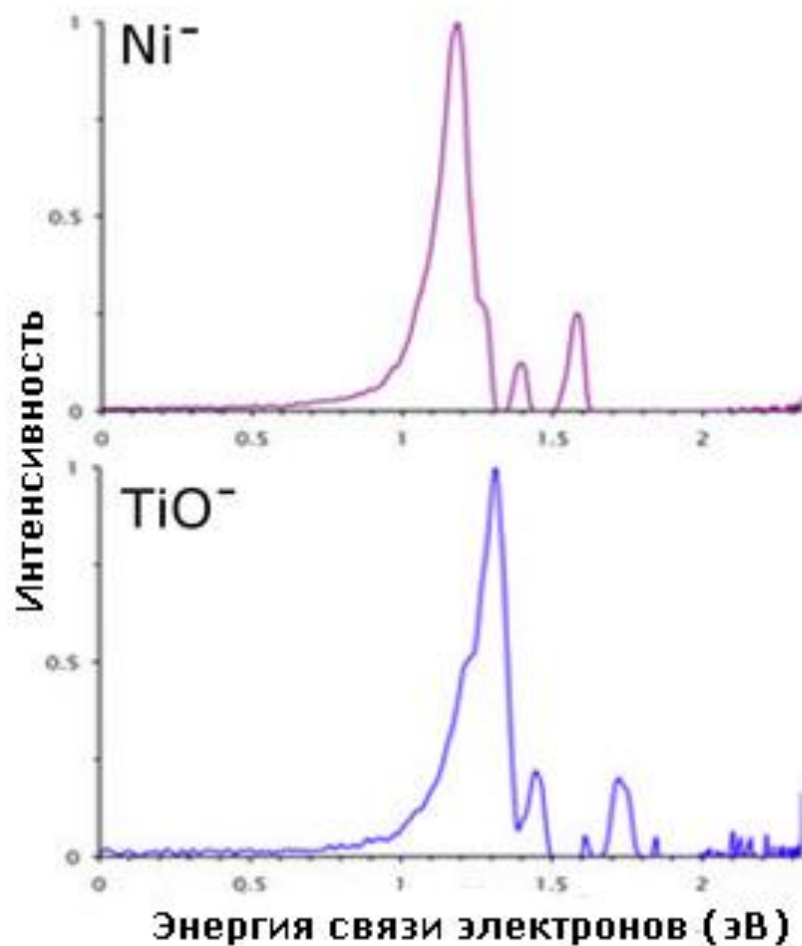
Группа профессора Андреаса Шмидта-Отта (**Andreas Schmidt-Ott**)
Группа профессора Андреаса Шмидта-Отта (Andreas Schmidt-Ott) и доктора Кристиана Пейнеке (**Christian Peineke**)
нашла такие же устойчивые "положения" для серебра, число атомов для этого элемента 9, 13 и 55.



они нагрели серебряную спираль до температуры 900 градусов Цельсия (чуть ниже температуры плавления металла). Над нитью, находящейся в атмосфере инертного газа аргона, образовался пар из атомов Ag, которые соединились между собой и образовали суператомы, имеющие небольшой положительный заряд (благодаря примеси атомов калия, который часто сопутствует Ag).



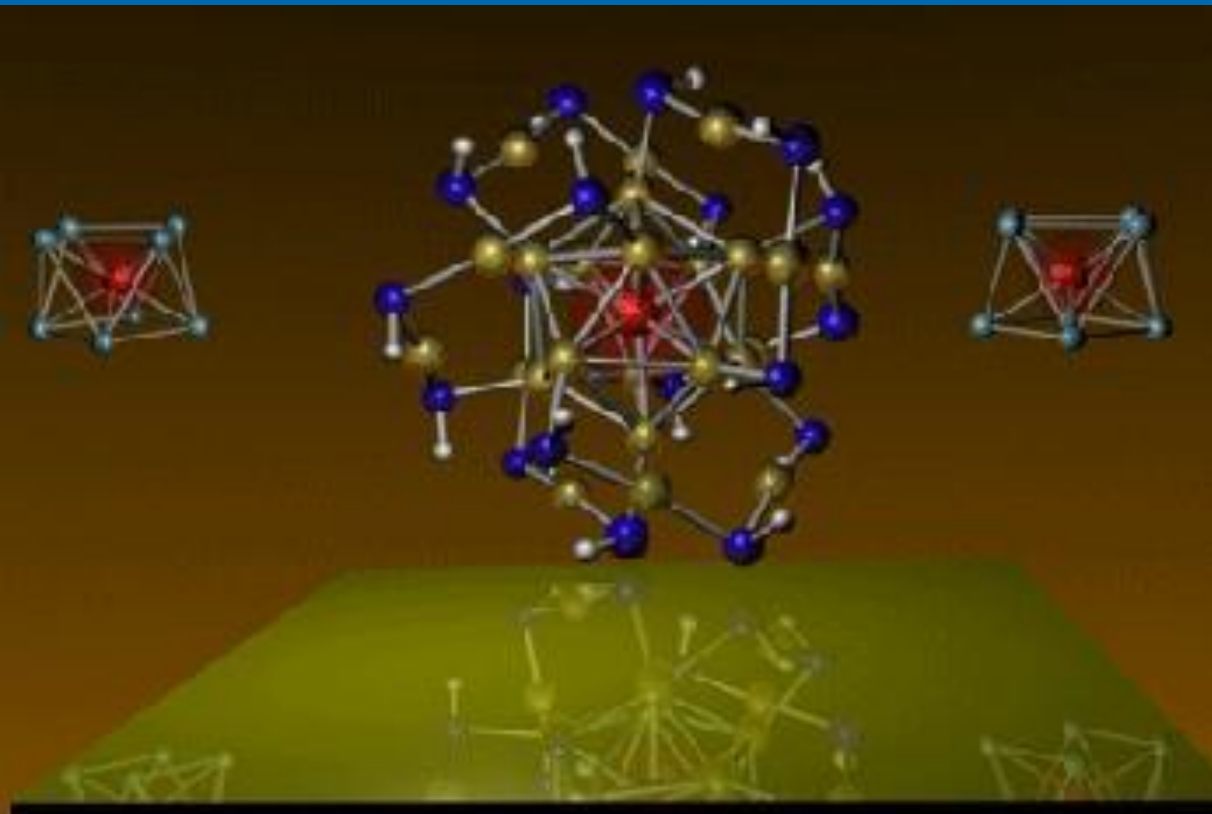
Сравнение данных, полученных при изучении платины и "изоэлектронного" ей карбида вольфрама, показало, что перед учёными практически братья-близнецы (фото Castleman lab, Penn State University).

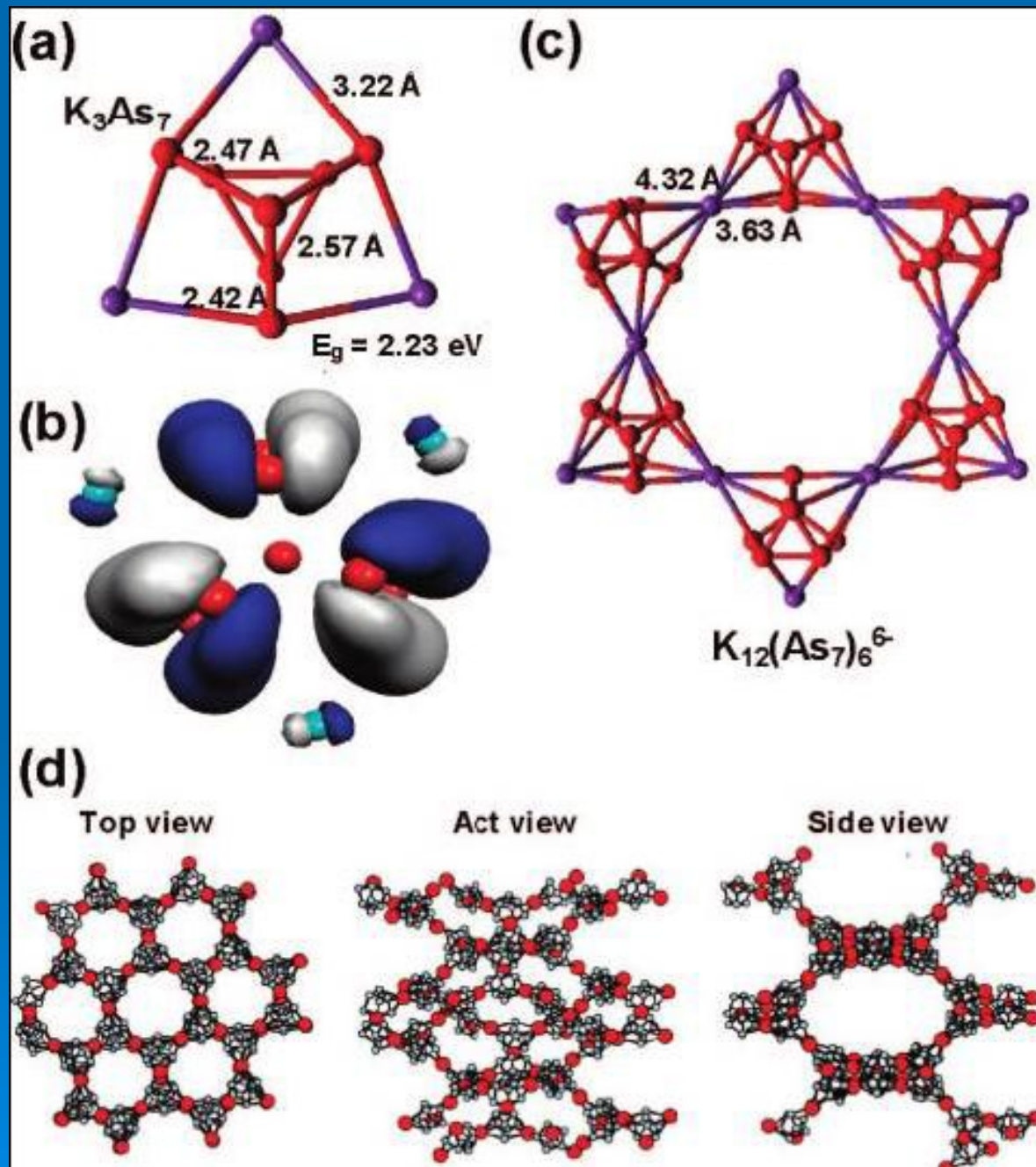


Сравнение графиков энергетических пиков и "фотографий" излучающих электроны атома никеля (справа сверху) и молекулы монооксида титана (справа снизу). Подобия видны с первого взгляда (фото Castleman lab, Penn State University).

Магнитные суператом

Магнитные суператомы VCs_8 and $\text{MnAu}_{24}(\text{SH})_{18}$ воспроизводят свойства марганца. Кластер MnAu_{24} окружен SH-группами, защищающими ядро кластера от внешних атак, что позволяет использовать его в химии.



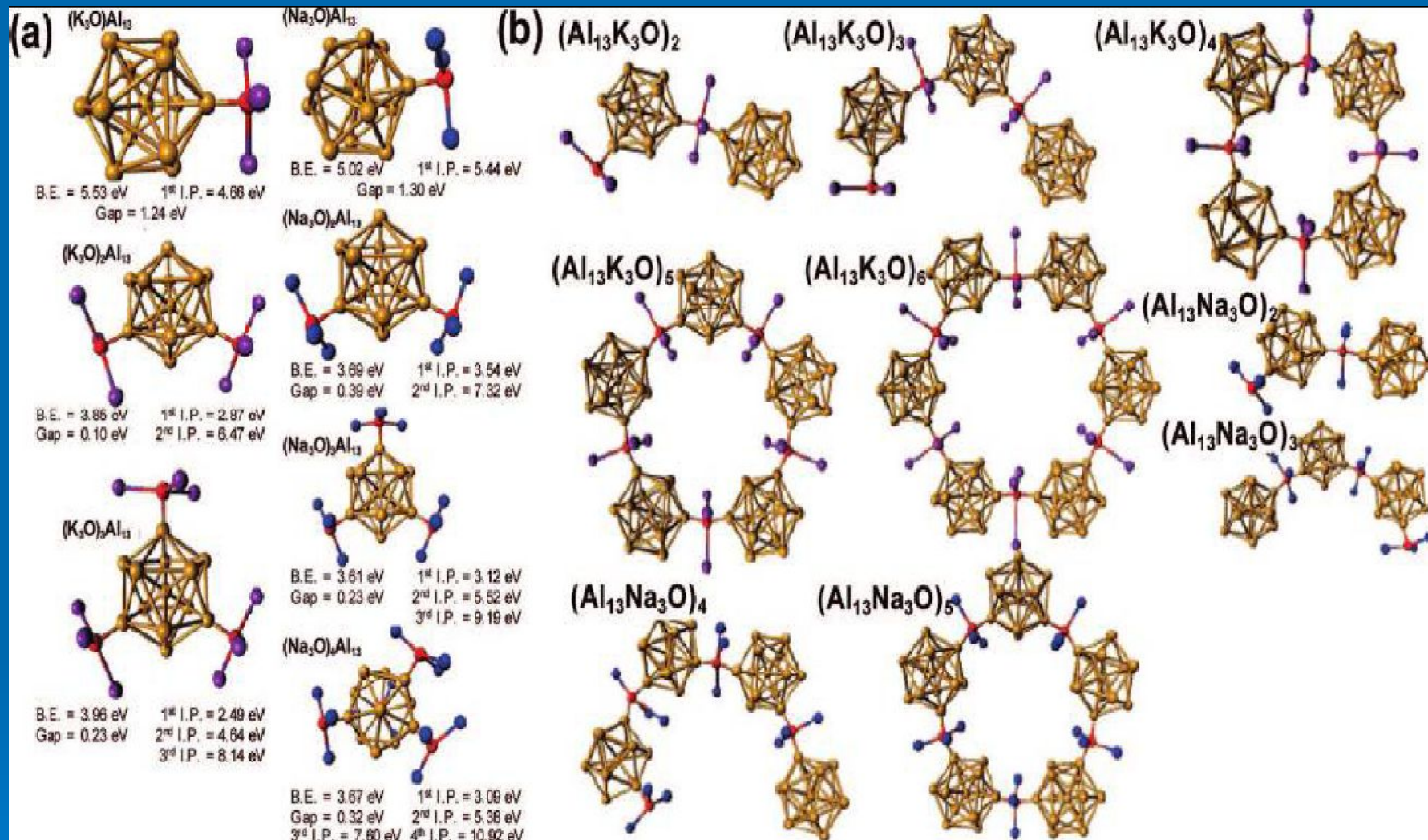


(a) Расчетные длины связей (в Å) для K_3As_7 .

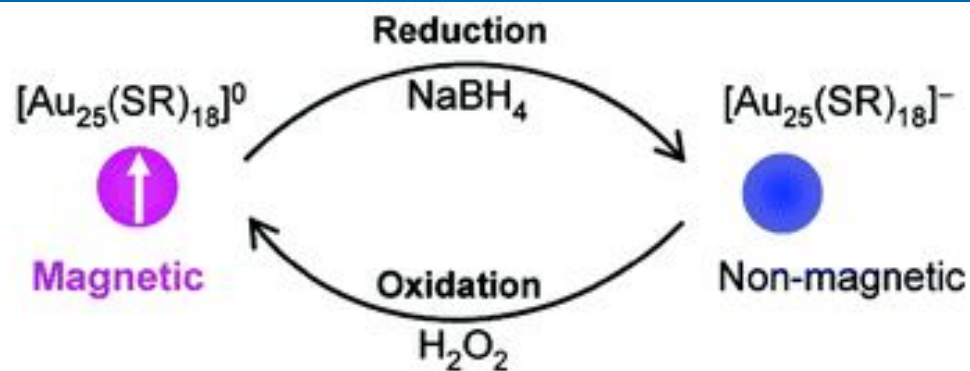
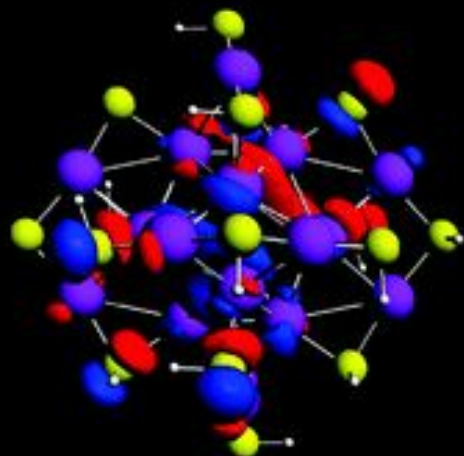
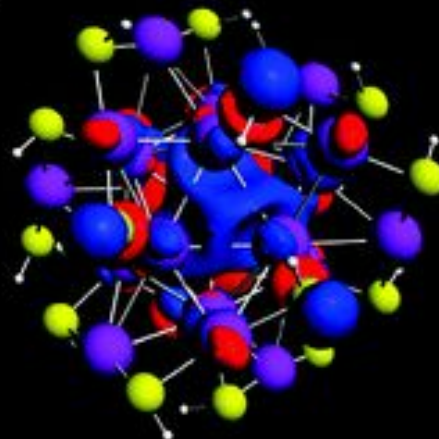
(b) Распределение электронной плотности в K_3As_7 .

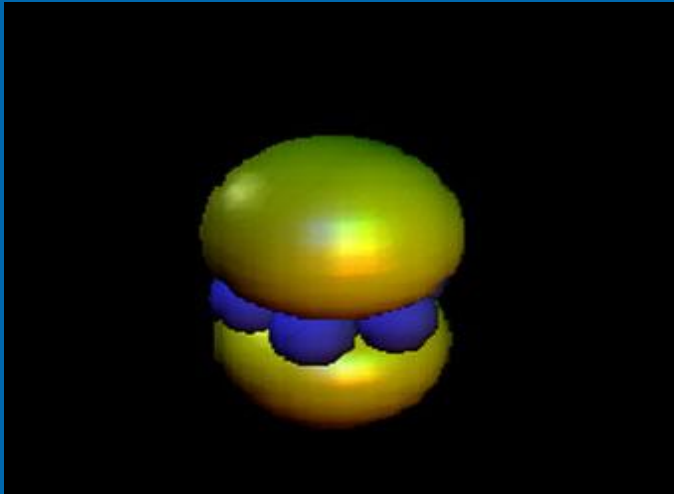
(c) Стабильный ансамбль из кластеров As_7^{3-} .

(d) экспериментальные кристаллографические данные для K_3As_7 кластеров из As_7^{3-} .

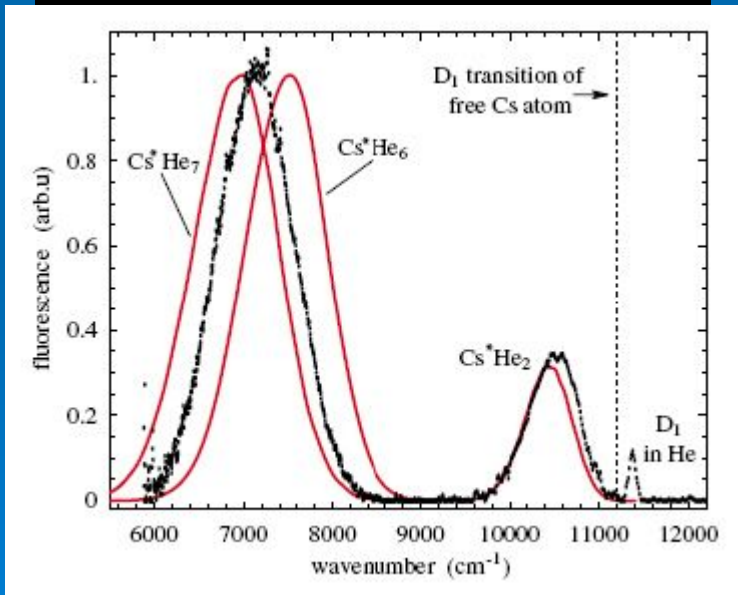


Calculated binding energies and ionization potentials for discrete molecules created from ultrahalogenic Al_{13} clusters and KnO and Na_nO units.
(b) Larger molecular assemblies with ultra-alkali K_3O and Na_3O motifs.

A**B****C**rotate
 $\rightarrow$ **D**

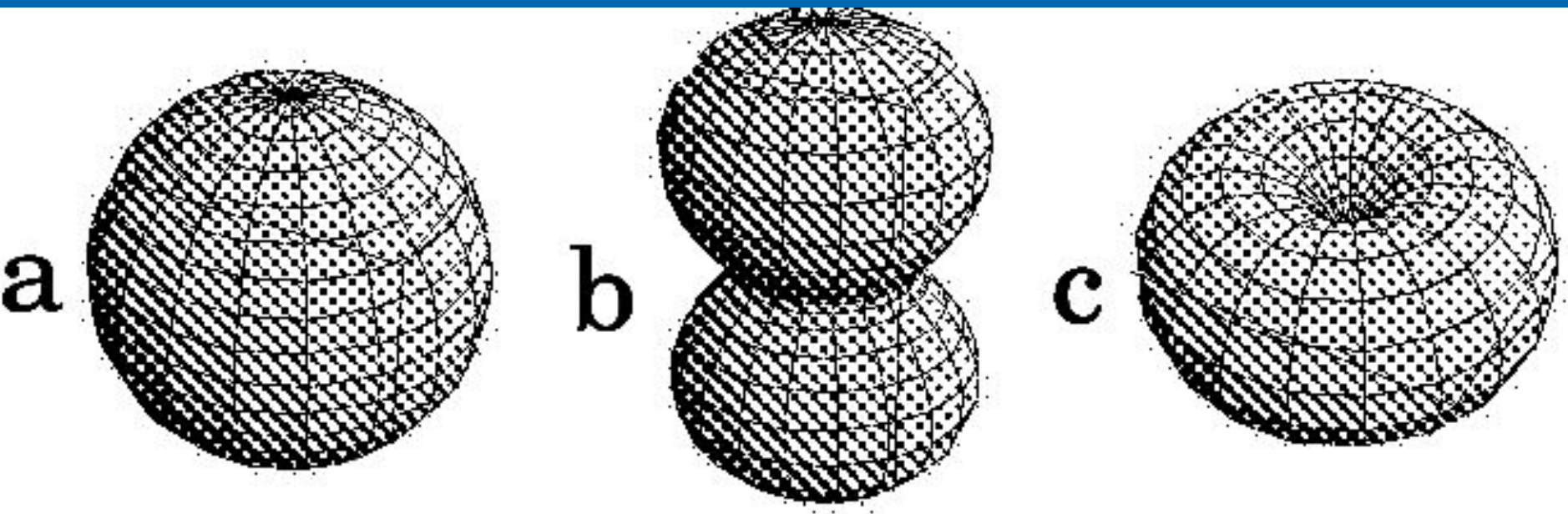


, изображение комплекса Cs^*He_7
 Желтым цветом показан атом цезия,
 синим – гелий (сайта PhysicsWeb.org.)
 Компьютерная модель молекулы Cs^*He_7 .
 Атом цезия в возбужденной 6P-форме
 окружен кольцом атомов гелия.



Комплекс образуется при возбуждении
 лазером атомов цезия, введенных в
 матрицу твердого гелия при близкой к
 абсолютному нулю температуре и
 повышенном давлении. Два новых
 соединения - Cs^*He_2 и Cs^*He_7 - были
 идентифицированы по спектру
 флуоресценции.

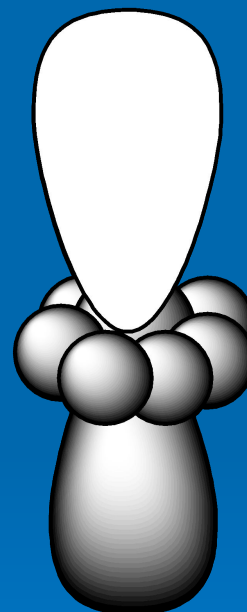
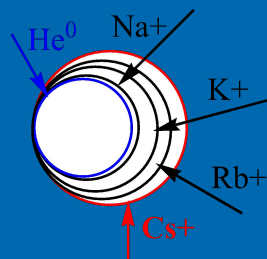
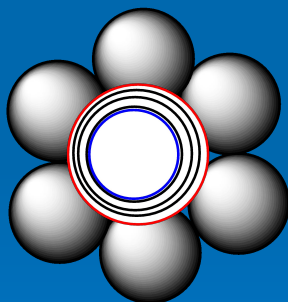
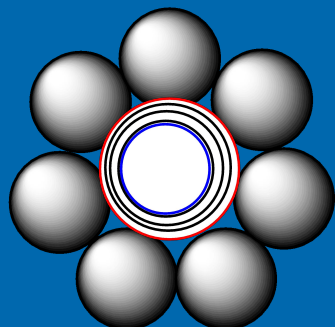
Известны комплексы (эксиплексы) Na^*He_4 , K^*He_6 и Rb^*He_6

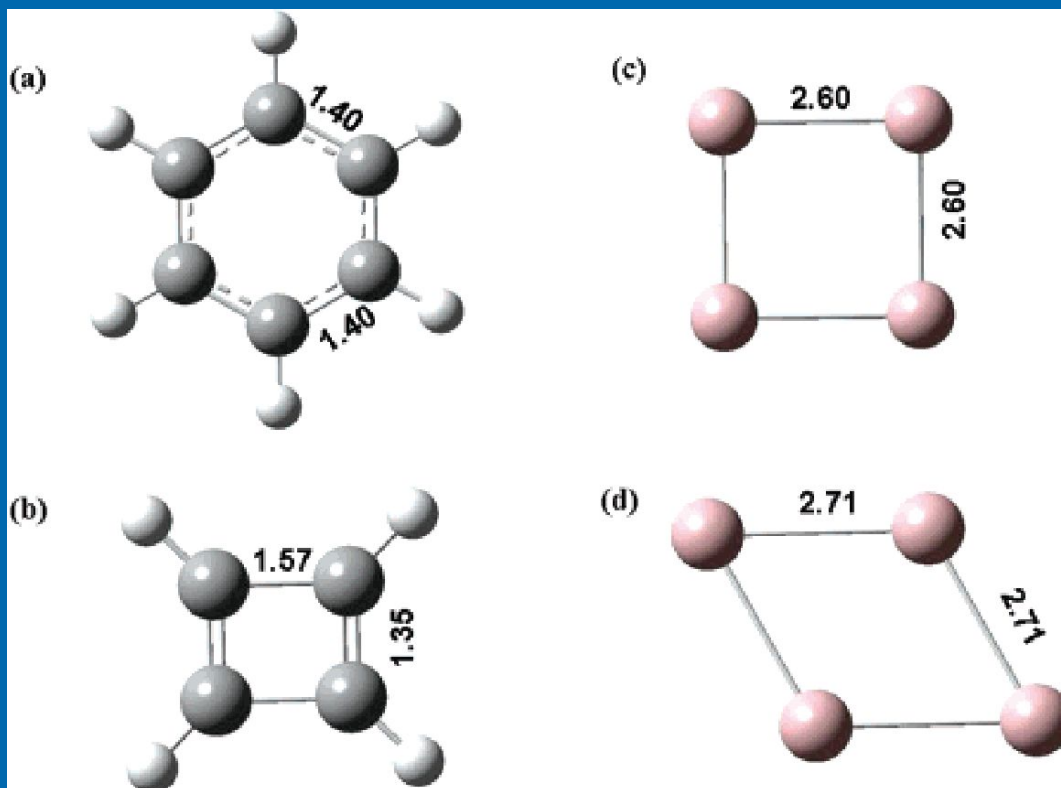


Electronic distributions of free Cs in its lowest excited levels:
a) spherical distribution of 6P_{1/2} level ($|MJ| = 1/2$),
b) and (c) respectively are dumbbell shaped and apple-like distributions of 6P_{3/2} levels ($|MJ| = 1/2, 3/2$).

Геометрия эксиплексов Металл* He6/7

	Li	Na	K	Rb	Cs	He
Радиус атома, nm (10^{-9} м)	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,105
Радиус иона Ξ^+ nm (10^{-9} м)	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,093





Optimized geometries of the aromatic and anti-aromatic systems:

(a) C_6H_6 ,

(b) C_4H_4 ,

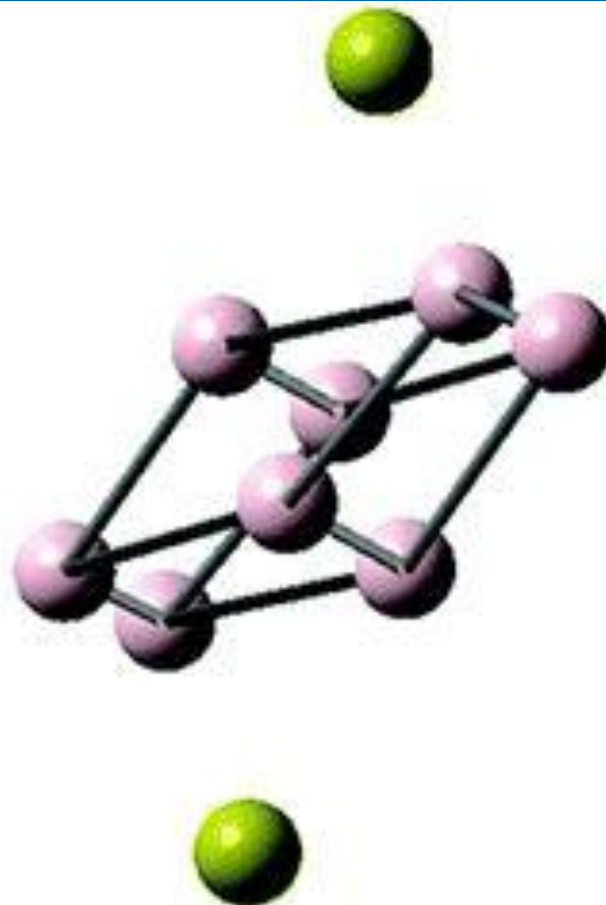
(c) $[\text{Al}_4]^{2-}$,

(d) $[\text{Al}_4]^{4-}$. The bond lengths are reported in Å.

all-metal aromatic molecules

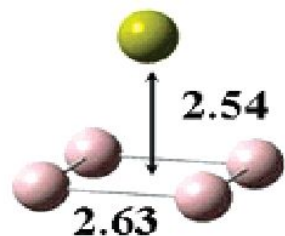


Organic aromatic π -stacking

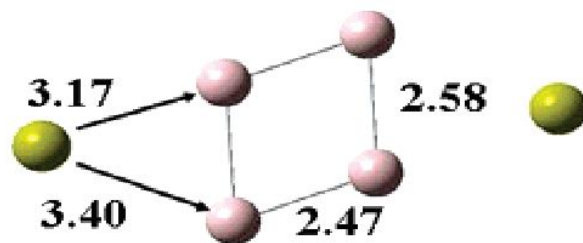


All-metal aromatic supercluster

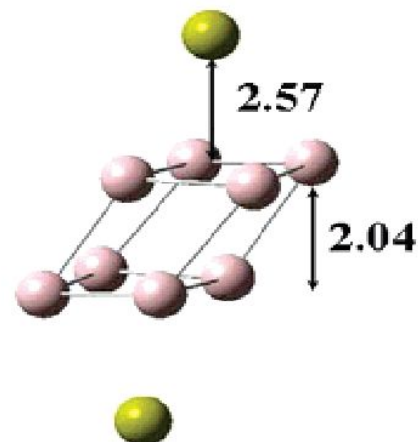
The structures of $([\text{Al}_4]^{2-} \text{Ca}^{2+})_2$



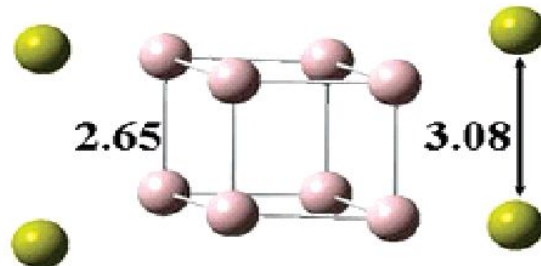
(a)



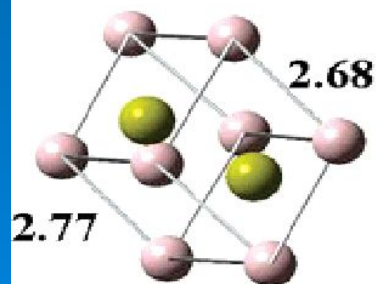
(d)



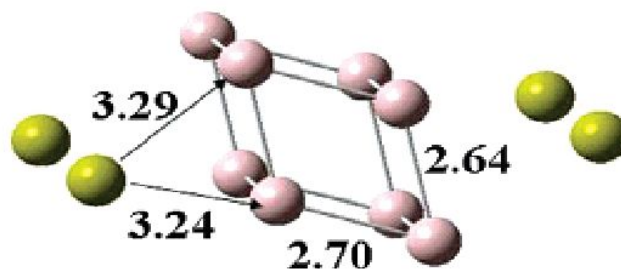
(b)



(e)



(c)



(f)

Optimized geometries of the aromatic and anti-aromatic metal chelated neutral species:

- a) $[Al_4]^{2-} Ca^{2+}$,
 b) $[[Al_4]^{2-}]_2 (Ca^{2+})_2$

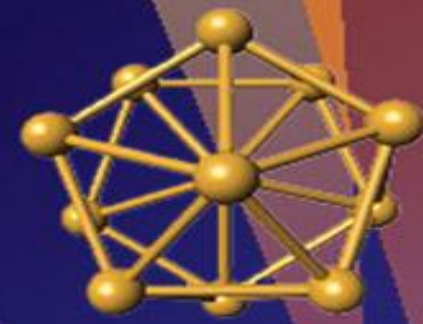
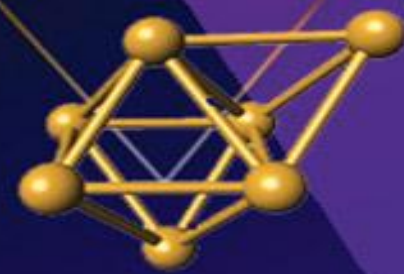
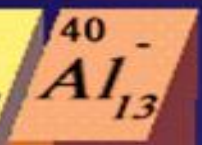
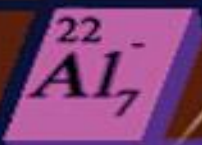
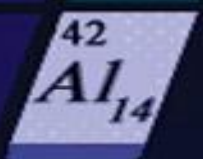
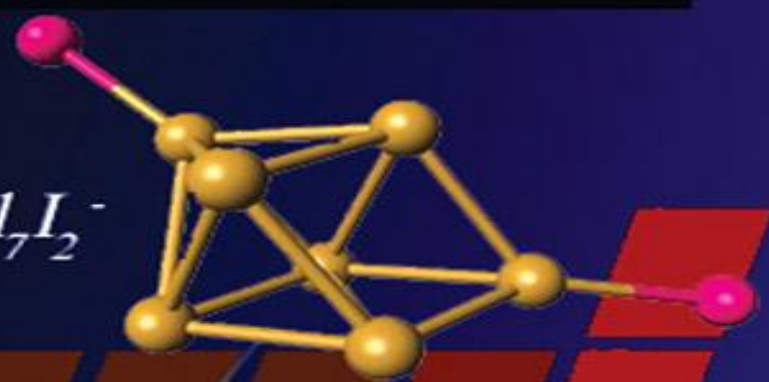
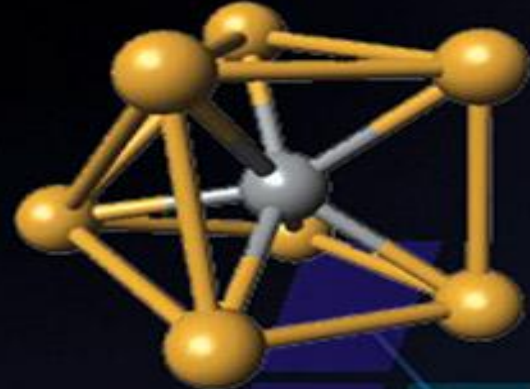
side view,

(c) $[[Al_4]^{2-}]_2 (Ca^{2+})_2$ top view,

(d) $[Al_4]^{4-} (Ca^{2+})_2$,

(e) $[[Al_4]^{4-}]_2 (Ca^{2+})_4$ side view,

and (f) $[[Al_4]^{4-}]_2 (Ca^{2+})_4$ top view.



																		2 He					
1 H																							
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
11 Na	12 Mg															13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 Y	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						

1. Что такое кластер, клатрат ?
2. Свойства газовых гидратов
3. Природа связи в кластерах и в клатратах
4. Могут ли образоваться кластеры с любым количеством атомов ?
5. Необходимое условие образования атомарных и молекулярных кластеров
6. Что такое суператомы?
7. Эксиплексы
8. Причина проявления у клатратов принципиально различных свойств - от свойств щелочного металла (Al_{14}) до свойств галогена (Al_{13})?

