

Исследования матрично-изолированных частиц: спектроскопия и молекулярное моделирование

А.В.Немухин, Л.Ю.Хрящёв, Б.Л.Григоренко, А.В.Боченкова, М.Расанен

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–0283

Университет Хельсинки, Химический факультет

FIN-00014, Хельсинки, пл. А.И.Виртасен, 1, Финляндия, факс +35(89)191–50279

Рассмотрены результаты экспериментально-теоретических подходов к исследованию некоторых стабильных и нестабильных химических частиц в низкотемпературных матрицах благородных газов. Обсуждены особенности матричных эффектов, проявляющиеся в спектрах радикала SH в криптоновых матрицах. Проанализированы структура и спектры HArF в аргоновых матрицах, а также строение и динамика межмолекулярных комплексов HXeOH с водой.

Библиография — 55 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1163
II. Матричные эффекты в спектроскопии радикалов SH в криптоновых матрицах	1164
III. Структура и спектры молекулы HArF в аргоновых матрицах	1166
IV. Структура и динамика HXeOH в водных кластерах	1167
V. Заключение	1169

I. Введение

Криохимия — наука о строении и свойствах вещества в условиях низких температур.¹ Криохимия позволяет полу-

А.В.Немухин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической кибернетики кафедры физической химии химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–1096, e-mail: anem@lcc.chem.msu.ru; anemukhin@yahoo.com
Область научных интересов: молекулярное моделирование, квантовая химия, спектроскопия.

Л.Ю.Хрящёв. Доктор наук (PhD), доцент лаборатории физической химии Университета Хельсинки. Телефон: +35(89)191–50310, e-mail: leonid.khriachtchev@helsinki.fi
Область научных интересов: молекулярная спектроскопия, фотохимия, теория твердого тела.

Б.Л.Григоренко. Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории химической кибернетики кафедры физической химии химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–1096, e-mail: bella@lcc.chem.msu.ru; bell_grig@yahoo.com

А.В.Боченкова. Кандидат физико-математических наук, доцент той же лаборатории. Телефон: (495)939–4840, e-mail: anastasia.bochenkova@gmail.ru
Область научных интересов авторов: молекулярное моделирование, квантовая химия, спектроскопия.

М.Расанен. Доктор наук (PhD), профессор лаборатории физической химии Университета Хельсинки. Телефон: +35(89)191–50281, e-mail: markku.rasanen@helsinki.fi
Область научных интересов: молекулярная спектроскопия, фотохимия, теория твердого тела.

Дата поступления 4 июня 2007 г.

чать и стабилизировать химически неустойчивые частицы и соединения; с этой целью частицы изолируют друг от друга в инертных матрицах (чаще всего в твердых благородных газах) при температурах, исключающих тепловую диффузию. Для исследования матрично-изолированных химических частиц традиционно используют различные спектральные методы.² (Под химическими частицами обычно подразумевают любые молекулярные системы — атомы, молекулы, ионы, радикалы или межмолекулярные комплексы.)

В последнее время работы по исследованию матрично-изолированных частиц проводятся в ряде научных лабораторий мира. Одним из направлений таких исследований является синтез химических соединений благородных газов.^{3–5} Другое важное направление — исследование фотодиссоциации малых молекул в твердых матрицах благородных газов.⁶ Эти два направления тесно связаны между собой, поскольку, с одной стороны, синтез соединений инертных газов всегда включает стадию фотолиза, а с другой — изучение соединений, образующихся при включении в матрицы благородных газов различных химических частиц, предоставляет важную информацию о динамике фотохимического процесса.^{7,8}

Идентификация матрично-изолированных частиц по их колебательным и(или) электронным спектрам в условиях низких температур является нетривиальной задачей, для решения которой требуются сложная экспериментальная техника, проверенные методики, опыт исследователя и, зачастую, удача. Неотъемлемую часть таких работ составляют современные методы молекулярного моделирования на основе квантовой теории.

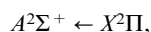
В данном обзоре приведено несколько примеров экспериментально-теоретических исследований стабильных и неста-

бильных химических частиц в условиях их изоляции в низкотемпературных матрицах благородных газов: радикалов SH в криптоновых матрицах, частиц HArF в аргоновых матрицах и межмолекулярных комплексов HXeOH в водных кластерах. Эти работы были выполнены недавно сотрудниками химических факультетов Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова и университета Хельсинки.

II. Матричные эффекты в спектроскопии радикалов SH в криптоновых матрицах

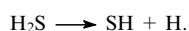
Интерес к фотохимии радикалов SH, ближайших аналогов радикалов OH, объясняется прежде всего актуальностью изучения фотохимических процессов, протекающих в атмосфере.⁹ Для исследования свободных OH- и SH-радикалов чаще всего применяют спектральные методы. Ранее описаны¹⁰ спектры радикала SH в газовой фазе и в составе вандер-ваальсовых кластеров SH·Rg (Rg — благородный газ: Ne, Ar, Kr). Однако для получения более полной картины свойств этой частицы необходимы ее спектральные исследования в конденсированных средах, в том числе в низкотемпературных матрицах благородных газов. Другая причина интереса к матрично-изолированным радикалам SH связана с изучением химии благородных газов. Так, при отжиге ксеноновой матрицы, содержащей частицы SH и H, было зафиксировано образование молекул HXeSH.¹¹

Спектры люминесценции SH, соответствующие переходу между основным (терм $X^2\Pi$) и первым возбужденным ($A^2\Sigma^+$) состояниями



были получены в различных низкотемпературных матрицах.¹² (При интерпретации этих спектров учитывались различия между радикалами OH и SH.) Однако спектры, полученные при использовании криптоновой матрицы, отличались от спектров, зарегистрированных в других матрицах.¹³ Детальное изучение спектров люминесценции SH в криптоне привело к выводу, что особенности поведения в условиях изоляции в твердой матрице связаны с изменением электронно-возбужденного состояния захваченной частицы, обусловленным взаимодействием с атомами Kr матрицы.^{14,15} Следовательно, в данном случае мы имеем дело с так называемым «матричным эффектом».

На рис. 1 приведен характерный спектр люминесценции радикалов SH в твердом криптоне при температуре 7.5 K.¹³ Частицы SH генерировали фотолизом H₂S под действием эксимерного лазера ($\lambda = 193$ нм), преимущественно по реакции



После электронного возбуждения продуктов фотолиза спектры люминесценции записывали на спектрофотометре Spex 270M с разрешением 0.3 нм. Особенностью спектров является наличие двух пиков — при 375 (далее — пик I) и 413 нм (пик II), — соответствующих возбужденным состояниям молекулы с различными временами жизни. Экспериментально установлено, что пики I и II относятся к переходу между первым возбужденным $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) и основным $X^2\Pi$ (v'') электронными состояниями радикала SH. Обработка кинетических данных позволила оценить времена жизни состояний для обоих наблюдающихся пиков — 350 (пик I) и 750 нс (пик II).

На основании результатов спектральных исследований было высказано предположение, что наличие двух пиков в спектрах люминесценции SH в криптоновой матрице связано с разными местами захвата этой частицы матрицей.¹³ Применение методов молекулярного моделирования для описа-

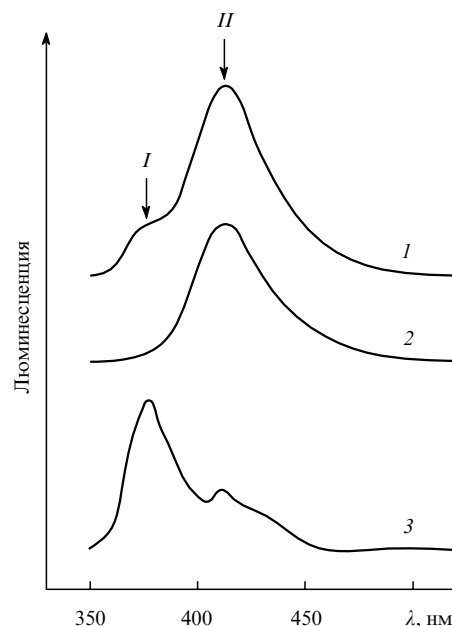


Рис. 1. Экспериментальные спектры люминесценции радикала SH в криптоновой матрице при малом (30 нс, кривая 1) и большом (1300 нс, 2) временах задержки, а также их разность (3). (Кривая 3 представляет собой зависимость короткоживущей компоненты I от длины волны, на ней четко видны две полосы, относящиеся к 0–0- и 0–1-переходам, расстояние между которыми (~ 2500 см⁻¹) сопоставимо с частотой колебаний частицы SH в основном электронном состоянии.)

ния динамики радикала SH в твердом криптоне позволило обосновать это утверждение и определить места захвата.

Общая стратегия моделирования матричных эффектов сводится к следующему. В качестве модели используют гетерогенный кластер заданного размера — фрагмент кристаллической решетки (гранцентрированной кубической, ГЦК) инертного газа, в центре которой находится полость с внедренной в нее частицей SH. Определенную сложность представляет построение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) такого гетерокластера. Наиболее целесообразным является применение для этой цели сочетания неэмпирических и полуэмпирических методов квантовой химии. Первые используются для описания структуры и динамики молекулы внедрения, а вторые — для расчетов взаимодействий внедряемой частицы с атомами матрицы. На основе выбранных потенциалов взаимодействия рассчитывают характеристики такой гетерокластерной системы, а результаты расчетов служат основой для интерпретации экспериментальных данных.

В работе¹⁴ проведено моделирование поведения радикала SH в криптоновых матрицах. Поверхности потенциальной энергии гетерокластеров состава SH@Kr_n ($n \leq 56$), коррелирующие с основным (SH($X^2\Pi$) + n Kr) или с возбужденным (SH($A^2\Sigma^+$) + n Kr) состоянием системы, были построены путем комбинирования неэмпирического метода квантовой химии для описания частицы SH и полуэмпирического метода двухатомных фрагментов в молекулах (ДФМ) для потенциалов взаимодействия SH ($X^2\Pi$ или $A^2\Sigma^+$) с атомом Kr (см.¹⁶) и парных потенциалов взаимодействия Kr...Kr. Метод ДФМ (см., например, статью¹⁷) представляет собой, с одной стороны, улучшенное обобщение схемы парных потенциалов взаимодействия, а с другой — полуэмпирический вариант теории валентных схем, позволяющий эффективно учитывать вклады энергий двухатом-

ных фрагментов в различных электронных состояниях в общую энергию многоатомной молекулярной системы.

Надежность вычисленных методом ДФМ поверхностей потенциальной энергии трехатомного комплекса $\text{SH}\cdots\text{Kr}$ в основном и возбужденном электронном состояниях проверялась тщательным сравнением этих поверхностей с эмпирическими аппроксимациями¹⁰ поверхностей $\text{SH}(\text{X}^2\Pi)\cdots\text{Kr}$ и $\text{SH}(A^2\Sigma^+)\cdots\text{Kr}$, полученными на основе данных спектроскопии высокого разрешения ван-дер-ваальсовых кластеров. Согласно этим результатам,¹⁰ в основном электронном состоянии трехатомный комплекс является слабосвязанным, энергия его диссоциации на частицу SH в основном состоянии $\text{X}^2\Pi$ и атом Kr в состоянии ^1S имеет величину порядка 100 см^{-1} . Равновесной геометрической конфигурации комплекса отвечает линейная структура с расстоянием (R_e) от центра масс частицы SH до атома Kr , равным 4.28 Å , и длиной связи $\text{S}-\text{H}$ 1.35 Å . На ППЭ системы $\text{SH}(A^2\Sigma^+) + \text{Kr}(^1\text{S})$ в возбужденном электронном состоянии имеются два минимума, разделенные седловой точкой. Наиболее глубокий минимум с энергией 1706 см^{-1} соответствует линейной частице $\text{SH}\cdots\text{Kr}$ с $R_e = 3.26\text{ Å}$ и $\theta = 0$ (θ — угол, образуемый связью $\text{S}-\text{H}$ и прямой от центра масс радикала SH до атома Kr), а другой (с энергией $\sim 1400\text{ см}^{-1}$) — расположению атома криптона около радикала SH со стороны атома серы ($\text{Kr}\cdots\text{SH}$) с $R_e = 2.6\text{ Å}$ и $\theta = 180^\circ$. Седловая точка характеризуется расстоянием $R_e = 4.02\text{ Å}$ и углом θ , равным 64° . Заметные различия в энергиях взаимодействия атома криптона с радикалом SH , находящимся в возбужденном электронном состоянии в разных частях криптоновой матрицы, и обуславливают особенности низкотемпературных спектров SH , а именно, наличие двух пиков в спектре люминесценции (см. рис. 1). На рис. 2 показаны графики рассчитанных методом ДФМ потенциалов основного (*a*) и возбужденного (*b*) состояний трехатомного комплекса.

Важно отметить, что представление потенциалов взаимодействия частиц в кластерах $\text{SH}@\text{Kr}_n$ с помощью приближения ДФМ, подсчитываемых для каждой тройки атомов SHKr_i ($i = 1, \dots, n$), и парные потенциалы $\text{Kr}_i - \text{Kr}_j$ позволяет оценивать энергии и силы, действующие на атомы, и использовать их для расчетов молекулярно-динамических (МД) траекторий частиц.

В работе¹⁵ моделирование спектра радикала SH в криптоновой матрице, соответствующего электронному переходу $A^2\Sigma^+ (v' = 0) \rightarrow X^2\Pi (v'')$, проводили одним из вариантов метода смешанной квантово-классической молекулярной динамики.[†] В данном приближении в случайное место в центральной части ГЦК-решетки из 256 атомов Kr (параметр решетки 5.67 Å) помещали радикал SH со случайной ориентацией связи $\text{S}-\text{H}$. Затем «удаляли» атомы Kr , находящиеся достаточно близко к атомам S или H ; в качестве критерия близости использовали расстояния 2.9 Å со стороны атома S и 2.5 Å со стороны атома H . Далее проводили расчет МД-траекторий в два этапа. На первом участке продолжительностью 1 пс поддерживалась температура системы 7 К за счет корректировки (масштабирования) скоростей частиц на ППЭ основного состояния кластера $\text{SH}(X^2\Pi)@\text{Kr}_n$. На втором участке расчет проводили на ППЭ возбужденного состояния кластера $\text{SH}(A^2\Sigma^+)@\text{Kr}_n$ при условии постоянства энергии системы. Продолжительность второго участка составляла примерно 10 пс , участок подразделяли на $20\,000$ шагов. Каждые 10 шагов (2000 раз за траекторию) численным решением одномерного уравнения Шредингера вдоль переменной, отвечающей расстоянию $\text{S}-\text{H}$, рассчитывали

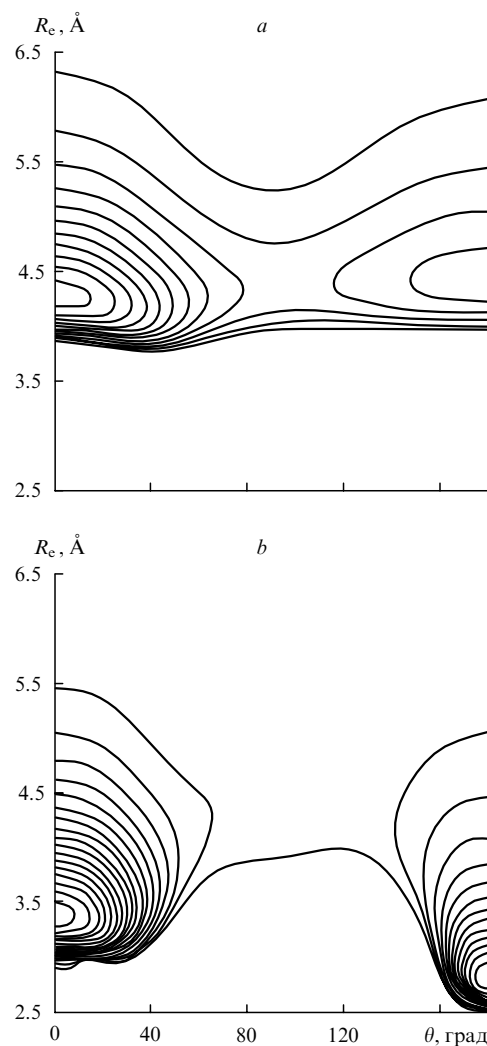


Рис. 2. Поверхности потенциальной энергии основного (*a*) и возбужденного (*b*) электронных состояний трехатомного комплекса $\text{SH}\cdots\text{Kr}$. Контурные линии для основного состояния проведены через каждые 10 см^{-1} , для возбужденного — через 100 см^{-1} .

длины волн и интенсивности электронного перехода (факторы Франка–Кондона), функции радиального распределения, времена жизни частиц (τ) и записывали положения ближайших к атомам S и H атомов Kr для последующего усреднения. По окончании расчета оценивали средний спектр по траектории, среднее время жизни, среднюю функцию радиального распределения и строили карту вероятности попадания атомов Kr в различные положения вблизи атома H . Оценку времени жизни проводили по формуле¹⁹ для каждого дискретного колебательного уровня возбужденного электронного состояния:

$$\tau_{v''}^{-1} = \frac{4}{3c^2} \langle v' | \Delta U^3 D^2 | v' \rangle, \quad (1)$$

где c — скорость света, v' — волновая функция нижнего колебательного уровня возбужденного электронного состояния, ΔU — разность энергий основного и возбужденного электронных состояний, D — дипольный момент перехода радикала SH из основного в возбужденное состояние. Для вычисления соответствующих матричных элементов необходимо было рассчитать зависимость дипольного

[†] Этот метод был впервые применен для описания спектров молекулы Cl_2 в твердом неоне.¹⁸

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические характеристики пиков в спектре люминесценции радикала SH в Kг-матрице.

Характеристика	Пик I		Пик II	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
Положение пика, нм	375	340–350	413	390–400
Время жизни, нс	350	550–600	750	800–840
Особенности МД-траекторий	—	Свободное вращение SH в Kг	—	Комплекс SH...Kг

момента перехода между электронными состояниями от межъядерного расстояния частицы SH.

При анализе рассчитанных траекторий и спектров был сделан вывод о том, что два наблюдаемых в экспериментах пика (I и II, см. рис. 1) относятся к двум различным местам захвата радикала SH криптоновым кластером. Пик с меньшей длиной волны (пик I) соответствует траекториям, по которым радикал SH совершает свободное движение внутри криптонового кластера. Пик с большей длиной волны (пик II) соотносится с траекториями, для которых характерно образование трехатомного комплекса SH...Kг, т.е. радикал связывается с одним из атомов Kг-решетки. Вычисленные времена жизни возбужденных состояний SH для траекторий обоих типов также коррелируют с экспериментальными характеристиками спектров люминесценции (табл. 1).

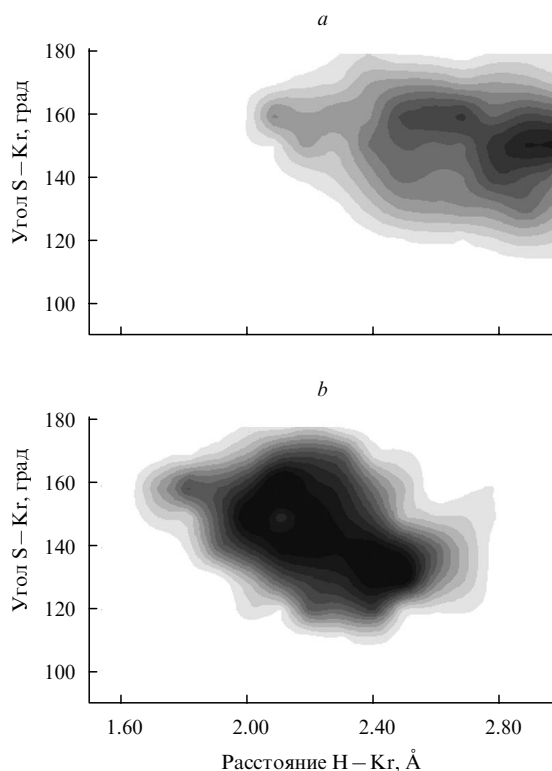


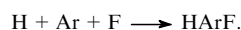
Рис. 3. Распределение плотности вероятности нахождения атомов Kг вокруг радикала SH в кластерах SH@Kг.
a — траектории, описывающие свободное вращение SH в Kг-матрице (пик I в спектре люминесценции матрично-изолированных радикалов SH);
b — траектории, для которых характерно образование комплексов SH...Kг (пик II).

Более полное представление о пространственном распределении атомов Kг вокруг радикала SH дает рис. 3. Различной интенсивностью цвета показаны области конфигурационного пространства, соответствующие различным положениям ближайшего (определявшегося на каждом шаге интегрирования) к атому водороду атома инертного газа. Карты построены в относительной системе координат, в которой атом Н всегда находится в начале координат, а направление оси абсцисс совпадает с направлением связи S→Н. Полученные результаты подтверждают правильность предположения о наличии различных мест захвата молекулы SH криптоновой матрицей, что и отражается в наблюдаемых экспериментальных спектрах.

Кроме предоставления новой информации о спектроскопии радикалов SH, работы^{14, 15} внесли существенный вклад в изучение структуры и динамики твердых тел, допированных малоатомными молекулами. В них показано, что можно наблюдать и интерпретировать области захвата низкотемпературной криптоновой матрицей молекулы, находящейся в возбужденном электронном состоянии. До авторов этих работ никто таких эффектов в криохимии не наблюдал.

III. Структура и спектры молекулы HArF в аргоновых матрицах

В продолжение исследований молекулярной динамики соединений внедрения в низкотемпературных матрицах благородных газов изучены области захвата аргоновой матрицей экзотической молекулы HArF, находящейся в основном электронном состоянии. Обнаруженная в 2000 г.^{3–5} частица HArF представляет собой первое электронейтральное химическое соединение аргона. Оно образуется при фотодиссоциации HF в твердом аргоне при 7 К с последующим отжигом матрицы при температурах до ~20 К:



Первоначально факт образования этого соединения был установлен методом ИК-спектроскопии.^{3–5} В дальнейшем было показано,¹⁴ что ИК-спектроскопия предоставляет также информацию о структуре и динамике молекулы в допированной матрице.

На рис. 4 приведены спектры HArF в твердом аргоне в области валентных колебаний связи Н—Аг. Кривые 1 и 2 зарегистрированы при разных температурах отжига матрицы — 20 и 33 К. Характерный триплет спектральных линий (1965.7, 1969.4 и 1972.3 см^{–1}) наблюдается только при низкой температуре отжига и полностью исчезает при ее увеличении. Дублет линий, смещенный в сторону больших волновых чисел (2016.3 и 2020.8 см^{–1}), напротив, доминирует при более высоких температурах отжига, вплоть до разрушения матрицы при 40 К. На основании полученных экспериментальных результатов была выдвинута гипотеза, что триплет спектральных линий соответствует термически нестабильному месту захвата HArF аргоновой матрицей, а смещенный в синюю область спектра дублет — другому, более стабильному (или термически релаксированному) месту захвата молекулы HArF твердой аргоновой матрицей.^{20–22} Использование метода молекулярного моделирования позволило подтвердить это предположение и охарактеризовать места захвата внедренной частицы матрицей.^{23–25}

В работе²³ описана оригинальная комбинированная схема расчета ППЭ гетерокластеров HArF@Ar_{*n*} (*n* = 363 или 364). Энергию молекулы внедрения (HArF), а также ее первые и вторые производные по координатам ядер вычисляли с помощью неэмпирического метода квантовой химии высокой точности MP2/6-311++G(2d,2p) с использованием комплекса программ PC GAMESS.²⁶ Взаимодействие атомов аргона между собой описывали парным

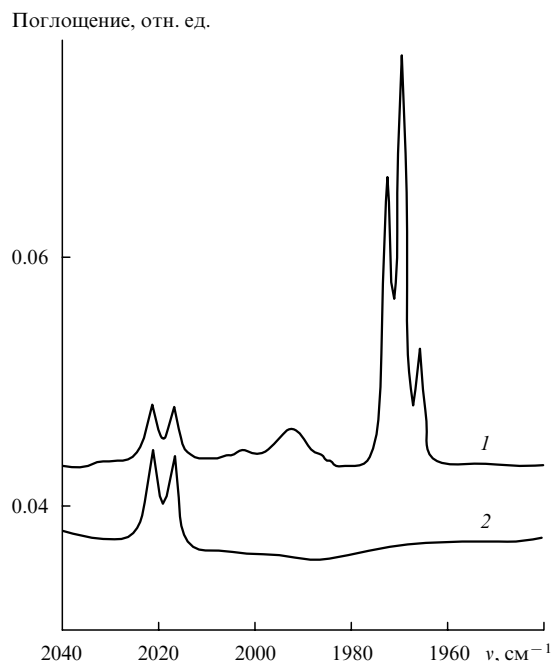


Рис. 4. Спектры молекулы HArF в твердом аргоне, полученные при температурах отжига матрицы, равных 20 (1) и 33 К (2). Измерения проводили при 7 К.

потенциалом, хорошо параметризованным по многим свойствам этого газа.²⁷ Взаимодействие HArF с каждым атомом матрицы рассчитывали в приближении ДМФ на основе схемы, учитывающей вклады от ионных и нейтральных парных потенциалов. Такая схема расчета хорошо зарекомендовала себя при моделировании свойств кластеров HF@Ar_n.²⁸ Подобная комбинированная методика — квантовая механика с приближением двухатомных фрагментов в молекулах (КМ/ДФМ) — была также успешно опробована при расчетах спектров газопазных смешанных кластеров Ar_n(HCl)_m и Ar_n(HF)_m.²⁹

С использованием рассчитанной ППЭ системы HArF@Ar_n были найдены стационарные точки на поверхности и вычислены гармонические частоты колебаний. Начальными координатами служили положения атомов в ГЦК-решетке аргонной матрицы. На рис. 5 показаны две оптимизированные структуры, соответствующие местам захвата молекулы HArF твердым аргоном. Согласно ре-

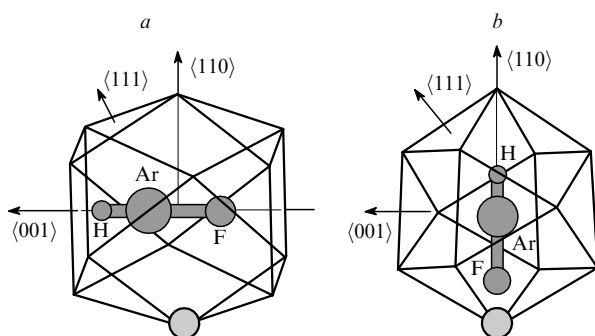


Рис. 5. Первые сольватные оболочки двух возможных структур, образующихся при захвате молекулы HArF твердым аргоном. Место захвата: а — нестабильное, б — стабильное.

зультатам расчетов, структура, приведенная на рис. 5,а, относится к термически нестабильному месту захвата; она имеет характерные полосы в спектре при 1970 см⁻¹ (см. рис. 4). Стабильному месту захвата, характеризующемуся полосами в области 2120 см⁻¹, приписана структура, которая изображена на рис. 5,б.

Аргументами в пользу подобного отнесения послужили следующие расчетные данные. Во-первых, колебаниям связи H—Ar в нестабильной структуре (см. рис. 5,а) отвечает триплет гармонических частот 2203, 2204 и 2207 см⁻¹ (в зависимости от того, где располагается вакансия в решетке), а гармоническая частота 2246 см⁻¹, отнесенная к стабильной структуре (см. рис. 5,б), смещена в синюю область практически на ту же величину, что и в экспериментальном спектре. Во-вторых, энергия нестабильной структуры на 4–5 кДж·моль⁻¹ выше, чем стабильной, а при возможности матричной релаксации (т.е. с повышением температуры) должна доминировать структура с меньшей энергией, что и наблюдалось в эксперименте. Таким образом, места захвата молекулы HArF твердым аргоном можно считать установленными. Однако механизм термической релаксации нестабильной конфигурации пока остается открытым и требует дальнейшего теоретического анализа.

IV. Структура и динамика HXeOH в водных кластерах

В университете Хельсинки методы матричной криохимии активно используются для изучения свойств химических соединений, содержащих атомы благородного газа.^{3–5} В частности, там была экспериментально зафиксирована частица HXeOH, образующаяся при лазерном облучении низкотемпературной водно-ксеноновой смеси с последующим отжигом матрицы.^{30–32} Метастабильной частице HXeOH соответствует локальный минимум на ППЭ системы Xe + H₂O, в то время как основным соединением (с наименьшей энергией) является комплекс Xe·H₂O. Было высказано предположение о возможности существования комплексов HXeOH с молекулами воды. Эта задача представляла интерес и в связи с решением геохимической проблемы «недостающего» ксенона.^{33,34}

На рис. 6,а,б изображены ИК-спектры молекулы воды в твердом ксеноне в области деформационной моды молекулы H₂O. Видно, что спектры системы Xe + H₂O с низким содержанием воды (см. рис. 6,а) изменяются с увеличением концентрации H₂O (см. рис. 6,б). После фотолиза при 193 нм, который приводит к распаду молекул воды в ксеноновой матрице, и отжига матрицы, повышающего подвижность активных частиц, в спектрах наблюдаются полосы соединения HXeOH (при 1578 см⁻¹), а также два дополнительных пика, обозначенные на кривой 3 как C₁ и C₂ (см. рис. 6,б). Было высказано предположение, что эти пики относятся к колебанию связи H—Xe в комплексах HXeOH·H₂O и HXeOH·(H₂O)₂ соответственно. Эта гипотеза позже получила подтверждение в теоретической работе³⁵ по молекулярному моделированию межмолекулярных комплексов HXeOH с водой. Ранее подобные комплексы гидридов благородных газов с азотом наблюдали экспериментально (например, HArF·N₂ в статье³⁶) и исследовали методами вычислительной химии.³⁷

На первом этапе моделирования применяли³⁵ комбинированный метод квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ), а именно: частицу внедрения (HXeOH) описывали методами квантовой химии, а окружающие ее молекулы воды — с помощью молекулярной механики в приближении потенциалов эффективных фрагментов (ЭФ).³⁸ Расчеты выполняли с использованием комплекса программ PC GAMESS.²⁶ При расчетах этим методом было обнаружено,

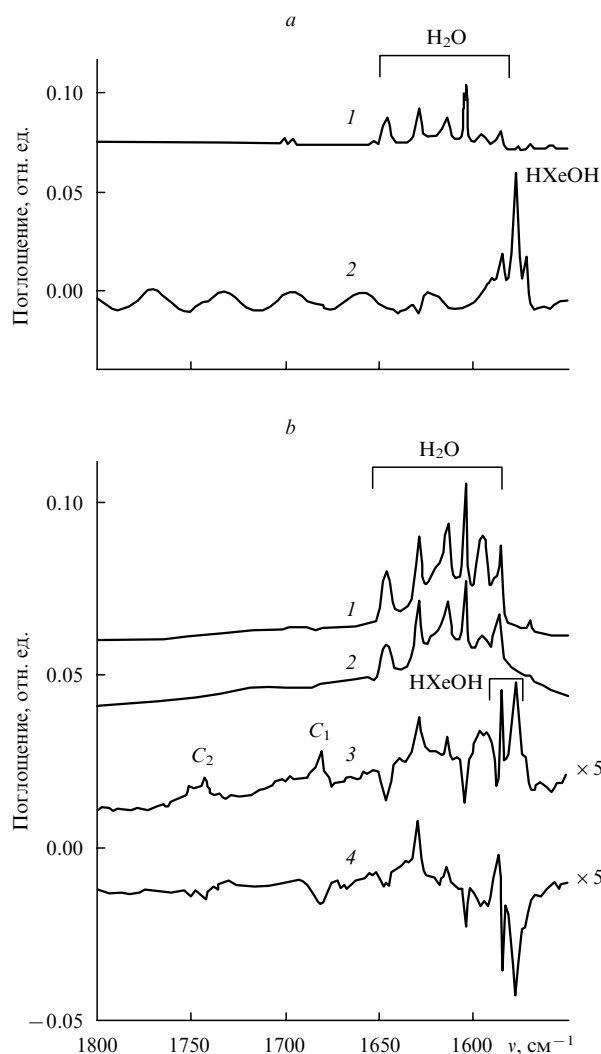


Рис. 6. ИК-Спектры воды в твердом ксеноне, полученные при низкой (*a*) и повышенной (*b*) концентрации воды.
a: 1 — спектр, зарегистрированный после конденсации, 2 — после отжига матрицы;
b: 1 — спектр, зарегистрированный после конденсации; 2 — после фотолиза; 3 — после отжига матрицы; 4 — после кратковременного фотолиза отоженной матрицы.

что молекулы воды фиксированной геометрической конфигурации (т.е. эффективные фрагменты) могут образовывать клетки, полностью захватывающие частицы HXeOH . Однако подобные локальные минимумы на ППЭ оказались артефактами данной вычислительной схемы, и при переходе на более высокий уровень моделирования (средствами квантовой химии) происходило «разрушение» кластеров с числом молекул воды > 3 . В частности, методом MP2 с использованием базисных функций aug-cc-pVTZ на атомах кислорода и водорода, штуттгартского псевдопотенциала³⁹ и соответствующего базиса (6s6p1d)/[4s4p1d] на атоме ксенона были найдены конфигурации локальных и глобальных минимумов на ППЭ комплексов HXeOH , содержащих от одной до трех молекул воды. Таким образом, установлено, что локальным минимумам на ППЭ соответствуют связанные состояния систем $\text{HXeOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0-3$). На рис. 7 показаны вычисленные равновесные структуры комплексов $\text{HXeOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. Эти комплексы через потенциальные барьеры с величинами от 0.4 (для $n = 3$) до 39.6 ккал·моль⁻¹ ($n = 0$) могут распадаться до комплексов ксенона с водными кластерами —

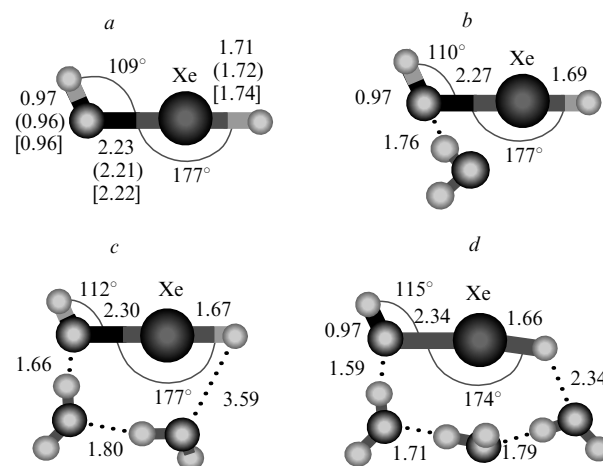


Рис. 7. Равновесные геометрические конфигурации комплексов $\text{HXeOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ при $n = 0$ (*a*), 1 (*b*), 2 (*c*), 3 (*d*), отвечающих локальным минимумам на ППЭ. Расстояния указаны в Å. (Для молекулы HXeOH (*a*) в скобках приведены результаты различных неэмпирических расчетов, взятых из работы³².)

$\text{Xe} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n+1}$, которым отвечают глобальные минимумы на ППЭ.

В табл. 2 приведены результаты расчетов параметров комплексов $\text{HXeOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$.

Применение обычного приема масштабирования вычисленных в гармоническом приближении частот колебаний позволяет напрямую сопоставить теоретически рассчитанные частоты и экспериментальные положения полос в колебательном спектре. Если подобрать масштабирующий множитель (например, 0.88 по полосе валентного колебания связи $\text{H}-\text{Xe}$ молекулы HXeOH), то теоретические оценки полос для комплексов $\text{HXeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HXeOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (1669 и 1735 см⁻¹ соответственно) хорошо согласуются с экспериментальными данными (1681 и 1742 см⁻¹). Таким образом, пики C_1 и C_2 в спектрах матрично-изолированных частиц (см. рис. 6, *b*) принадлежат комплексам HXeOH с одной и двумя молекулами воды. Спектры систем, содержащих водородные связи, характеризуются сдвигами сигналов в синюю (коротковолновую) область по сравнению с исходным спектром. Такие системы интенсивно исследуются в настоящее время.⁴⁰ В случае HXeOH синий сдвиг частоты колебания для моды $\text{H}-\text{Xe}$ объясняется дополнительным переносом заряда между фрагментами HXe и OH , индуцированным комплексообразованием с молекулой воды.

Интересные результаты получены при моделировании путей распада комплексов $\text{HXeOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, т.е. путем перехода системы от локальных к глобальным минимумам на координате реакции. Для этого были найдены конфигурации

Таблица 2. Рассчитанные параметры комплексов $\text{HXeOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$.

Параметр	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Гармонические частоты колебаний связи $\text{Xe}-\text{H}$, см ⁻¹ (относительные интенсивности полос в ИК-спектре)	1790 (1.00)	1897 (0.77)	1972 (0.58)	2066 (0.15)
Энергии комплексов (в ккал·моль ⁻¹) относительно системы $\text{Xe} + (n+1)\text{H}_2\text{O}$	109.5	98.7	87.7	76.4

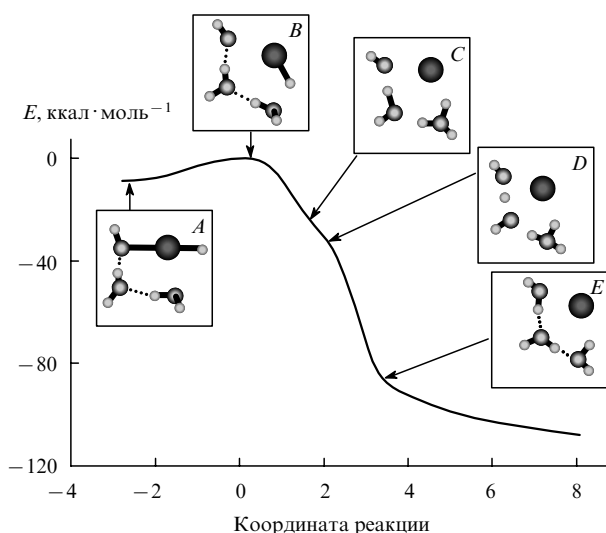


Рис. 8. Рассчитанный методом MP2 путь реакции распада комплекса $\text{HXeOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{Xe} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. На врезках показаны конфигурации метастабильного состояния исходного комплекса (A), переходного состояния (B), продукта реакции (E) и двух промежуточных структур на пути передачи протона (C и D).

переходных состояний как седловых точек с единственной мнимой частотой колебаний. В обе стороны от этих точек были построены пути минимальной энергии в долины реагентов и продуктов. На рис. 8 показан рассчитанный энергетический профиль, соответствующий распаду комплекса $\text{HXeOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. В начале пути реакции находится локальный минимум, который соответствует метастабильному состоянию комплекса $\text{HXeOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (A), на вершине барьера показано переходное состояние B, в конце пути — продукт распада $\text{Xe} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ (E). Промежуточные структуры C и D иллюстрируют процесс миграции протонов по системе водородных связей. При движении системы слева направо сразу же после достижения переходного состояния B протон от фрагмента XeH^+ переходит на ближайшую молекулу воды (структура C). Протон от образовавшейся частицы H_3O^+ движется к следующей молекуле воды, от которой еще один протон перемещается к гидроксил-иону OH^- (структура D).

Данный механизм переноса протона по ориентированным цепям молекул воды иллюстрирует молекулярную схему, которую принято называть водным (или протонным) проводником.

V. Заключение

Несмотря на явный приоритет экспериментальных работ в современной химии и физике, вклад работ по компьютерному молекулярному моделированию физико-химических свойств веществ становится в последние годы достаточно весомым. Это объясняется и быстрым развитием компьютерных технологий, и разработками новых эффективных теоретических подходов к данной проблеме, и накопленным опытом изучения конкретных систем. Приведенные в настоящем обзоре примеры решения сложных задач установления строения нестабильных химических частиц HArF , HXeOH , изолированных в условиях низкотемпературных матриц инертных газов, демонстрируют преимущества совместных усилий экспериментаторов и теоретиков. Мы сделали акцент преимущественно на теоретическом аспекте работ по изучению строения, спектров и динамики превращения соединений благородных газов, поскольку экспери-

ментальным исследованиям таких соединений были посвящены опубликованные недавно достаточно полные обзоры^{4,5}.

Рассмотренные нами примеры достаточно показательны, хотя они представляют лишь небольшую часть исследований матрично-изолированных частиц совокупностью спектральных методов и методов молекулярного моделирования. Кратко остановимся на других достижениях этой области химии. Так, Френкингом с соавт.^{41,42} на основании квантово-химических расчетов было предсказано строение стабильного нейтрального соединения благородного газа NeBeO раньше, чем были получены экспериментальные доказательства существования молекулы HArF .³ Большое значение для развития дальнейших работ в этой области имеют исследования Фельдмана с соавт.^{43–46} и Мисочко с соавт.,^{47–49} в которых для анализа активных частиц в матрицах благородных газов используются одновременно и экспериментальные, и теоретические подходы. В работах^{50–52} также выполнен ряд важных теоретических исследований соединений благородных газов, а в обзоре Гербера⁵³ подробно обсуждены работы по структуре и динамике этих соединений. Обзорная статья МакДауэла³⁷ посвящена литературным и полученным им самим результатам квантово-химических расчетов молекул, содержащих атомы благородных газов. Наконец, особо следует выделить две теоретические работы^{54,55}, в которых на основании квантово-химических расчетов предсказана возможность существования биомолекул с внедренным атомом ксенона.

Низкотемпературная матричная изоляция развивалась как экспериментальный прием, позволяющий изучать свойства стабильных и нестабильных молекул, максимально изолированных от влияния других частиц. Однако по мере совершенствования инструментальной техники оказалось возможным фиксировать эффекты взаимодействия матрично-изолированных соединений с веществом матрицы. Полученные экспериментальные данные представляют интерес для развития теории межмолекулярных взаимодействий, но требуют достаточно серьезных усилий для интерпретации экспериментальных результатов.

Современные неэмпирические методы квантовой химии позволяют добиться практически точного описания структуры и спектров малоатомных (с числом атомов до 10) молекул в вакууме, т.е. в условиях их отделения от других частиц. Межмолекулярные комплексы, особенно слабосвязанные комплексы с атомами благородных газов, с большим трудом поддаются точным расчетам. В работах, представленных в настоящем обзоре, применялась тактика разбиения теоретической задачи на два уровня: матрично-изолированная частица моделировалась средствами неэмпирической квантовой химии, а ее взаимодействие с матричными частицами описывалось хорошо параметризованными полуэмпирическими потенциалами, в частности потенциалами метода двухатомных фрагментов в молекулах. Прямое сопоставление результатов расчета с применением такого комбинированного подхода с экспериментальными данными во многих случаях демонстрирует успех подобной тактики.

По-видимому, будущее развитие методов моделирования матрично-изолированных частиц связано с более активным использованием методов молекулярной динамики в комбинации с неэмпирическими квантово-химическими расчетами. Это позволит напрямую рассчитывать температурные зависимости спектров частиц в условиях матричной изоляции.

Авторы благодарят соавторов своих публикаций А.А.Грановского, Д.А.Фирсова, М.Петтерсена, Е.Исониemi, Х.Тансканен и А.Лигнелла за плодотворные обсуждения в процессе исследований, а также профессора Г.Б.Сергеева за постоянный интерес и внимание к нашим работам. Обзор

написан при частичной финансовой поддержке Федеральной целевой научно-технической программы РФ (проект 2006-РП-112.0/001/052), а также Академии наук Финляндии (проект CoE CMS).

Литература

1. Г.Б.Сергеев, В.А.Батюк. *Криохимия*. Химия, Москва, 1978
2. *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*. (Eds L.Andrews, M.Moskovits). North Holland, Amsterdam, 1989
3. L.Khriachtchev, M.Pettersson, N.Runeberg, J.Lundell, M.Räsänen. *Nature (London)*, **406**, 874 (2000)
4. J.Lundell, L.Khriachtchev, M.Pettersson, M.Räsänen. *Low Temp. Phys.*, **26**, 680 (2000)
5. M.Pettersson, L.Khriachtchev, J.Lundell, M.Räsänen. In *Inorganic Chemistry in Focus II*. (Eds G.Meyer, D.Naumann, L.Wesemann). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 15
6. V.A.Apkarian, N.Schwentner. *Chem. Rev.*, **99**, 1481 (1999)
7. L.Khriachtchev, M.Pettersson, M.Räsänen. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 727 (1998)
8. L.Khriachtchev, M.Pettersson, J.Lundell, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **114**, 7727 (2001)
9. R.P.Wayne. *Chemistry of Atmospheres*. (2nd Ed.). Clarendon, Oxford, 1991
10. P.P.Korambath, X.T.Wu, E.F.Hayes, C.C.Carter, T.A.Miller. *J. Chem. Phys.*, **107**, 3460 (1997)
11. M.Pettersson, J.Lundell, L.Khriachtchev, E.Isoniemi, M.Räsänen. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7979 (1998)
12. J.Zoval, D.Imre, P.Ashjian, V.A.Apkarian. *Chem. Phys. Lett.*, **197**, 549 (1992)
13. L.Khriachtchev, M.Pettersson, E.Isoniemi, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5747 (1998)
14. B.L.Grigorenko, L.Khriachtchev, A.V.Nemukhin, M.Pettersson, E.Isoniemi, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **110**, 5836 (1999)
15. D.A.Firsov, B.L.Grigorenko, A.V.Nemukhin, L.Y.Khriachtchev, M.Räsänen. *Chem. Phys. Lett.*, **338**, 317 (2001)
16. A.V.Nemukhin, B.L.Grigorenko, A.A.Granovsky. *Chem. Phys. Lett.*, **301**, 287 (1999)
17. B.L.Grigorenko, A.V.Nemukhin, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **108**, 4413 (1998)
18. B.L.Grigorenko, A.V.Nemukhin, N.V.Ozhegova. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 84 (1998)
19. В.И.Пупышев. *Оптика и спектроскопия*, **63**, 570 (1987)
20. L.Khriachtchev, M.Pettersson, A.Lignell, M.Räsänen. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8610 (2001)
21. L.Khriachtchev, A.Lignell, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **120**, 3353 (2004)
22. L.Khriachtchev, A.Lignell, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **123**, 64507 (2005)
23. A.V.Bochenkova, D.A.Firsov, A.V.Nemukhin. *Chem. Phys. Lett.*, **405**, 165 (2005)
24. Z.Bihary, G.M.Chaban, R.B.Gerber. *J. Chem. Phys.*, **116**, 5521 (2002)
25. S.Jolkkonen, M.Pettersson, J.Lundell. *J. Chem. Phys.*, **119**, 7356 (2003)
26. А.В.Немухин, Б.Л.Григоренко, А.А.Грановский. *Вест. МГУ. Сер. 2. Химия*, **45**, 75 (2004)
27. R.A.Aziz, H.H.Chen. *J. Chem. Phys.*, **67**, 5719 (1977)
28. B.L.Grigorenko, A.V.Nemukhin, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **104**, 5510 (1996)
29. A.V.Bochenkova, M.A.Suhm, A.A.Granovsky, A.V.Nemukhin. *J. Chem. Phys.*, **120**, 3732 (2004)
30. L.Khriachtchev, H.Tanskanen, M.Pettersson, M.Räsänen, J.Ahokas, H.Kunttu, V.Feldman. *J. Chem. Phys.*, **116**, 5649 (2002)
31. L.Khriachtchev, J.Lundell, M.Pettersson, H.Tanskanen, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **116**, 4758 (2002)
32. M.Pettersson, L.Khriachtchev, J.Lundell, M.Räsänen. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11904 (1999)
33. W.A.Caldwell, J.H.Nguyen, B.G.Pfrommer, F.Mauri, S.G.Louie, R.Jeanloz. *Science*, **277**, 930 (1997)
34. C.Sanloup, B.C.Schmidt, E.M.C.Perez, A.Jambon, E.Gregoryanz, M.Mezouar. *Science*, **310**, 1174 (2005)
35. A.V.Nemukhin, B.L.Grigorenko, L.Khriachtchev, H.Tanskanen, M.Pettersson, M.Räsänen. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10706 (2002)
36. A.Lignell, L.Khriachtchev, M.Pettersson, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **118**, 11120 (2003)
37. S.A.C.McDowell. *Cur. Org. Chem.*, **10**, 791 (2006)
38. J.Joseph, E.D.Jemmis. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4620 (2007)
39. M.S.Gordon, M.A.Freitag, P.Bandyopadhyay, J.H.Jensen, V.Kairys, W.Stevens. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 293(2001)
40. A.Nicklass, M.Dolg, H.Stoll, H.Preuss. *J. Chem. Phys.*, **102**, 8942 (1995)
41. G.Frenking, D.Cremer. *Struct. Bonding*, **73**, 17 (1990)
42. M.Lein, J.Frunzke, G.Frenking. *Struct. Bonding*, **106**, 181 (2004)
43. V.I.Feldman, F.F.Sukhov. *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 425 (1996)
44. V.I.Feldman, F.F.Sukhov, A.Y.Orlov. *Chem. Phys. Lett.*, **280**, 507 (1997)
45. V.I.Feldman, F.F.Sukhov, A.Y.Orlov, I.V.Tyulpina. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4698 (2003)
46. В.И.Фельдман, Ф.Ф.Суков, А.Ю.Орлов, И.В.Тюльпина, Е.А.Логачева, Д.А.Тюрин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1415 (2005)
47. E.Y.Misochko, I.U.Goldschleger, A.V.Akimov, C.A.Wight. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5156 (2001)
48. A.V.Akimov, I.U.Goldschleger, E.Y.Misochko, C.A.Wight. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9756 (2002)
49. E.Y.Misochko, A.V.Akimov, I.U.Goldschleger, D.A.Tyurin, D.N.Laikov. *J. Chem. Phys.*, **122**, 034503 (2005)
50. G.M.Chaban, J.Lundell, R.B.Gerber. *J. Chem. Phys.*, **115**, 7341 (2001)
51. Z.Bihary, G.M.Chaban, R.B.Gerber. *J. Chem. Phys.*, **119**, 11278 (2003)
52. G.M.Chaban. *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 182 (2004)
53. R.B.Gerber. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **55**, 55 (2004)
54. J.Lundell, M.Pettersson, M.Räsänen. *Comput. Chem.*, **24**, 325 (2000)
55. G.M.Chaban. *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 318 (2005)

INVESTIGATION OF MATRIX-ISOLATED SPECIES: SPECTROSCOPY AND MOLECULAR MODELLING

A.V.Nemukhin, L.Yu.Khriachtchev, B.L.Grigorenko, A.V.Bochenkova, M.Räsänen

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939-0283
Department of Chemistry, University of Helsinki
1, A.I.Virtasen, FIN-00014 Helsinki, Finland, Fax +35(89)191-50279*

The results of experimental and theoretical approaches to the study of some stable and unstable chemical species in low-temperature noble gas matrices are considered. The characteristic features of matrix effects manifested in the spectra of the SH radicals in krypton matrices are discussed. The structure and the spectra of HARF in argon matrices and the structure and dynamics of the intermolecular complexes of HXeOH with water are analysed.

Bibliography — 55 references.

Received 4th June 2007