

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.621

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ  
ПОСЛОЙНО ГИДРИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ  
КЛАСТЕРОВ  $Al_{44}H_n$  и  $Al_{89}H_m$

© 2019 г. О. П. Чаркин<sup>1, \*</sup>, Н. М. Клименко<sup>2</sup>

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

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

\*E-mail: charkin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.11.2018 г.

После доработки 06.12.2018 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

В рамках метода функционала плотности (DFT) рассчитаны структурные, энергетические и спектроскопические характеристики двух серий послойно гидрированных алюминиевых кластеров  $Al_{44}H_n$  ( $n = 27–44$ ) и  $Al_{89}H_m$  ( $m = 15, 24, 39$  и  $63$ ). Показано, что при увеличении числа атомов H в обеих сериях происходит быстрое нарастание структурных деформаций вплоть до кооперативных перегруппировок с изменением формы и состава поверхностного слоя и внутреннего ядра кластеров. В конце первой серии  $Al_{44}H_n$  несколько поверхностных атомов смещается во внешнюю сферу каркаса с образованием валентно-ненасыщенных “надповерхностных” фрагментов  $AlH_n$  и  $Al_2H_n$ , которые могут быть активными центрами на стадиях более глубокого гидрирования. Одновременно внутреннее ядро  $[Al]_5$  распадается и его атомы внедряются в поверхностный слой. Локализовано семейство “инвертированных” изомеров  $Al_{42}H_{42}$  с каркасом  $[Al_{42}]$ , которые содержат эндоэдральную группу  $AlH_4$  и “внутренние” связи Al–H, направленные водородным концом к центру внутренней полости. В конце второй серии во внешней сфере кластера  $Al_{89}H_{63}^-$  образуются пять аланатных групп  $AlH_4$  и два фрагмента  $Al_3H_2$ , связанных с поверхностью водородными мостиками. Результаты представляют интерес при DFT-моделировании гидрирования наноразмерных алюминиевых кластеров на молекулярном уровне.

**Ключевые слова:** метод функционала плотности, поверхность потенциальной энергии, гидрирование, нанокластеры алюминия, эволюция поверхности

DOI: 10.1134/S0044457X19060199

## ВВЕДЕНИЕ

Поиск и исследование структуры новых гидридов алюминия с высоким содержанием водорода, а также изучение механизмов гидрирования легких элементов остаются важной задачей из-за перспектив использования этих соединений в качестве эффективных накопителей водорода, источников водорода для топливных элементов, восстановливающих агентов и т.д. (например, [1–5]). Благодаря развитию методов молекулярных пучков, масс-спектрометрии, фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и колебательной спектроскопии в инертных матрицах в сочетании с квантово-химическими расчетами было обнаружено более двухсот новых кластеров и молекулярных ионов гидридов алюминия различного состава и рассчи-

таны их молекулярные характеристики [6–17]. В работе [18] в рамках метода теории функционала плотности (ТФП/DFT) были выполнены расчеты структурных, энергетических и спектроскопических характеристик серии гидрированных кластеров серии  $Al_{44}H_n^-$  с последовательно увеличивающимся числом атомов водорода в интервале  $n = 1–24$ . Согласно расчетам, в этой серии алюминиевый каркас сохраняет замкнутую форму матрешки с поверхностным слоем  $[Al_{39}]$  и пятиатомным внутренним “ядром”  $[Al_5]$ , но при увеличении  $n$  происходит быстрое нарастание асимметричных деформаций как поверхностного слоя, так и ядра. Поверхность гофрируется, часть двухцентровых терминальных связей Al–H трансформируется в трехцентровые водородные

мостики Al–H–Al, и часть ее атомов Al смещается из поверхностного слоя во внешнюю сферу. Внутреннее ядро [Al<sub>5</sub>] при  $n = 24$  теряет бипирамидальную форму и смещается к поверхностному слою так, что один или два его атома встраиваются в вогнутые участки поверхностного слоя. Рассчитанные энергии реакций распада  $Al_{44}H_n \rightarrow Al_{44}H_{n-2} + H_2$  с отщеплением молекулы водорода имеют порядок  $\sim 5\text{--}6$  ккал/моль и свидетельствуют о небольшой эндотермичности этих реакций.

Настоящая работа является продолжением [18] и ставит целью исследование эволюции структурных и энергетических свойств субнаноразмерных гидрированных кластеров  $Al_mH_n$  при увеличении числа каркасных атомов алюминия  $m$  и атомов водорода  $n$ . Проблемы структурной перестройки поверхности кластера  $Al_m$  по мере ее последовательного насыщения атомами H; знание состава и структуры поверхностных дефектов, которые могут выражаться в образовании надповерхностных реакционноспособных фрагментов типа  $AlH_n$ ,  $Al_2H_n$  и их ассоциатов или в виде многоатомных поверхностных “окон”; понимание механизмов обновления поверхности, разрушающейся при гидрировании за счет внедрения в нее атомов из подповерхностных слоев; знание критических значений  $n^*$ , для которых характерны радикальные трансформации с изменениями формы и состава поверхностного слоя и ядра и др., представляются важными и интересными во многих аспектах, но на молекулярном уровне они остаются малоизученными. На наш взгляд, систематические DFT-расчеты наиболее интересных участков поверхности потенциальной энергии гидрированных кластеров  $Al_mH_n$  с разными  $m$  и  $n$  могут быть в этой области весьма полезными. В настоящей работе мы попытались проиллюстрировать это на примере расчетов двух серий послойно гидрированных субнаноразмерных кластеров  $Al_{44}H_n$  и  $Al_{89}H_n^-$  (см. также [19]).

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Как и в [18], стартовые структуры выбирали добавлением  $n$  внешних связей Al–H к равновесной структуре свободного кластера  $Al_{44}$  с последовательным заполнением его поверхностных, промежуточных и экваториального слоев II, I и O шестью и девятью атомами H. Оптимизацию геометрических параметров и частот нормальных колебаний кластеров  $Al_{44}H_n$  проводили с использованием программы GAUSSIAN-09 [20] в рамках приближения V3LYP [21, 22] с базисом 6-31G и серии оптимизационных процедур при последовательном понижении симметрии до  $C_1$ . Энергетические характеристики уточняли с базисом 6-31G\*. К сожалению, расчеты частот нормаль-

ных колебаний кластера  $Al_{89}^-$  и гидридов  $Al_{89}H_n^-$  выходят за рамки возможностей нашего компьютера, поэтому мы ограничились оптимизацией их геометрии на уровне V3LYP с поляризованным базисом 6-31G\* без ограничений по симметрии ( $C_1$ ) и повторной реоптимизацией умеренно деформированных структур, в которых атомы Al были смещены из равновесных позиций на 0.10–0.15 Å. В большинстве случаев результаты оптимизации и последующих реоптимизаций оказывались близкими, и мы полагаем, что оптимизированные структуры соответствуют локальным минимумам ППЭ. Как обычно, основное внимание уделяется тенденциям и относительным изменениям рассчитанных структурных и энергетических характеристик при изменении  $n$ . Оптимизированные структуры и характеристики рассмотренных систем приведены на рис. 1–4 и в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### “Послойно” гидрированные кластеры $Al_{44}H_n$ с $n = 27, 33, 39$ и $43$

Тенденция к нарастанию деформаций гидридов  $Al_{44}H_n$  с увеличением  $n$ , отмеченная в [18], быстро усиливается в интервале с  $n = 24\text{--}43$  и достигает апогея в конце серии. Если в первой половине серии каркас  $Al_{44}$  сохраняет замкнутую форму, то уже у изомера  $Al_{44}H_{30}$  (**1-8a**) аксиальные атомы ядра  $Al_{(23)}$  и  $Al_{(24)}$  приближаются почти на 2 Å, а экваториальные атомы  $Al_{(14)}$ ,  $Al_{(22)}$  и  $Al_{(21)}$ , напротив, удаляются друг от друга, встраиваются в поверхностные позиции и становятся стерически открытыми для образования новых внешних связей Al–H (рис. 1). Кроме того, два фрагмента состава  $Al_3H_3$  с координационно-ненасыщенными атомами Al отдаляются от поверхности на 0.15–0.20 Å, смещаясь во “внешнюю” сферу каркаса, и могут служить активными центрами на последующих стадиях глубокого гидрирования. В отличие от гидридов первой половины серии, у которых алюминиевый каркас в большинстве случаев покрыт двухцентровыми терминальными связями Al–H, у изомера  $Al_{44}H_{30}$  (**1-8a**) поверхностный слой содержит десять трехцентровых водородных мостиков  $Al_{(i)}\text{--}H\text{--}Al_{(j)}$ , в том числе 4 квазисимметричных и 6 несимметричных. У первых расстояния  $R(Al_{(i)}\text{--}H)$  и  $R(Al_{(j)}\text{--}H)$  близки ( $\sim 1.75\text{--}1.78$  Å), а у последних их разница лежит в интервале  $\sim 0.15\text{--}0.20$  Å. У симметричных мостиков частоты продольных и поперечных колебаний атома водорода лежат в существенно отстоящих интервалах  $\sim 1500\text{--}1650$  и  $\sim 750\text{--}810$  см<sup>-1</sup>, а у несимметричных — в более близких интервалах  $\sim 1350\text{--}1450$  и  $\sim 900\text{--}1050$  см<sup>-1</sup>. У второго изомера  $Al_{44}H_{30}$  (**1-8b**) сильнее всего деформированы области внешних слоев II<sup>+</sup> и II<sup>-</sup>. В их надповерх-

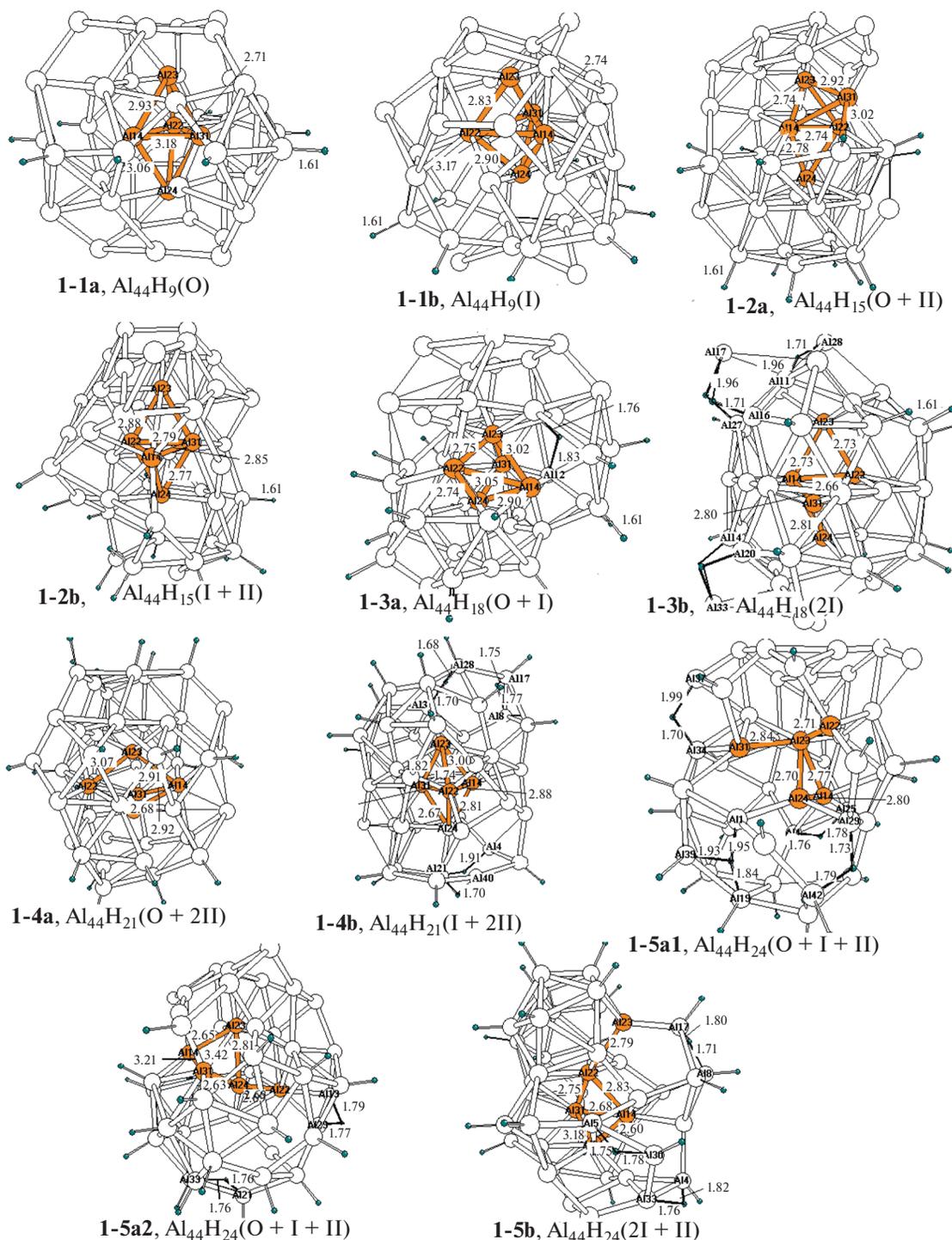


Рис. 1. Оптимизированные структуры послойно гидрированных изомеров кластеров  $\text{Al}_{44}\text{H}_n$  ( $n = 27-43$ ).

ностную сферу смещаются фрагменты  $\text{Al}_2\text{H}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{H}$  и  $\text{AlH}$ . Ядро принимает форму изогнутой цепочки, у которой атомы  $\text{Al}_{(14)}$  и  $\text{Al}_{(31)}$  внедряются в поверхностный слой и тоже открыты для образования новых связей  $\text{Al}-\text{H}$ .

У гидрида  $\text{Al}_{44}\text{H}_{33}$  со структурой 1-9 атомы ядра  $\text{Al}_{(14)}$  и  $\text{Al}_{(23)}$  остаются во внутренней полости каркаса, а остальные ( $\text{Al}_{(22)}$ ,  $\text{Al}_{(24)}$  и  $\text{Al}_{(31)}$ ) встраиваются в поверхностный слой. Алюминиевый каркас приобретает пятиатомные “окна” и теряет закры-

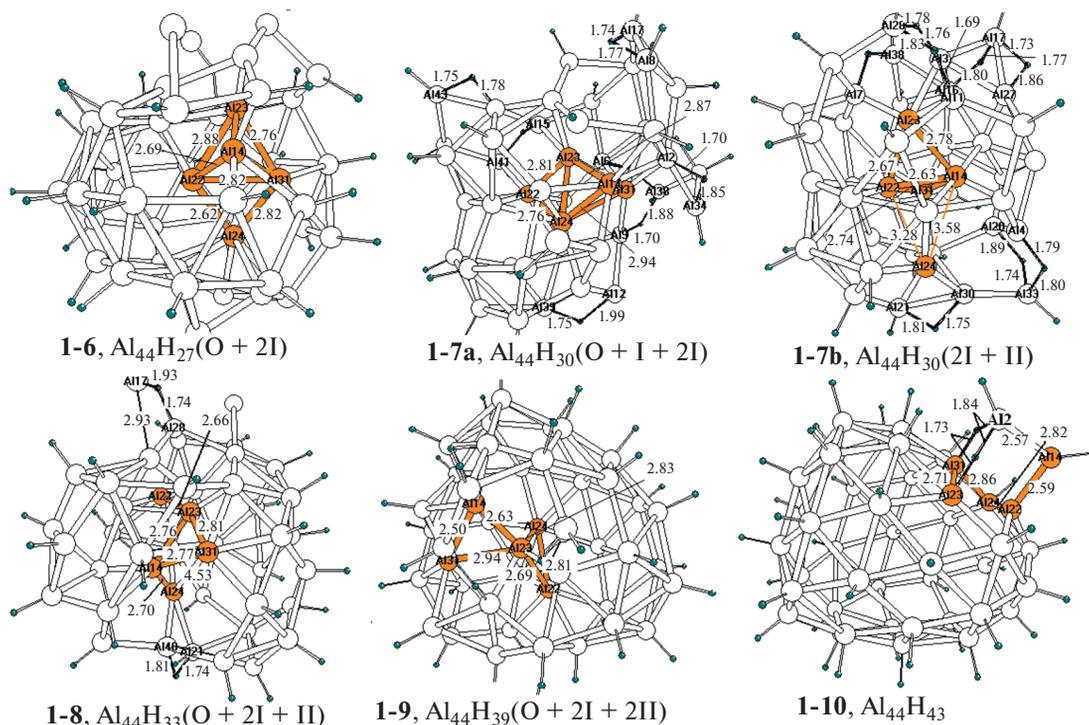


Рис. 1. Окончание.

тую форму. Атом  $\text{Al}_{(17)}$  смещается из поверхностной позиции, приобретает большой положительный заряд и выполняет роль внешнесферного катиона. Аналогично, у изомера  $\text{Al}_{44}\text{H}_{39}$  (1-10) биядерный фрагмент  $\text{Al}_2\text{H}_2$  и несколько групп  $\text{AlH}$  смещаются во внешнюю сферу, в каркасе появляется несколько “окон”, частично закрытых атомами H, расположенными над ними в шапочных позициях. Три атома ядра –  $\text{Al}_{(14)}$ ,  $\text{Al}_{(22)}$  и  $\text{Al}_{(31)}$  – встроены в каркас и открыты для образования новых связей  $\text{Al}-\text{H}$ .

У гидрида  $\text{Al}_{44}\text{H}_{43}$  (1-11) все пять атомов “бывшего” ядра выходят из внутренней полости. Четыре из них встраиваются в поверхность в виде согнутого ромба, а пятый  $\text{Al}_{(14)}$  переходит в состав внешнесферного фрагмента  $\text{Al}_2\text{H}_2$ , соединенного с каркасом связью  $\text{Al}_{(14)}-\text{Al}_{(31)}$  и двумя внешними H-мостиками. Опустевший каркас  $[\text{Al}_{42}]$  имеет фуллереноподобную форму, в которой все атомы алюминия окружены двухцентровыми терминальными связями  $\text{Al}-\text{H}$ .

#### Изомеры кластера $\text{Al}_{44}\text{H}_{44}$

Равновесные структуры изомеров последнего члена серии  $\text{Al}_{44}\text{H}_{44}$  рассчитывали с использованием стартовой симметричной структуры 2-1 (рис. 2) с гидрированным ядром  $[\text{Al}_5\text{H}_5]$  внутри оболочки  $[\text{Al}_{39}\text{H}_{39}]$  после серии повторных опти-

мизаций с понижением симметрии до  $C_1$  и поправками на векторы смещений атомов, отвечающих мнимым частотам. На рис. 2 изображены структуры наиболее выгодных изомеров, имеющих только действительные значения колебательных частот. Как и  $\text{Al}_{44}\text{H}_{43}$  (1-11), они имеют фуллереноподобный алюминиевый каркас с встроенными в него четырьмя атомами ядра в виде согнутого ромба. У экзоэдральных изомеров 2-4 и 2-5 имеется фрагмент  $\text{Al}_2\text{H}_2$ , вытесненный из поверхности во внешнюю сферу и связанный с поверхностью внешними H-мостиками, а у эндоэдральных 2-2 и 2-3 во внутренней полости каркаса остаются лишь атом  $\text{Al}_{(14)}$  и близкая к электронейтральной бидентатная или тридентатная группа  $\text{AlH}_4$ , которая связана с поверхностными атомами Al внутренними H-мостиками. Их мостиковые атомы H имеют отрицательный заряд  $-0.22e$ . Внутренний мостик  $\text{Al}_{(22)}-\text{H}_b-\text{Al}_{(23)}$  с пятым эндоэдральным атомом H характеризуется длинами фрагментов  $\sim 1.76$  и  $1.79$  Å и частотами  $\sim 1380$  ( $\text{Al}_{(22)}\text{H}$ ) и  $1090$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Al}_{(23)}\text{H}$ ). Согласно расчетам, все четыре изомера лежат в пределах  $\sim 7$  ккал/моль, остальные структуры менее выгодны и здесь не рассматриваются.

В структурах эндоэдральных (2-2 и 2-3) и экзоэдральных (2-2 и 2-3) изомеров внутренние связи  $\text{Al}-\text{H}$  и мостики  $\text{Al}-\text{H}-\text{Al}$  не сильно отличаются от своих внешних аналогов, расположенных на

**Таблица 1.** Рассчитанные энергетические характеристики послойно гидрированных изомеров кластеров  $Al_{44}H_n$  ( $n = 6-43$ ) в ккал/моль<sup>a</sup>

Кластер, структура	$D(nH)$	$\bar{D}(H)$	$\Delta D$			$\bar{D}$		
			$H_{II}$	$H_I$	$H_O$	$H_{II}$	$H_I$	$H_O$
$Al_{44}H_6$ (II)	329	54.7	329			54.7		
$Al_{44}H_9$ (O), (1-1a)	499	55.4		499	499		55.4	55.4
$Al_{44}H_9$ (I), (1-1b)	499	55.4						
$Al_{44}H_{12}$ (2II),	663	55.3	334			55.6		
$Al_{44}H_{15}$ (O+II), (1-2a)	817	54.5	318		498	53.0		54.2
$Al_{44}H_{15}$ (I+II), (1-2b)	824	54.9	325		495	54.2		55.0
$Al_{44}H_{18}$ (O+I), (1-3a)	993	55.2		494	494		54.9	54.9
$Al_{44}H_{18}$ (2I), (1-3b)	1018	56.5		519			56.5	
$Al_{44}H_{21}$ (O+2II), (1-4a)	1165	55.5	348	505	507	58.0	56.1	56.3
$Al_{44}H_{21}$ (I+2II), (4-4b)	1163	55.4	339			56.5		
$Al_{44}H_{24}$ (O+I+II), (1-5a1)	1319	50.0	326	502	495	54.3	55.8	55.0
$Al_{44}H_{24}$ (O+I+II), (1-5a2)								
$Al_{44}H_{24}$ (2I+II), (1-5b)	1356	56.5	338	513		57.5	57.0	
$Al_{44}H_{27}$ (O+2I), (1-6)	1467	54.3		474	449		52.7	50.0
$Al_{44}H_{30}$ (O+I+2II), (1-7a)	1652	55.1	333	487	489	55.5	54.1	54.3
$Al_{44}H_{30}$ (2I+II), (1-7b)	1650	55.0						
$Al_{44}H_{33}$ (O+2I+II), (1-8b)	1792	54.3	325	473		54.2	54.1	
$Al_{44}H_{39}$ (O+2I+2II), (1-9)	2163	55.5						
$Al_{44}H_{43}$ (O+2I+2II), (1-10)	2335	54.3						
$Al_{44}H_{44}$ , (3-2)	2403	54.6						

<sup>a</sup> Расчеты в приближении B3LYP/6-31G\* + ЭНК(B3LYP/6-31G). Оптимизированные структуры изомеров  $Al_{44}H_n$  изображены на рис. 1.

поверхности. Внутренние фрагменты слегка удлинены по сравнению с внешними, но отличия в их длинах не превышают 0.02 Å у терминальных и 0.04 Å у мостиковых связей, а различия в колебательных частотах составляют ~50–80 см<sup>-1</sup>. Изомеры 2-3 и 2-5 близки по энергии, а 2-4 лежит на ~7 ккал/моль выше, чем 2-5.

#### Экзоэдральные и эндоэдральные фуллереноподобные изомеры $Al_nH_m$

На рис. 3 изображены структуры нескольких фуллереноподобных изомеров  $Al_nH_m$  с действительными колебательными частотами, которые были локализованы при серийных расчетах кластеров  $Al_nH_m$ . При оптимизации изомера  $Al_{39}H_{39}$  (3-1) в качестве стартовой использовали эндоэдральную структуру одного из изомеров  $Al_{44}H_{39}$ , из которой удалены атомы внутреннего ядра [Al<sub>5</sub>]. Такую же структуру 3-1 получили в расчетах ионов  $Al_{39}H_{39}^+$  и  $Al_{39}H_{39}^-$ . При оптимизации изомера  $Al_{42}H_{42}$  (3-2) в качестве стартовой выбрали эк-

зоэдральную структуру  $Al_{44}H_{44}$  (2-5), из которой удалена внешнесферная группа  $Al_2H_2$ . Согласно расчетам, обе клетки (3-1 и 3-2) имеют по два десятка деформационных частот < 100 см<sup>-1</sup> и напоминают эластичные и легко деформируемые сетки.

Помимо “нормальной” структуры 3-2, у которой полый алюминиевый каркас окружен внешними связями Al–H, на рис. 3 приведены структуры 3-3–3-8 “инвертированных” фуллереноподобных изомеров кластера  $Al_{42}H_{42}$ , имеющих только действительные значения колебательных частот и содержащих “внутренние” связи Al–H, водородные концы которых направлены к центру полого каркаса (ниже атомы внутренних связей обозначены звездочкой). У изомеров 3-3 и 3-4 имеются одна и три параллельные, а у 3-5 и 3-6 – две и четыре антипараллельные (“встречные”) связи Al\*–H\* при атомах алюминия, занимающих промежуточные позиции *m* внешних слоев II<sup>+</sup> и II<sup>-</sup>. Изомеры 3-7 и 3-8 содержат две и четыре встречные связи Al\*–H\* при атомах алюминия экваториального слоя O.

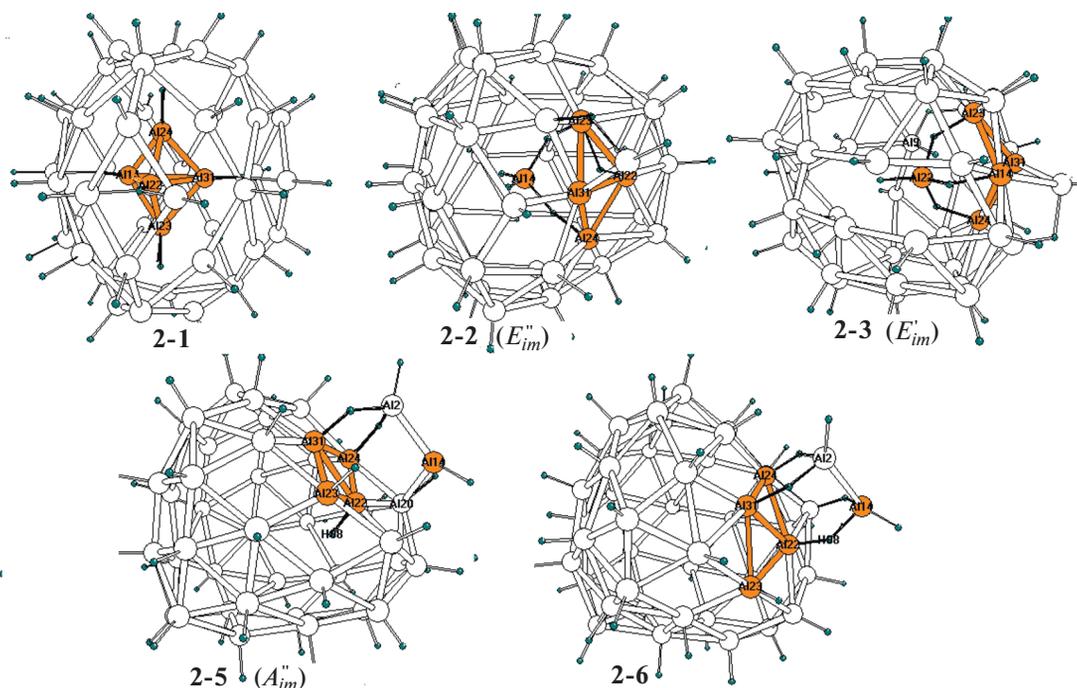


Рис. 2. Структуры изомеров кластера  $\text{Al}_{44}\text{H}_{44}$ .

Особенность инвертированных структур **3-3–3-8** (по сравнению с “правильной” **3-2**) состоит в том, что их связи  $\text{Al}^*-\text{H}^*$  втянуты во внутреннюю полость вместе с атомами  $\text{Al}^*$ , в результате чего рельеф отвечающего им участка поверхности каркаса  $\text{Al}_{42}$  приобретает характер вогнутых “впадин”, а при наличии нескольких соседних внутренних связей эти индивидуальные “впадины” сливаются в довольно глубокие и широкие “долины”. При этом, как и у изомеров  $\text{Al}_{44}\text{H}_{44}$  (см. выше), отличия между внутренними и внешними связями не превышают  $0.01-0.02 \text{ \AA}$  и нескольких десятков  $\text{см}^{-1}$  для расстояний  $R(\text{AlH})$  и частот  $\nu(\text{AlH})$  соответственно. Подчеркнем, что, согласно расчетам, инвертированные изомеры энергетически более выгодны по сравнению с “правильным” **3-2**. Так, изомеры **3-4**, **3-5** и **3-6** лежат ниже, чем **3-2**, на 28 и 20–22 ккал/моль, а у изомеров **3-5** и **3-6** разница уменьшается до 7.5 и 18 ккал/моль. Отметим еще, что оптимизация стартовой структурой с тремя парами встречных аксиальных связей  $\text{Al}^*-\text{H}^*$  приводит к образованию необычной структуры **3-7** (рис. 3), в которой атомы фрагмента  $\text{Al}_{(6)}^*-\text{H}_{(42)}^*$  перемещаются во внутреннюю полость, а атом  $\text{Al}_{(6)}^*$  занимает позицию в центре эндоэдрального октаэдра  $[\text{Al}_{(6)}^*(\text{H}^*)_6]$  и связан с каркасом пятью внутренними асимметричными мостиками  $\text{Al}_{(6)}^*-\text{H}_b^*-\text{Al}$ . Длины мо-

стиковых фрагментов  $R(\text{Al}_{(6)}^*-\text{H}_b^*)$  и  $R(\text{H}_b^*-\text{Al})$  лежат в интервалах  $1.75-1.80$  и  $1.68-1.72 \text{ \AA}$  соответственно, а углы  $\varphi(\text{Al}_{(6)}^*-\text{H}_b^*-\text{Al})$  — в интервале  $125^\circ-130^\circ$ . Частоты валентных колебаний коротких фрагментов  $\text{Al}_{(6)}^*-\text{H}_b^*$  лежат в интервале  $1500-1750 \text{ см}^{-1}$ . Согласно расчетам, изомер **3-7** лежит почти на 68 ккал/моль ниже, чем **3-2**, и оказывается самым выгодным среди инвертированных структур.

В заключение кратко остановимся на энергетических характеристиках гидридов  $\text{Al}_{44}\text{H}_n$ , в табл. 1 помимо формулы кластеров указаны гидрированные внешний, промежуточный и экваториальный слои **II**, **I** и **O**. Энергии  $D(\text{Al}_{44}\text{H}_n)$  образования кластеров по схеме  $\text{Al}_{44} + n\text{H} \rightarrow \text{Al}_{44}\text{H}_n$  рассчитаны по разности полных энергий продукта и реагентов с учетом энергий нулевых колебаний. В третьей колонке даны энергии  $\bar{D}_n(\text{H})$  связей  $\text{Al}-\text{H}$ , усредненные по полной совокупности атомов водорода ( $D_n(\text{H}) = 1/n D(\text{Al}_{44}\text{H}_n)$ ). В четвертой колонке приведены энергии  $D(\text{II})$ ,  $D(\text{I})$  и  $D(\text{O})$  “последнего” гидрирования с присоединением шести атомов  $\text{H}$  к внешнему слою и девяти атомов  $\text{H}$  к промежуточному или экваториальному слою. В последующих колонках даны “последние” энергии связей  $\text{Al}-\text{H}$  ( $D(\text{H}_{\text{II}}) = 1/6 D(\text{II})$ ,  $D(\text{H}_{\text{I}}) = 1/9 D(\text{I})$  и  $D(\text{H}_{\text{O}}) = 1/9 D(\text{O})$ ), усред-

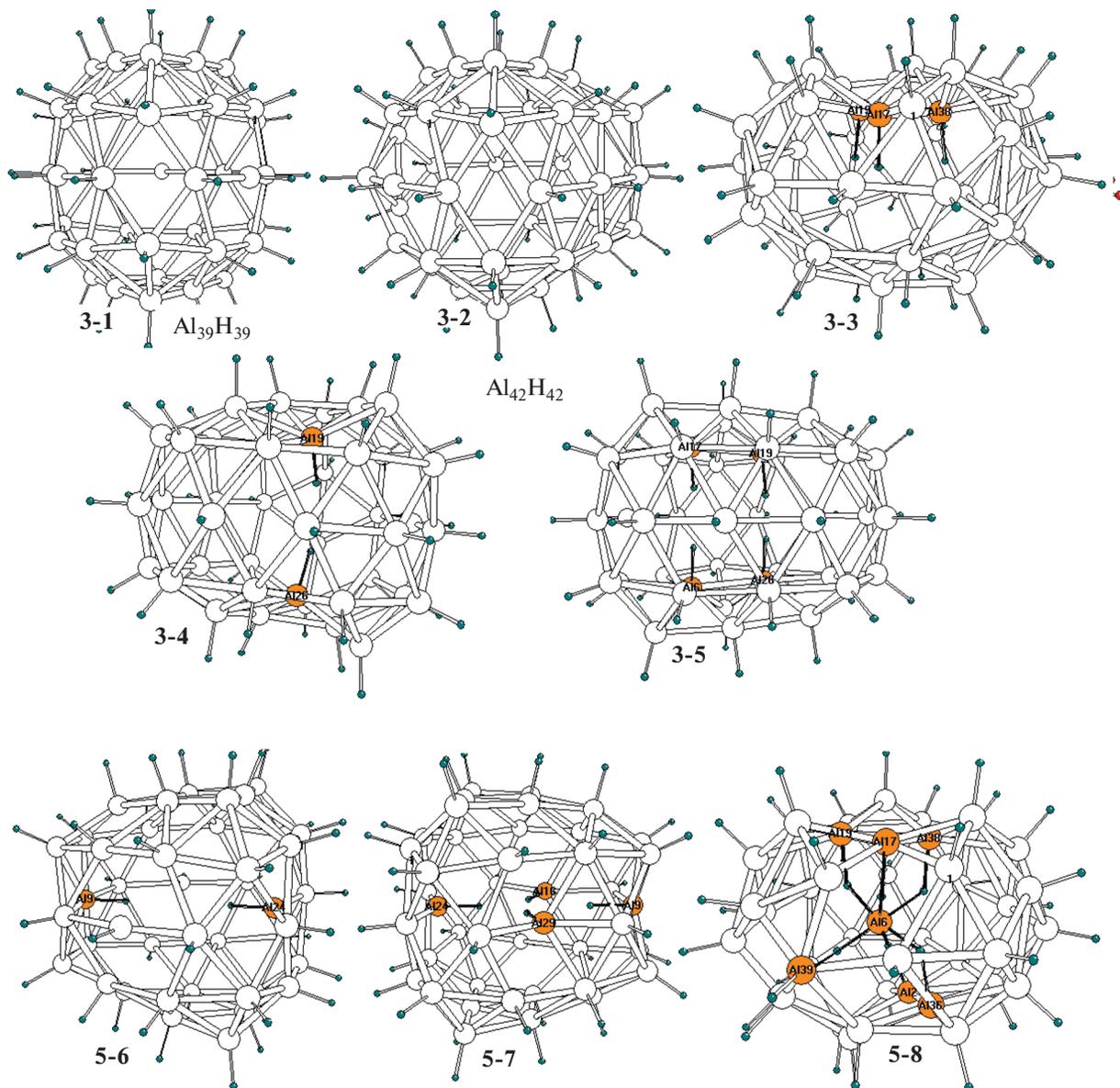


Рис. 3. Структуры фуллереноподобных изомеров  $\text{Al}_{44}\text{H}_{39}$  и  $\text{Al}_{44}\text{H}_{42}$  с внешними и внутренними связями Al–H.

ненные по совокупностям связанных атомов H соответствующего заполненного слоя.

Из табл. 1 следует, что “полностью усредненные” энергии  $\bar{D}_n(\text{H})$  варьируются в пределах  $55.5 \pm \pm 2.5$  ккал/моль во всем интервале изменения  $n = 2-39$ . Усредненные “послойные” энергии  $\bar{D}(\text{H}_{II})$ ,  $\bar{D}(\text{H}_I)$  и  $\bar{D}(\text{H}_O)$  также укладываются в тех же пределах, хотя у разных слоев они могут различаться на несколько ккал/моль в зависимости от присутствия других гидрированных слоев, их числа и положения. Энергии присоединения молекул  $\text{H}_2$  по схеме  $\text{Al}_{44}\text{H}_n + \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_{44}\text{H}_{n+2}$  составляют  $\sim 3-8$  ккал/моль, так что на полуколиче-

ственном уровне эти реакции можно полагать слабоэкзотермичными. Из-за вычислительных трудностей потенциальные барьеры реакций  $\text{Al}_{44}\text{H}_n + \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_{44}\text{H}_{n+2}$  не рассчитывали, но поскольку барьер аналогичной простой реакции  $\text{Al}_{13}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_{13}\text{H}_2^-$ , рассчитанный в [23, 24], составляет  $\sim 39$  ккал/моль, можно полагать, что у более сложных алюмогидридов барьеры также останутся высокими и что кластеры  $\text{Al}_{44}\text{H}_n$  могут существовать и быть экспериментально обнаружены в изолированном состоянии или в инертных матрицах.

Согласно расчетам, во второй половине серии  $Al_{44}H_n$  однослойное бипирамидальное ядро  $Al_5$  оказывается малостабильным и при большом числе атомов H может разрушаться с внедрением его атомов в поверхностную оболочку. Разрушение ядра сопровождается одновременным выходом нескольких атомов алюминия из поверхности и образованием внешнесферных валентно-ненасыщенных фрагментов типа  $AlH_n$  и  $Al_2H_n$ . Возникает вопрос, в какой степени эта картина сохранится или изменится у родственных кластеров с большим числом атомов алюминия во внутреннем ядре и на поверхности.

#### Послойно гидрированные кластеры $Al_{89}H_n$

Кластер  $Al_{89}^-$ , структура которого изображена в верхней части рис. 4, представляет собой горизонтально расширенную модификацию кластера  $Al_{44}$ . Как и  $Al_{44}$ , он имеет пятислойную структуру, но число атомов в его экваториальном (O), промежуточных (I) и внешних (II) слоях увеличивается до 27, 19 и 12 соответственно (в структуре **4-1a** эти слои выделены красным, серым и желтым цветом). В кластере  $Al_{89}^-$  можно выделить двухслойное внутреннее “ядро”, состоящее из 26 атомов, пять из которых входят в состав центральной бипирамиды  $[Al_5]$  (выделены синим цветом в структуре **4-1b**), а остальные 21 образуют промежуточную (подповерхностную) оболочку  $[Al_{21}]$  (выделены оранжевым цветом). Оптимизированные структуры послойно гидрированных производных  $Al_{89}H_n$  с 15, 24, 39 и 63 атомами H изображены в нижней части рис. 4.

Из рис. 4 видно, что при присоединении 24 атомов H к внешним слоям (структура  $Al_{89}H_{24}^-$  (**4-2**)) оба слоя  $II^+$  и  $II^-$  “надуваются” и приобретают форму купола с одновременным смещением нескольких атомов подповерхностной оболочки  $[Al_{21}]$ , которые встраиваются в граничные области, отделяющие куполы от центрального массива каркаса. При гидрировании промежуточных слоев  $I^+$  и  $I^-$  (структура  $Al_{89}H_{24}^-$  (**9-3**)) половина присоединившихся атомов H образует терминальные связи Al–H, а другая половина включается в мостики  $Al_I-H_b-Al_O$ , связывающие промежуточные слои I с экваториальным O. Гидрирование экваториального слоя O сопровождается образованием девяти терминальных связей Al–H и шести мостиков  $Al_O-H_b-Al_O$  между соседними экваториальными атомами. Бипирамидальное ядро  $[Al_5]$  деформируется слабо. Средние энергии связей  $D_H(H)$ ,  $D_I(H)$  и  $D_O(H)$ , рассчитанные по разностям полных энергий реагентов и продуктов реакций типа  $Al_{89}^- + 24H \rightarrow Al_{89}H_{24}^-$  и усредненные по числу атомов водорода во внешних, промежу-

точных и экваториальном слоях, лежат в интервале 53.5–57.0 ккал/моль. При послойном гидрировании наиболее предпочтительными оказываются позиции у внешних слоев  $II^\pm$  и наименее выгодными – позиции у средних слоев  $I^\pm$ . Энергии  $D(2H)$  присоединения пары атомов H у всех трех структур лежат в интервале  $\sim 107$ – $114$  ккал/моль, что на  $\sim 4$ – $10$  ккал/моль больше энергии диссоциации свободной молекулы  $H_2$ .

При одновременном гидрировании соседних слоев  $II^+$ ,  $I^+$  и O помимо деформаций, отмеченных выше, у кластера  $Al_{89}H_{39}$  (**4-4**) происходит распад бипирамидального ядра  $[Al_5] \rightarrow [Al_4] + Al_{(5)}$ . При этом аксиальный атом  $Al_{(5)}$  смещается вдоль молекулярной оси и удаляется более чем на 1 Å от группы  $[Al_4]$ , которая принимает форму сильно искаженного тетраэдра. У кластера  $Al_{89}H_{51}$ , который получается из  $Al_{89}H_{39}$  (**4-4**) при заполнении второго промежуточного слоя  $I^-$ , начинаются серьезные перестройки поверхности в области между экваториальным и промежуточными слоями с появлением внешнесферных фрагментов  $AlH_n$  и  $Al_3H_n$ , а также с распадом ядра  $[Al_5] \rightarrow [Al_4] + Al$  и смещением атома  $Al_{(5)}$  в экваториальной плоскости на  $\sim 1.4$  Å.

Наиболее значительные деформации характерны для структур с несимметричным расположением атомов водорода. У симметрично гидрированной структуры  $Al_{89}H_{63}^-$  (**4-5**) ядро сохраняет бипирамидальную форму с умеренным сжатием и укорочением длины связей Al–Al на 0.10–0.15 Å по сравнению с их длинами в голом кластере  $Al_{89}^-$ . При этом существенно возрастает число внешнесферных фрагментов  $AlH$ ,  $AlH_2$  и  $Al_3H_2$ , связанных с поверхностью в основном водородными мостиками. Простейшие фрагменты  $AlH$  с их мостиками образуют пять координированных аланатных групп  $AlH_4$ , три из которых пространственно разделены, а две связаны с трехъядерными фрагментами  $Al_3H_2$ . Как и в предыдущих случаях, атомы внешних слоев  $II^\pm$  покрыты терминальными связями Al–H и выгибаются в виде полусфер с образованием шароподобных фрагментов, встроенных сверху и снизу в основной центральный блок. Группа атомов промежуточной оболочки  $Al_{21}$  встраивается в поверхностную оболочку кластера и может присоединять дополнительно еще восемь атомов водорода. Атомы экваториальной плоскости остаются в составе ядра и смещаются к центру кластера на умеренные 0.05–0.10 Å.

Хотя наше рассмотрение ограничивается изомерами “однослойных” кластеров  $Al_mH_n$ , в которых число атомов H не превышает числа атомов Al в поверхностных позициях, полученные результаты иллюстрируют большое разнообразие



изомеров, структурных форм и сложных перегруппировок, характерных для этих нежестких систем, следовательно, работа может рассматриваться как первый шаг в DFT-моделировании гидридов наноразмерных алюминиевых кластеров на молекулярном уровне. При дальнейшем увеличении  $n$ , несомненно, будут найдены новые низколежащие изомеры с необычными структурами, дефектами и перегруппировками. Поиск критических значений  $n$  и конфигураций, соответствующих наиболее “драматическим” перегруппировкам, может быть важным для понимания механизмов реакций на стадиях более глубокого гидрирования.

Мы надеемся, что полученные результаты будут способствовать исследованиям ряда общих вопросов, включая а) деформации и последовательное разрушение гидрируемой поверхности с ростом  $n$ ; б) ассоциации и организацию алановых фрагментов в надповерхностной области; в) миграцию и внедрение атомов подповерхностного слоя в поверхностную оболочку; г) роль многоатомных “окон” и родственных поверхностных дефектов в качестве “калиток” для миграции внешних атомов H во внутреннюю область каркаса с образованием внутренних связей и мостиков и др. Нетривиальные фуллероидные структуры с внешними и внутренними связями могут представлять особый интерес для структурной химии алюмогидридов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0007 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-01156а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orimo S., Nakamori Y., Eliseo J.R. et al. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 10. P. 4111.
2. Graetz J., Reilly J.J., Yartys V.A. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509S. P. 5517. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.115>
3. Jeon K.-J., Moon H.R., Ruminski A.M. et al. // Nature Mat. 2011. V. 10. P. 286. doi 10.1038/NMAT2978
4. Francombe T.J. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 2164.
5. Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O. et al. // Faraday Discuss. 2003. V. 124. P. 215.
6. Andrews L., Wang X. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 2004. P. 4202.
7. Lai Q., Paskevicius M., Sheppard D.A. et al. // Chem. Sus. Chem. 2015. V. 8. P. 2789. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500231>
8. Li X., Grubisich A., Stokes S.T. et al. // Science. 2007. V. 315. P. 356. <https://doi.org/10.1126/science.1133767>
9. Jung J., Han Y.-K. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 064306.
10. Roach P.J., Reber A.C., Hoodwaed W.H. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. US. 2007. V. 104. № 37. P. 14565. <https://doi.org/10.1073/PNAS.07066113104>
11. Li X., Grubisich A., Bowen K.H. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 241103. <https://doi.org/10.1063/1.3458912>
12. Kiran B., Kandalam A.K., Xu J. et al. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 13. P. 134303. <https://doi.org/10.1063/1.4754506>
13. Zhang X., Wang H., Collins E. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 124303. <https://doi.org/10.1063/1.47962000>
14. Wang H., Zhang X., Ko Y. et al. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 16. P. 164317. <https://doi.org/10.1063/1.4871884>
15. Grubisich A., Li X., Stokes S.T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5969.
16. Moc J. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 116. P. 466.
17. Goldberg A., Yarovsky I. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 195403.
18. Henry D.J., Yarovsky I. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 2565.
19. Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O. // Chem. Phys. 2019. V. 523. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.02.007>
20. Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 479. [Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 448.]
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
22. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
23. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. 1988. V. 37B. P. 785.
24. Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 53. № 12. P. 1925. [Чаркин О.П., Клименко Н.М. // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52. № 12. С. 2033.]