

Введение Интерес к гетероядерным кластерным комплексам связан с их применением в качестве наноструктурных материалов в катализе [1-2]. нанокластеры Pt-Ir при температурах около 400°C, чем монометаллический кластер иридия. В реакциях риформинга биметаллический кластер Pt-Ir обладает более высокой активностью, чем монометаллическая платина. Ранее с использованием различных методов функционала плотности были проведены расчеты геометрических параметров биметаллического нанокластера PtIr₂ [3], PtIr₃ [4]. Исследование структуры кластера Pt₂Ir₂ [5] показало, что наиболее устойчивыми изомерами являются пирамидальные кластеры в состоянии с мультиплетностью 5, а с мультиплетностью 1 и 3 – неплоские ромбы. Однако исследование реакции адсорбции молекулы водорода на данных нанокластерах с использованием процедуры сканирования поверхности потенциальной энергии показывает, что присоединение молекулы водорода на данный кластер может изменить стабильность структур. Настоящая работа посвящена моделированию структуры биметаллического нанокластера Pt₂Ir с использованием методов функционала плотности (DFT). Квантово-химические расчеты проводились с использованием программы Gaussian 09 [6] с помощью методов теории функционала плотности B1LYP и B3LYP [7,8], OLYP [9,10], а также метода PBE/PBE [11]. Для проведения расчетов были выбраны четыре базисных набора (LanL2MB, LanL2DZ, CEP-121G, SDDAll), которые ранее были использованы для расчета геометрических параметров кластеров PtIr₃ [4], Pt₂Ir₂ [5]. Результаты и обсуждение Был оптимизирован биметаллический нанокластер Pt₂Ir с использованием DFT методов с различными базисными наборами. Были получены геометрические структуры данного кластера для состояний с мультиплетностями 2 и 4. На рис.1 представлена рассчитанная методом B3LYP/LanL2DZ структура основного состояния нанокластера Pt₂Ir с мультиплетностью 2. Рис. 1 – Геометрическая структура кластера Pt₂Ir с мультиплетностью 2 (метод B3LYP/LanL2DZ, длины связей в Å, углы в градусах) В структуре основного состояния нанокластера PtIr₂ с мультиплетностью 4 длина связи Pt1-Pt2 на 0,147 Å больше, чем в кластере с мультиплетностью 2, а длины связей Pt1-Ir и Pt2-Ir, наоборот, на 0,086 Å меньше по данным метода B3LYP/LanL2DZ. По данным рентгеноструктурного анализа [12] длина связи Pt1-Ir1 в комплексе [PtIr₂-(CO)₂(μ-CO)(μ-dppm)₃] составляет 2,628 Å, а длина связи Pt1-Ir2 равна 2,668 Å. Длины связей Pt1-Ir и Pt2-Ir в кластере Pt₂Ir в состоянии с мультиплетностью 2 и 4 являются равными по данным метода B3LYP/LanL2DZ, но значение их меньше, чем в выше указанном комплексе. Разницы между полными энергиями терм для нанокластера Pt₂Ir в состоянии с мультиплетностью 2 (E1) и с мультиплетностью 4 (E2) приведены в таблице 1. Только по данным трех методов (B3PW91/LanL2MB, B3P86/LanL2MB, PBE/PBE/LanL2Mb) наиболее устойчивым изомером является кластер с мультиплетностью 2, а по данным остальных методов (табл. 1) таким является кластер в состоянии с

мультиплетностью 4. Геометрические параметры нанокластера Pt₂Ir в состоянии с мультиплетностью 2 рассчитанные различными DFT методами приведены в таблице 2. Таблица 1 – Разница между полными энергиями терм для нанокластера Pt₂Ir в состояниях с мультиплетностью 2 (E1) и с мультиплетностью 4 (E2) Метод E1-E2, кДж/моль

B3LYP/LanL2MB	15.28
B3LYP/LanL2DZ	43.41
B3LYP/CEP-121G	78.16
B3LYP/SDDAll	53.02
B1LYP/LanL2MB	91.40
B1LYP/LanL2DZ	37.75
B1LYP/CEP-121G	22.22
B1LYP/SDDAll	78.20
B3PW91/LanL2MB	-113.6
B3PW91/LanL2DZ	369.86
B3PW91/CEP-121G	21.85
B3PW91/SDDAll	114.71
B3P86/LanL2MB	-16.71
B3P86/LanL2DZ	3.12
B3P86/CEP-121G	72.72
B3P86/SDDAll	64.34
PBEPBE/LanL2MB	-12.79
PBEPBE/LanL2DZ	9.16
PBEPBE/CEP-121G	116.14
PBEPBE/SDDAll	105.38
OLYP/LanL2MB	95.95
OLYP/LanL2DZ	34.48
OLYP/CEP-121G	30.65
OLYP/SDDAll	126.97

Как видно из таблицы 2, большинство DFT методов дают одинаковые значения длин связей Pt1-Ir и Pt2-Ir. По данным методов B1LYP/LanL2MB и B3PW91/SDDAll длина связи Pt2-Ir больше, чем Pt1-Pt2 и геометрической структурой нанокластера Pt₂Ir является не треугольник. В таблице 3 приведены рассчитанные различными методами DFT геометрические параметры нанокластера Pt₂Ir в состоянии с мультиплетностью 4. Как видно из таблицы 3, большинство методов дают одинаковые значения длин связей Pt1-Ir1 и Pt2-Ir1. По данным методов B3P86/LanL2MB и OLYP/LanL2MB длина связи Pt1-Pt2 превышает 3.8 Å. Была изучена реакция адсорбции молекулы водорода на нанокластере Pt₂Ir с использованием процедуры сканирования поверхности потенциальной энергии. При адсорбции молекулы водорода на атоме иридия кластера Pt₂Ir по данным метода B3LYP/LanL2DZ, как видно на рис. 2, наблюдается небольшой пик, который характеризует уменьшение длины связей Ir-Pt до 2.45 Å без присоединения водорода. Таблица 2 – Значения длины связи (Å) в кластере Pt₂Ir в состоянии с мультиплетностью 2

Метод	r(Pt1-Ir)	r(Pt2-Ir)	r(Pt1-Pt2)
B3LYP/LanL2MB	2,670	2,670	2,560
B3LYP/LanL2DZ	2,595	2,595	2,500
B3LYP/CEP-121G	2,505	2,505	2,545
B3LYP/SDDAll	2,509	2,509	2,550
B1LYP/LanL2MB	2,567	2,763	2,678
B1LYP/LanL2DZ	2,505	2,505	2,529
B1LYP/CEP-121G	2,575	2,575	2,508
B1LYP/SDDAll	2,578	2,578	2,515
PBEPBE/LanL2MB	2,563	2,594	2,750
PBEPBE/LanL2DZ	2,491	2,495	2,555
PBEPBE/CEP-121G	2,525	2,525	2,593
PBEPBE/SDDAll	2,502	2,553	2,596
B3PW91/LanL2MB	2,557	2,557	2,582
B3PW91/LanL2DZ	2,502	2,502	2,459
B3PW91/CEP-121G	2,483	2,483	2,517
B3PW91/SDDAll	2,504	2,594	2,553
B3P86/LanL2MB	2,551	2,551	2,577
B3P86/LanL2DZ	2,486	2,486	2,517
B3P86/CEP-121G	2,522	2,522	2,481
B3P86/SDDAll	2,568	2,568	2,474
OLYP/LanL2MB	2,574	2,601	2,769
OLYP/LanL2DZ	2,452	2,471	2,630
OLYP/CEP-121G	2,455	2,455	2,635
OLYP/SDDAll	2,536	2,536	2,611

Таблица 3 – Значения длины связи (Å) в кластере Pt₂Ir с мультиплетностью 4) Метод r(Pt1-Ir) r(Pt2-Ir) r(Pt1-Pt2)

B3LYP/LanL2MB	2,529	2,546	2,706
B3LYP/LanL2DZ	2,506	2,506	2,646
B3LYP/CEP-121G	2,496	2,496	2,609
B3LYP/SDDAll	2,500	2,500	2,616
B1LYP/LanL2MB	2,557	2,557	2,678
B1LYP/LanL2DZ	2,504	2,504	2,616
B1LYP/CEP-121G	2,501	2,501	

2,612 B1LYP/SDDAll 2,505 2,505 2,61 PBE/PBE/LanL2MB 2,725 2,725 2,523
 PBE/PBE/LanL2DZ 2,480 2,480 2,638 PBE/PBE/CEP-121G 2,477 2,477 2,586
 PBE/PBE/SDDAll 2,482 2,482 2,595 B3PW91/LanL2MB 2,487 2,808 2,689
 B3PW91/LanL2DZ 2,487 2,487 2,615 B3PW91/CEP-121G 2,472 2,472 2,579
 B3PW91/SDDAll 2,478 2,478 2,588 B3P86/LanL2MB 2,404 2,404 3,891 B3P86/LanL2DZ
 2,490 2,490 2,600 B3P86/CEP-121G 2,468 2,468 2,574 B3P86/SDDAll 2,473 2,473
 2,583 OLYP/LanL2MB 2,423 2,423 4,087 OLYP/LanL2DZ 2,477 2,477 2,602 OLYP/CEP-
 121G 2,476 2,476 2,592 OLYP/SDDAll 2,480 2,480 2,602

Рис. 2 – Кривая изменения относительной энергии при сканировании связи Ir-H (метод B3LYP/LanL2DZ) На рис. 3 представлена оптимизированная структура кластера Pt₂IrH₂ (метод B3LYP/LanL2DZ). Рис. 3 – Геометрическая структура кластера Pt₂IrH₂ с мультиплетностью 2 (метод B3LYP/LanL2DZ, длины связей в Å) Рис. 4 – Кривая изменения относительной энергии при сканировании связи Ir-H (метод PBE/PBE/LanL2DZ) При сканировании связи Ir-H в процессе адсорбции молекулы водорода на атоме иридия кластера Pt₂Ir с использованием метода PBE/PBE/LanL2DZ наблюдается точка максимума (рис.4). С использованием координат этой точки было найдено переходное состояние, спуск с которого по координате реакции привел к структуре, где один атом водорода расположен на атоме иридия, а другой атом водорода – на атоме платины (рис. 5). Рис. 5 – Геометрическая структура кластера PtHlrHPt с мультиплетностью 2 (метод PBE/PBE/LanL2DZ, длины связей в Å) Была оптимизирована структура кластера IrPt₂H₂ (рис. 6), у которого два атома водорода присоединены к атому платины. Рис. 6 – Геометрическая структура кластера IrPt₂H₂ с мультиплетностью 2 (метод B3LYP/LanL2DZ, длины связей в Å) Таблица 4 – Разница между полными электронными энергиями кластера Pt₂IrH₂ (E1) и кластера IrPt₂H₂ (E2) в состояниях с мультиплетностью 2

Метод	E1-E2, кДж/моль
B3LYP/LanL2DZ	29,25
PBE/PBE/LanL2DZ	29,90
OLYP/LanL2DZ	35,01

Исследование адсорбции водорода на кластере Pt₂Ir тремя квантово-химическими методами с одним базисом LanL2DZ (табл. 4) показало, что более выгодным является присоединение водорода к атому иридия, чем к атому платины.