

МОЛЕКУЛЫ В МАТРИЦАХ И КЛАСТЕРАХ

А. В. НЕМУХИН

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*MOLECULES
IN MATRICES AND CLUSTERS

A. V. NEMUKHIN

*Modern trends in the studies of molecules trapped inside solid matrices or gas-phase clusters with references to the microsolvation theory are discussed.**Обсуждаются современные тенденции в исследованиях свойств молекул, включенных в твердые матрицы или газофазные кластеры, формирующие теорию микрорастворимости.*

Основу химической теории составляет представление о молекулах. В химии изучают превращения молекул в ходе реакций. Установление связи между строением и реакционной способностью веществ, предположительно состоящих из молекул, необходимо для решения важнейших фундаментальных и прикладных задач. По мере развития приемов экспериментального исследования строения и свойств веществ и сопутствующего развития теории, позволяющей моделировать результаты современных экспериментов, интересы все больше смещаются в сторону изучения строения и реакционной способности отдельных молекул или небольших коллективов молекул, для обозначения которых в последнее время часто употребляется термин “кластер”, хотя сразу заметим, что сформулировать отличия кластеров от межмолекулярных комплексов достаточно трудно. К терминологическим вопросам мы вернемся в конце статьи, пока же зафиксируем наличие вполне обоснованного интереса к строению и свойствам как традиционных объектов химической теории, то есть атомов и молекул, так и кластеров, представляющих собой устойчивые коллективы конечного числа этих частиц.

В центре внимания данного изложения оказываются привычные молекулы, которые исследуются как объекты включения в окружающую среду, и в качестве этой среды выступает либо матрица, образованная более или менее инертными по отношению к включенной молекуле частицами (атомами, молекулами, межмолекулярными комплексами), либо кластер, также состоящий из частиц атомно-молекулярной природы. В отличие от матрицы, представляющей собой твердое конденсированное вещество, кластер, который состоит из конечного, хотя, возможно, и большого числа частиц, может существовать в газовой фазе.

Матричная изоляция молекул была задумана как эффективный экспериментальный прием исследования строения и реакционной способности химических частиц, чаще всего осуществляемый в условиях низких температур [1]. Идея заключается в том, чтобы отделить химические частицы друг от друга инертным разбавителем, препятствующим их реакциям между собой,

и предоставить тем самым возможность отнести результаты исследований, выполняемых в подавляющем большинстве случаев спектральными методами, к изолированным молекулам. При этом можно изучать весьма реакционные молекулы, которые, не будучи окруженными оболочками частиц матрицы, немедленно вступили бы в реакции или претерпели превращения. Наиболее очевидные разбавители – инертные (или благородные) газы $Rg = He, Ne, Ar, Kr, Xe$. Другие популярные матричные материалы – молекулярные газы N_2, CO . В последние годы как матричный материал пристальное внимание привлекает молекулярный водород H_2 . При низких температурах (порядка 10 К) эти вещества могут быть переведены в твердую фазу той или иной степени упорядоченности, и в пространствах между узлами решетки могут располагаться посторонние молекулы внедрения. Решетка матрицы выступает как “хозяин”, внедренная (или матрично-изолированная) молекула – как “гость” в образующейся сложной системе. Технически матрица формируется при напылении потока инертного носителя, то есть матричного материала, подхватывающего поток вещества, поставляющего матрично-изолированные молекулы, на охлаждаемую подложку. В свою очередь, для получения газового потока будущих матрично-изолированных молекул соответствующее вещество испаряют либо термически, либо лазерным облучением.

В более широком толковании под матрицей можно понимать и существенно более сложные образования, нежели упомянутые выше. Например, хорошо известны соединения внедрения в графит, в которых между графитовыми слоями (матрица) располагаются кластеры щелочных металлов (матрично-изолированные частицы). Другой класс соединений внедрения представляют жидкие кристаллы с включенными в них металлическими частицами. В решетку льда можно внедрить постороннюю молекулу и также рассматривать полученную структуру как пример системы “хозяин”–“гость”. Можно сделать еще один шаг дальше и подойти к твердым растворам, где количество объектов неисчерпаемо.

Именно по аналогии с растворами в теории матрично-изолированных систем применяется терминология, содержащая такие понятия, как сольватные оболочки. При этом подразумевается, что матрично-изолированная молекула с ближайшим к ней окружением из атомов или молекул матричного материала может быть мысленно выделена из объема конденсированной фазы. Структуры сольватных оболочек могут быть достаточно разнообразными, причем в пределах одной матрицы могут формироваться несколько типов таких оболочек.

Если традиционная матричная изоляция насчитывает уже достаточно большой период времени, то ана-

лиз свойств молекул в кластерах инертных носителей представляет новую интереснейшую область исследования. Если можно приготовить систему, у которой число частиц, окружающих молекулу внедрения, конечно, то фактически создается сольватная оболочка в чистом виде. Состав подобных кластеров часто записывают следующим образом: $Cl_2@Rg_N, SF_6@(H_2)_N, H_2O@Rg_N$ и т.д., где символ @ указывает на отнесение молекулы (Cl_2, SF_6, H_2O, \dots) к кластеру-носителю ($Rg_N, (H_2)_N, \dots$), число частиц N в котором может быть как достаточно малым, то есть в пределах десятка, так и достигать нескольких тысяч. Практически готовить такие системы научились в условиях молекулярных пучков, распространяющихся с большими скоростями. При этом температура оказывается столь низкой, что система не распадается на компоненты по крайней мере на время, достаточное для измерения спектров.

И в матрицах, и в кластерах молекулы внедрения в основном сохраняют свою индивидуальность, поэтому результаты, получаемые при исследовании свойств молекул, изолированных в твердотельных матрицах и газофазных кластерах, дополняют друг друга. При этом исследователи интересуются не только свойствами изолированных молекул, но и строением и свойствами сольватных оболочек. Теория, занимающаяся изучением таких систем, часто называется теорией микрорастворимости. Понятно, что знание того, как устроены простейшие типы сольватных оболочек молекул в относительно инертных растворителях, как происходит процесс их формирования, составляет часть общей теории растворов.

Также понятно, что явления, связанные с образованием и строением сольватных оболочек, объясняются эффектами межмолекулярных взаимодействий. Попадая в решетку твердотельной матрицы или газофазный кластер, молекула взаимодействует с окружающими ее частицами атомно-молекулярной природы. Влияние “хозяина” на свойства “гостя” приводит к некоторым изменениям в свойствах молекулы, которые в современных спектральных экспериментах высокого разрешения достаточно четко фиксируются. Нельзя недооценивать и обратного влияния “гостя” на свойства “хозяина”, в частности на локальные нарушения структуры матрицы и изменения ее спектральных свойств, также отмечаемых в экспериментах. В этом отношении теория микрорастворимости относится к супрамолекулярной химии, изучающей эффекты межмолекулярных взаимодействий “хозяин”–“гость”.

Особенностью межмолекулярных взаимодействий молекул с инертными матрицами и кластерами, приводящими к образованию сольватных оболочек, является то, что последствия для молекулы оказываются не столь драматичными, как в случае попадания в среду

жидких растворителей. В последнем случае достаточно вспомнить об электролитической диссоциации, после которой молекула растворенного вещества теряет свою индивидуальность. Можно также вспомнить теорию Д.И. Менделеева, согласно которой между раствором и химическим соединением не предполагаются существенные различия. Для инертных растворителей энергии межмолекулярных взаимодействий, скажем $\text{Cl}_2 \dots \text{Ar}$ или $\text{SF}_6 \dots \text{H}_2$, малы по сравнению с энергиями химических связей или энергиями, характерными для водородных связей. Тем не менее последствия даже столь малых взаимодействий можно фиксировать в современных спектральных экспериментах, и поскольку локальные окружения молекулы в матрице и кластере, построенных из одного и того же материала, например одного и того же благородного газа, могут быть разными, то и спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий будут разными для матрицы и кластера.

Рис. 1 и 2 иллюстрируют приведенные рассуждения. Нам удобно выбрать в качестве примера молекулярную систему, о которой подробно речь шла в одной из публикаций в “Соросовском Образовательном Журнале”, а именно димер фторида водорода $(\text{HF})_2$ [2]. Строение и спектры этой частицы (будем называть ее в данной статье молекулой) надежно установлены, и для одного из колебаний, а именно для колебания мономерного фрагмента HF, не участвующего в образовании водородной связи (см. рис. 1 статьи [2]), хорошо известны положения спектральных полос в инфракрасной области, измеренные в газовой фазе, то есть относящиеся к молекуле в свободном состоянии без всякого окружения (3868 см^{-1}), к изолированной в аргоновой матрице частице (3826 см^{-1}) и к частице, захваченной аргоновым кластером $(\text{HF})_2 @ \text{Ar}_N$ с числом атомов порядка тысячи (3832 см^{-1}).

Как показано на рис. 1, спектральная полоса сдвигается в сторону меньших частот на разную величину при помещении молекулы в разное окружение из атомов благородного газа. Этот сдвиг составляет -42 см^{-1} для матрицы и -36 см^{-1} для кластера. Подобные различия уверенно фиксируются экспериментально и представляют важную информацию о возмущении свойства

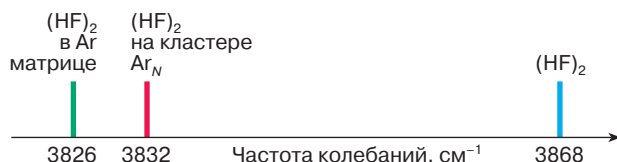


Рис. 1. Сдвиги полосы в колебательном спектре комплекса $(\text{HF})_2$ при включении его в аргоновую матрицу или аргоновый кластер

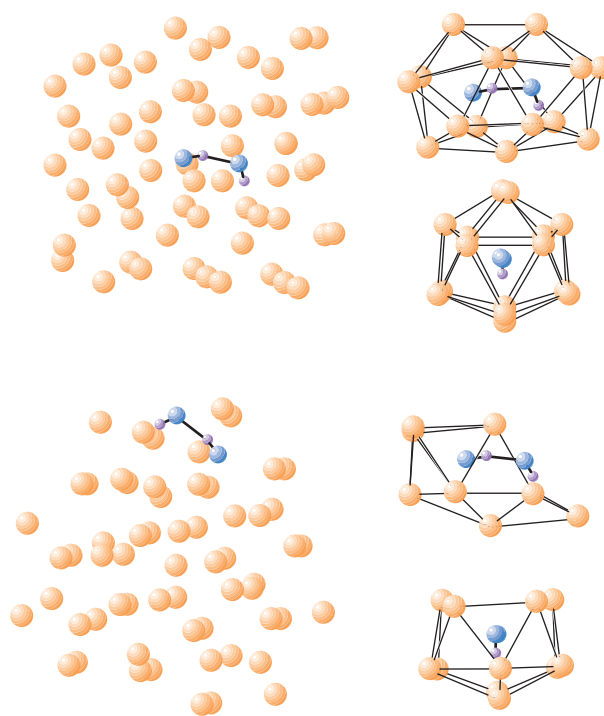


Рис. 2. Структуры сольватных оболочек $(\text{HF})_2$ в матрице и кластере

молекулы (в данном случае частоты колебаний) сольватными оболочками разного типа.

На рис. 2 показаны результаты структурного моделирования этих систем, совместимые с экспериментально наблюдаемыми сдвигами спектральных полос. Верхний фрагмент рисунка относится к матрице, нижний – к кластеру $(\text{HF})_2 @ \text{Ar}_N$. С левой стороны каждого фрагмента показан общий вид всей системы, справа – две проекции соответствующих сольватных оболочек. В матрице молекула полностью заключена в сольватную оболочку из 15 атомов аргона, на поверхности кластера сольватная оболочка состоит из 10 атомов. Во всех случаях атомы растворителя располагаются в достаточно упорядоченной решетке, структура которой близка к гексагональной упаковке. Различия в расположении окружающих атомов приводят к сдвигам в положении спектральных полос, которые доступны измерениям.

Другой пример относится к электронным спектрам матрично-изолированных молекул. Достаточно детально исследована спектроскопия молекул галогенов в инертных матрицах и кластерах.

На рис. 3 изображены фрагменты нескольких кривых потенциальной энергии возбужденных электронных состояний молекулы Cl_2 , и красной стрелкой указан переход между двумя состояниями молекулы, хорошо

наблюдаемый в спектрах и в газовой фазе, где можно считать молекулу свободной от окружения, и в твердотельных матрицах благородных газов. Эксперименты показывают, что даже инертная матрица вызывает гигантский (по меркам спектроскопии матрично-изолированных частиц) сдвиг в положениях спектральных полос: для перехода, отмеченного на рис. 3, энергетическая щель в аргоновой матрице уменьшается на 0,5 эВ по сравнению с газовой фазой. Расчеты показывают, что при помещении молекулы в матрицу (на рис. 4 изображена структура сольватной оболочки молекулы Cl_2 в аргоновом окружении: $\text{Cl}_2@Ar_{17}$) энергии обоих состояний, обозначенных на рис. 3 в соответствии с правилами спектроскопии как $1^3\Pi_u$ и $2^3\Pi_g$, понижаются за счет взаимодействия “хозяин”–“гость”, но в верхнем состоянии $2^3\Pi_g$ понижение энергии за счет взаимодействия с растворителем существенно больше, что и приводит к наблюдаемому сдвигу спектральных полос.

К настоящему времени накоплено достаточно много свидетельств того, что спектры молекул в свободном состоянии и в инертной матрице или инертном кластере

могут различаться настолько, что эти различия надежно детектируются спектрометрами. Необходимо иметь в виду, что наши знания о структуре молекул практически полностью базируются на результатах спектральных исследований, и недооценивать эти факторы при построении теории строения молекул невозможно.

Обратимся к такому источнику информации о структуре молекул, как квантово-химические расчеты. В рамках принятых в настоящее время представлений все химические частицы (молекулы, межмолекулярные комплексы, кластеры) рассматриваются как устойчивые системы из ядер и электронов, и решением уравнений квантовой теории определяются численные характеристики системы. К важнейшим характеристикам относятся поверхности потенциальной энергии (см. статью Н.Ф. Степанова [3]), анализ которых позволяет определить равновесные геометрические конфигурации основных и изомерных структур молекулярной системы, оценить пути возможных превращений, а также моделировать спектры системы.

В настоящее время становятся все более доступными достаточно надежные квантово-химические расчеты молекул с окружающими их фрагментами сольватных оболочек, например для кластера $\text{Cl}_2@Ar_{17}$, показанного на рис. 4. Результаты такого моделирования допускают прямое сопоставление с экспериментальными данными, полученными при исследованиях молекул в кластерах, о которых речь шла выше. Понятно, что именно на этом пути тесного сотрудничества эксперимента и теории ожидаются новые открытия при исследовании фундаментальных свойств веществ.

Квантово-химические расчеты активно проводятся для небольших молекул и межмолекулярных комплексов, окруженных частицами более интересных растворителей, чем благородные газы. Все более популярными становятся расчеты систем с участием конечного числа молекул воды. В качестве примера на рис. 5 показана структура системы, состоящей из аниона $\text{Au}(\text{SH})_2^-$ и четырех молекул H_2O . Подобная геометрическая конфигурация отвечает глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии системы $\text{Au}(\text{SH})_2^-(\text{H}_2\text{O})_4$.

Интересно отметить, что молекулы воды располагаются в данном кластере так, чтобы обеспечить максимальное число водородных связей, вовлекая в эту сеть и молекулу внедрения.

Кроме геометрических параметров теория позволяет также определять и характеристики спектров систем, в частности предсказывать сдвиги в положениях полос колебательных спектров молекул внедрения, обязанных взаимодействию с молекулами растворителя. В некоторых случаях получаются достаточно разумные

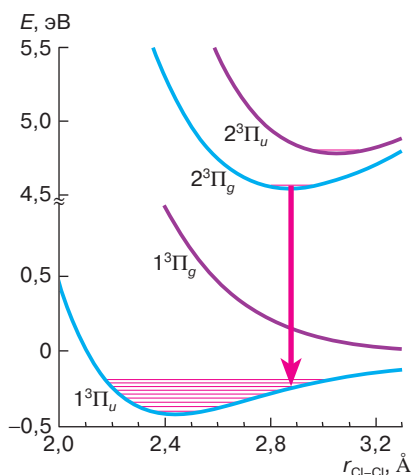


Рис. 3. Потенциальные кривые молекулы Cl_2

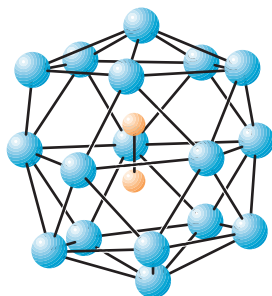


Рис. 4. Структура сольватной оболочки $\text{Cl}_2@Ar_{17}$

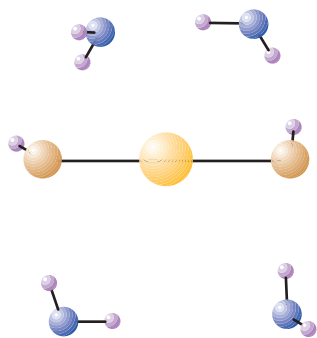


Рис. 5. Строение кластера $\text{Au}(\text{SH})_2@(\text{H}_2\text{O})_4$

корреляции с результатами экспериментальных исследований в жидких водных растворах, хотя прямое сопоставление параметров, относящихся к кластеру с конечным числом молекул растворителя и реальному раствору, достаточно проблематично.

В заключение вернемся к терминологии. В начале статьи было сказано, что вещество предположительно состоит из молекул. Это предположение лежит в основе химии, и нет необходимости подвергать его сомнению. Но в то же время есть основания задуматься о том, какие же объекты действительно исследуются при анализе строения вещества. Современные экспериментальные приемы позволяют изучать такие интересные образования, как кластеры, состоящие из конечного числа атомов или молекул, изучать тонкие детали взаимодействия молекул с окружением матрицы. Результаты показывают, что всегда и в твердотельных матрицах, и в газофазных кластерах исследуются комплексы молекул с некоторым окружением сольватных оболочек, а не сами молекулы. Это относится даже к таким так называемым инертным растворителям, как благородные газы. Понятно, что более активные растворители тем более не позволят однозначно вычленивать индивидуальные свойства молекулы растворенного вещества по результатам исследования раствора — жидкого, твердого или газообразного. Конечно, в случае инертных растворителей речь идет о таких проявлениях молекулярных свойств, как положения полос в спектрах относительно хорошего разрешения. С экспериментальными фактами меньшей точности вполне может согласовываться модель, в которой молекулы можно рассматривать без учета возмущений сольватными оболочками.

Таким образом, ответ на вопрос о том, как экспериментально определить свойства отдельной молекулы

по результатам исследования свойства вещества, зависит от запрашиваемого уровня точности. Чем более точными должны быть измеряемые численные характеристики, например параметры равновесной геометрической конфигурации или энергетические свойства (энергии диссоциации, возбуждения), тем с меньшей определенностью можно относить извлекаемые числа к отдельной молекуле. В этом отношении строгое определение такого понятия, как молекула, становится проблематичным. Тем более трудно, если вообще возможно, четко сформулировать отличия молекул от межмолекулярных комплексов. Использование термина “кластер” в современной литературе можно оправдать попытками обойти неизбежные проблемы строгих определений [4]. Например, димер фторида водорода с равными основаниями может быть назван межмолекулярным комплексом, что более привычно, или же кластером двух молекул фторида водорода. Следует также отметить, что в координационной и металлоорганической химии под кластерами часто подразумевают “многоядерные комплексные соединения, в основе структуры которых лежит объемный скелет из атомов металла” в окружении лигандов [5].

Не столь важно, какие из названий нравятся, более существенно, что современные методы исследования и моделирования свойств веществ раскрывают все большее многообразие объектов и заставляют задуматься над фундаментальными понятиями естествознания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М.: Наука, 1976.
2. Немухин А.В. Димер фторида водорода: Строение простейшего комплекса с водородной связью // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 7. С. 65–69.
3. Степанов Н.Ф. Потенциальные поверхности и химические реакции // Там же. 1996. № 10. С. 33–41.
4. Немухин А.В. Многообразие кластеров // Рос. хим. журн. 1996. Т. 40. С. 48–56.
5. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 259.

Рецензент статьи О.Н. Темкин

* * *

Александр Владимирович Немухин, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, зав. лабораторией химической кибернетики. Основные научные направления — теория строения молекул, квантовая химия, математическое моделирование строения и свойств веществ. Автор более 130 публикаций.