

УДК 546.621

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ H_2 К МАГНИЕВЫМ КЛАСТЕРАМ $Mg_{17}L$, ДОПИРОВАННЫМИ АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ $3d$ -МЕТАЛЛОВ¹

© 2020 г. А. П. Мальцев^{a, b, *}, О. П. Чаркин^{a, **}

^aИнститут проблем химической физики РАН,
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 111991 Россия

*e-mail: maltsevalexsej@gmail.com

**e-mail: charkin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 02.04.2020 г.

Принята к публикации 04.04.2020 г.

В рамках метода функционала плотности выполнены расчеты поверхности потенциальной энергии (ППЭ) элементарного каталитического цикла $Mg_{17}L + H_2$ гидрирования магниевых кластеров, допированных переходными металлами ($L = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$). Локализованы особые точки ППЭ, отвечающие локальным минимумам интермедиатов и переходным состояниям вдоль минимального энергетического пути реакций. Рассчитаны энергетические, геометрические, спектроскопические параметры особых точек ППЭ. Проанализированы тенденции изменения каталитической активности допантов в ряду переходных $3d$ -металлов. Результаты сравниваются с данными предыдущих DFT-расчетов каталитического цикла гидрирования родственных реакций алюминиевых кластеров $Al_{12}L + H_2$ с теми же допантами L .

Ключевые слова: метод функционала плотности, гидрирование, каталитический цикл, влияние допанта

DOI: 10.31857/S0044457X20080103

ВВЕДЕНИЕ

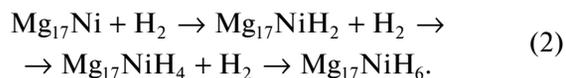
В течение длительного времени магний остается в числе перспективных материалов для хранения водорода [1] благодаря высокой емкости его гидридов, обратимости процессов сорбции–десорбции, доступности и дешевизне. Существенным недостатком магния является низкая скорость его реакций гидрирования и дегидрирования. Ускорению этих реакций способствуют добавление переходных металлов в качестве катализаторов, измельчение магниевых частиц до субмикронных [1–4] и другие подходы. К сожалению, достигнутые результаты в технологии не полностью соответствуют практическим требованиям, а экспериментальные исследования в области нано- и субнаноструктурированных материалов, где можно ожидать наилучшей кинетики, сталкиваются с техническими трудностями. В связи с этим в последние годы быстро растет интерес к исследованиям механизмов элементар-

ных процессов сорбции–десорбции молекул водорода на поверхности субнаномерных допированных кластеров легких металлов. Эти исследования выполняются на молекулярном уровне с использованием квантово-химических расчетов в сочетании с измерениями методами масс-спектрометрии, фотоэлектронной и ИК-спектроскопии в инертных матрицах. К настоящему времени обнаружены и исследованы гидриды серии Mg_mH_n , где $m = 1–4$ и $n = 1–8$ [5], смешанные магний–алюминиевые кластеры и их отрицательные ионы $Al_nMg_m^-$ ($m \leq 3, n + m \leq 15$) [6, 7]. Систематические расчеты, как правило, в рамках метода функционала плотности (МФП/DFT), выполнены для более широких семейств смешанных кластеров $Mg_{28-n}Al_n$ ($n = 0–28$) [8] и гомоядерных изомеров Mg_n ($n = 2–56$) [9, 10], у которых наиболее стабильными предсказаны нейтральные частицы $Mg_{24}Al_4$, $Mg_{21}Al_7$, $Mg_{14}Al_{14}$, $Mg_{26}Al_2$ и $Mg_{27}Al_1$; отрицательные ионы $Al_3Mg_2^-$, $Al_{11}Mg_3^-$, $Al_7Mg_3^-$, $Al_{11}Mg_2^-$ и “магические” кластеры Mg_{10} и Mg_{17} (см. подробнее работу [11]).

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X20080103 для авторизованных пользователей.

Особый интерес представляют исследования механизмов элементарных реакций водорода с кластерами легких металлов. Эта проблема подробно изучалась на примере реакций молекул H_2 с алюминиевыми кластерами $Al_{12}L$, допированными атомами L переходных и непереходных периодов [12–18], в меньшей степени для магний-алюминиевых кластеров Mg_5Al_7Ni [19], кластеров Mg_nL ($L = Rb, Co$) [20, 21]. К сожалению, реакции гидрирования нано- и субнаноразмерных магниевых частиц остаются малоизученными. Из-за трудностей экспериментальных измерений имеющаяся информация в этой области в основном получена в рамках теоретического моделирования с использованием DFT-расчетов поверхностной потенциальной энергии (ППЭ) вдоль минимальных энергетических путей (МЭП) каталитических циклов, а также расчетами плотности состояний (DOS) для структур MgH_2 [22–24].

В предыдущем сообщении [11] приведены данные расчетов ППЭ вдоль реакций гидрирования гомоядерного магниевого (Mg_{18}) кластера, а также кластера $Mg_{17}Ni$, допированного атомом никеля с разными положениями допанта Ni на поверхности и внутри магниевого каркаса:



Показано, что гидрирование гомоядерного кластера Mg_{18} (реакция (1)) сильно затруднено из-за высокого барьера сорбции (>30 ккал/моль). Замещение поверхностного атома Mg атомом допанта Ni снижает этот барьер до 4–5 ккал/моль. Энергия сорбции молекулы H_2 с образованием первичного дигирида $Mg_{17}NiH_2$ оценивается в ~ 12 ккал/моль у первого цикла и возрастает до 14 и далее до 16 ккал/моль при увеличении числа циклов в реакции (2). Следующая за сорбцией стадия “очистки” допанта (dopant cleaning) связана с разрывом связей $Ni-H$ в первичном дигидриде, удалением обоих связанных атомов H от допанта и образованием вторичного дигирида, в котором допанта расположены в мостиковых позициях над соседними ребрами ($Mg-Mg$) или гранями магниевого каркаса, а “очищенный” допант при этом восстановил готовность к началу нового цикла. У всех ступеней реакции (2) стадия “очистки” допанта оказывается критической, отвечающие ей барьеры оцениваются в $\sim 10-12$ ккал/моль.

Настоящая работа является продолжением [11] и посвящена DFT-расчетам ППЭ родственных каталитических реакций:



присоединения молекулы H_2 к магниевым кластерам, допированным атомами $L(3d)$ металлов

первого переходного периода ($L = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$).

Цель работы – определение геометрических, колебательных, энергетических и электронных характеристик интермедиатов и переходных состояний вдоль МЭП этих реакций, оценка активационных барьеров и изменений энергии на их ключевых стадиях, анализ влияния природы допанта на поведение этих характеристик при изменении $L(3d)$ вдоль периода.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Каталитический цикл реакции (2a) подробно описан в [11]. Расчеты выполняли с использованием программы Gaussian-09 [25] и метода BP86 [26] с базисом 6-31G*. Оптимизацию геометрии особых точек ППЭ (переходных состояний и интермедиатов) проводили для состояний с различной мультиплетностью $M = 2S + 1$, их характер определяли с помощью расчетов частот нормальных колебаний и с использованием метода внутренней координаты реакции (irc). В настоящем сообщении исследование сфокусировано на состояниях с наиболее низкой полной энергией. На примере цикла $Mg_{17}Ni + H_2$ критические точки ППЭ были пересчитаны с базисом 6-31G**. Найдено, что включение поляризующих функций атомов H привело к незначительным уточнениям относительных энергий и барьеров по сравнению с базисом 6-31G*, что практически не сказывается на результатах настоящей работы. Различия не превышают $\sim 1.0-1.5$ ккал/моль во второй половине цикла (интервал структур **E–F–G–H–I**) и слегка увеличиваются в его начале, причем барьер (**D**) между $\mu-H_2$ -комплексом (**C**) и дигидридом $Mg_{17}NiH_2$ (**E**) остается малым в расчетах с обоими базисами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кластеры $Mg_{17}L$ с допантом $L(3d)$ на поверхности магниевого каркаса

На рис. 1 изображена типичная структура изолированного кластера $Mg_{17}L$ с допантом $L(3d)$ на поверхности каркаса Mg_{17} , в котором допант связан радиальной связью $L-Mg_{(c)}$ с центральным атомом $Mg_{(c)}$ и тангенциальными связями $L-Mg_{(t)}$ с пятью соседними поверхностными атомами $Mg_{(1, 2, 10, 15, 17)}$. В табл. 1 приведены равновесные длины связей допанта с соседними атомами магния (R , Å), частоты радиальных и тангенциальных валентных колебаний (ν , cm^{-1}), спиновые плотности на атоме допанта ($\rho_s(L)$) в долях e , относительные энергии состояний с разной мультиплетностью ($\Delta E_{rel}(M)$, ккал/моль), а также энергии связи допанта с каркасом ($D(L)$, ккал/моль),

отвечающие реакциям $\text{Mg}_{17}\text{L} \rightarrow \text{Mg}_{17} + \text{L}$, в которых исходные кластеры и продукты распада находятся в своих основных спиновых состояниях. У эндоэдрального изомера допант расположен вблизи центра кластера с небольшими смещениями в сторону ребра или грани, ему отвечают самые низкие частоты внутренних колебаний и слабое взаимодействие с атомами каркаса. Эндоэдральный изомер везде на несколько десятков ккал/моль менее выгоден по сравнению с экзоэдральным и в настоящей статье не рассматривается.

Согласно расчетам (табл. 1), у кластеров Mg_{17}L с допантами из первой половины $3d$ -периода энергетически предпочтительны состояния высокой мультиплетности с двумя, тремя и четырьмя параллельными неспаренными спинами у $\text{Ti}(\uparrow\uparrow)$, $\text{V}(\uparrow\uparrow\uparrow)$ и $\text{Cr}(\uparrow\uparrow\uparrow)$. Близлежащие низкоспиновые синглет, дублет и триплет лежат выше них на 2, 5 и 2 ккал/моль соответственно. Напротив, в случае допантов из второй половины периода предпочтительны средне- и низкоспиновые термы $\text{Mn}(\uparrow\uparrow\uparrow)$, $\text{Fe}(\uparrow\uparrow)$, $\text{Co}(\uparrow)$ и нуль-валентное состояние никеля [11], а их высокоспиновые секстет, квинтет, квартет и триплет менее выгодны на 4.0, 5.5, 9.5 и 8.5 ккал/моль соответственно. На

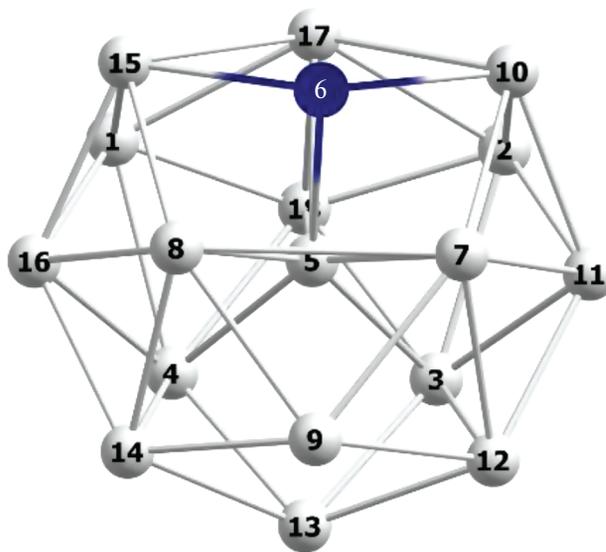


Рис. 1. Оптимизированная структура допированного кластера Mg_{17}L с допантом на поверхности магниевого каркаса.

полуколичественном уровне рассчитанные спиновые плотности $\rho(L)$ на атомах допантов корре-

Таблица 1. Рассчитанные характеристики кластеров Mg_{17}L с допантом на поверхности магниевого кластера

L	M	R, Å L–Mg _(c)	ν^a , см ⁻¹ L–Mg _(c)	R, Å L–Mg _(t)	ν^a , см ⁻¹ L–Mg _(t)	$\rho_s(L)^b$	$\Delta E_{\text{rel}}(M)$, ккал/моль	$D(L)^c$, ккал/моль
Mg	1	3.50	211	2.97–3.16	225	–	–	12
Ti	3	2.88	245	2.83–2.95	251	2.11	0.0	27
	1	2.85	209	2.81–2.98	253	1.75	1.9	
V	4	2.74	259	2.74	250	3.74	0.0	26
	2	2.75	260	2.89	255	3.59	5.1	
Cr	5	2.76	252	2.73–2.86	244	4.78	0.0	20
	3	2.76	244	2.74–2.80	246	4.68	2.1	
Mn	6	2.75	254	2.66–2.78	245	4.63	3.8	44
	4	2.65	260	2.66–2.76	253	4.38	0.0	
Fe	5	2.52	296	2.57–2.65	277	2.98	5.5	42
	3	2.52	292	2.56–2.68	281	2.81	0.0	
Co	4	2.42	318	2.49–2.58	287	1.39	9.6	67
	2	2.39	326	2.49–2.61	289	1.07	0.0	
Ni	3	2.40	318	2.46–2.54	285	0.21	8.1	–
	1	2.36	334	2.46–2.58	283	–	0.0	–
Cu	2	2.46	293	2.50–2.65	262	0.25	–	38
Zn	1	2.69	259	2.60–2.78	243	–	–	~0

^a Частоты $\nu(\text{L–Mg}_{(c)})$ и $\nu(\text{L–Mg}_{(t)})$ относятся к радиальным и тангенциальным колебаниям допанта L (вдоль связи с центральным атомом $\text{Mg}_{(5)}$ и в плоскости поверхностных атомов $\text{Mg}_{(1)}$, $\text{Mg}_{(2)}$, $\text{Mg}_{(10)}$, $\text{Mg}_{(15)}$ и $\text{Mg}_{(17)}$ соответственно. Из-за смешанного характера колебаний отнесение частот имеет приближенный характер. M – мультиплетность ($M = 2S + 1$)).

^b Спиновая плотность на атоме допанта $\rho_s(L)$ выражена в долях e.

^c $D(L)$ отвечают энергиям распада $\text{Mg}_{17}\text{L}(M) = \text{Mg}_{17}(\text{синглет}) + \text{L}(M)$ при сохранении суммарной мультиплетности M. Энергии $D(L)$ рассчитывались в более точном приближении с расширенным базисом 6-311 + G*.

лируют с числом неспаренных спинов, указанных выше в круглых скобках. Подчеркнем, что понижение суммарного спина кластера $Mg_{17}L$ (например, от S до $S - 2$) оказывается слабо связанным с уменьшением спиновой плотности на атоме допанта (изменения $\Delta\rho(L)$ в большинстве случаев составляют $0.1-0.2 e$). Согласно расчетам, оно определяется в основном распариванием электронной пары с образованием двух параллельных спинов, делокализованных на каркасе Mg_{17} и направленных антипараллельно по отношению к спином допанта L (антиферромагнитный эффект). Ниже сфокусируемся на наиболее выгодных состояниях: высокоспиновых в случае $L = Ti, V, Cr$ и среднеспиновых для $L = Mn, Fe, Co$. У допантов конца $3d$ -периода ($L = Ni$ и Cu) рассчитанная спиновая плотность $\rho_s(L)$ не превышает $0.1-0.2 e$.

Из данных табл. 1 следует, что длины связей допанта $R(L-Mg_{(c)})$ и $R(L-Mg_{(t)})$ с центральным и поверхностными атомами магния монотонно уменьшаются при изменении L вдоль периода от Ti до Co в интервале $\sim 0.40 \text{ \AA}$ симбатно уменьшению атомного радиуса допанта. Соответственно, частоты их валентных колебаний столь же монотонно возрастают в интервалах $\sim 212-328 \text{ см}^{-1}$ у $\nu(L-Mg_{(c)})$ и $\sim 251-289 \text{ см}^{-1}$ у $\nu(L-Mg_{(t)})$. Из табл. 1 следует, что энергия связи допантов $D(L)$ минимальна для L из первой половины периода ($\sim 20-27$ ккал/моль), увеличивается в его середине, проходя через максимум у кобальта (~ 66 ккал/моль) и уменьшается к концу периода до ~ 38 ккал/моль у меди. Энергия присоединения атома цинка к Mg_{17} очень мала.

Потенциальные поверхности реакций гидрирования кластеров $Mg_{17}L$

Как было показано ранее [11], каталитический цикл (рис. 2) можно условно разбить на две части: начальную (сорбционную), приводящую к образованию дигирида $Mg_{17}LH_2(E)$, и заключительную, связанную с “очисткой” допанта (dopant cleaning) и регенерацией его каталитической активности для начала следующего цикла. Как отмечалось ранее [11], стадия сорбции сопровождается значительным выигрышем энергии благодаря образованию в дигириде E прочных трех- и четырехцентровых мостиков ($L-H-Mg$ и $L-H-2Mg$) с атомами H над ребрами или гранями, включающими допант L . На эндотермической стадии “очистки” оба атома H удаляются от допанта и в интермедиатах G и I смещаются в мостиковые позиции $Mg-H-Mg$ или $Mg-H-2Mg$

над ближайшими ребрами и гранями, не содержащими допанта.

В циклах (2), рассчитанных в работе [11], основной терм сохранялся синглетным, а допант Ni оставался в нуль-валентном состоянии на всех стадиях МЭП от A до I . Расчеты аналогичных циклов (2а) с допантами, имеющими незаполненную $3d$ -оболочку, представляют более сложную проблему из-за появления групп низколежащих термов с разными мультиплетностями и распределением спиновой плотности внутри $3d$ -оболочки и между допантом L и каркасом Mg_{17} . Проявления эффектов одновременного участия и “пересечения” таких термов на разных участках МЭП могут быть различными. Для количественного описания молекулярных диаграмм подобных систем необходимо использовать многодетерминантные подходы с полными базисными наборами, что выходит за пределы наших вычислительных возможностей. Наши $BP86/6-31G^*$ -расчеты не претендуют на высокую точность и фокусируются не столько на абсолютных величинах энергий и барьеров, сколько на их относительных изменениях и тенденциях поведения вдоль МЭП реакций (2а). Основное внимание уделяется участкам ППЭ в окрестности ключевых структур $A-I$, для которых выполнены расчеты термов с разными значениями мультиплетности M .

На рис. 3 изображены оптимизированные структуры наиболее интересных локальных минимумов и переходных состояний цикла (2а). Более полный набор рассмотренных структур приведен на рис. 1S. В табл. 2 дана сводка рассчитанных свойств особых точек ППЭ для дигирида $Mg_{17}LH_2(E)$. Структурные и колебательные характеристики изомера I с “очищенным” допантом приведены в табл. 2S. На рис. 4 приведены энергетические диаграммы реакций (2а) с допантами элементов переходного $3d$ -периода.

Стадия сорбции

В структуре C интермедиата $Mg_{17}L(\mu-H_2)$ (рис. 3) активированная молекула водорода характеризуется удлинением расстоянием $R(HH)$ и низкой частотой валентного колебания $\nu(HH)$. У первичного дигирида $Mg_{17}LH_2(E)$ взаимное положение атомов H в трех- или четырехцентровых мостиках, включающих атом допанта, зависит от положения допанта в $3d$ -периоде. В случае $L = Ti, V$ и Cr оба атома H занимают позиции $L-H_b-Mg$ над смежными ребрами, при $L = Fe, Co$ и Ni предпочтительны позиции $L-H_b-2Mg$ над гранями, а у марганцевого кластера $Mg_{17}MnH_2$ один атом H

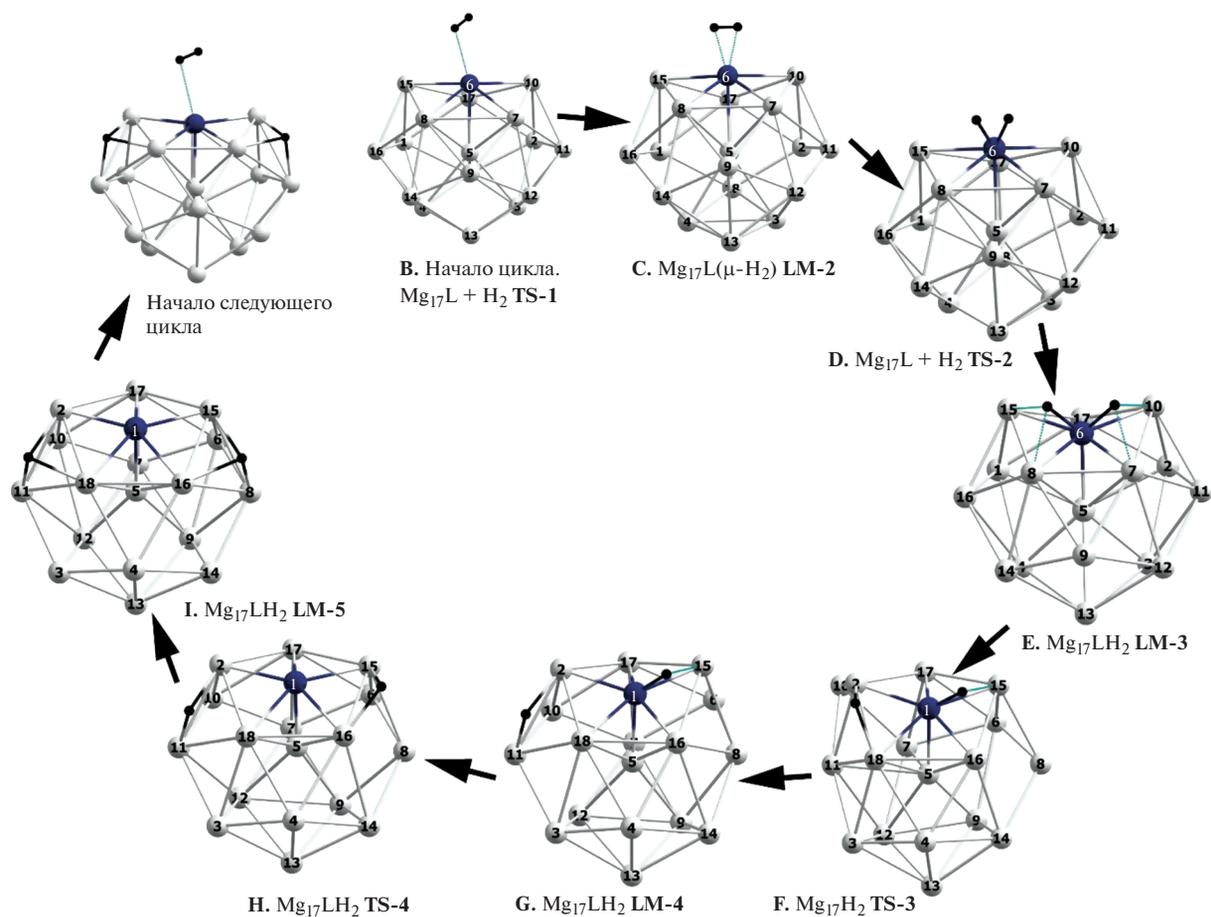


Рис. 2. Оптимизированные структуры интермедиатов в реакции (2а) каталитического цикла гидрирования допированных кластеров Mg₁₇L.

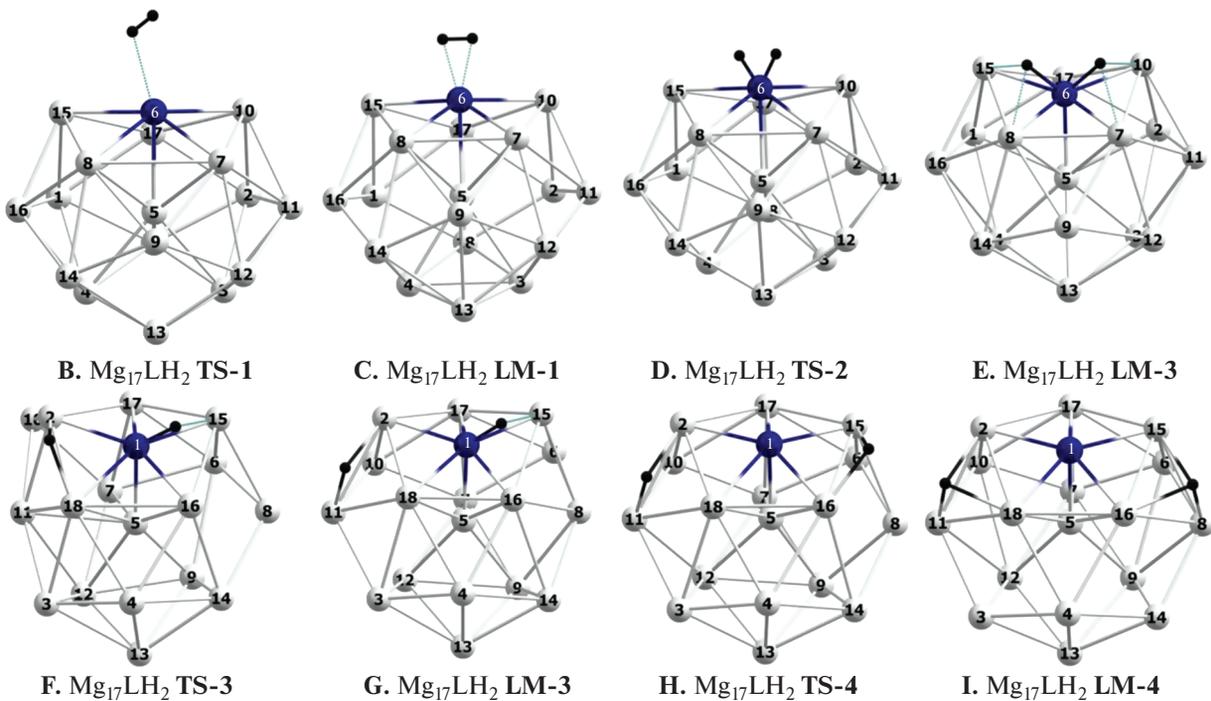


Рис. 3. Оптимизированные структуры локальных минимумов и переходных состояний цикла (2а) Mg₁₇L + H₂.

Таблица 2. Рассчитанные характеристики дигидридного интермедиата $Mg_{17}LH_2$ (E)

$Mg_{17}LH_2$ (M)	$R, \text{Å}$ (L–H)	φ , град (HLH)	ν , cm^{-1} (L–H)	$\rho_s(L)$	$Z^*(H)$	ΔE , ккал/моль (M-2/M)	D , ккал/моль (H ₂)
Mg_{17} (3)	–	–	–	0.54	–	4.9	–
(1)	–	–	–	–	–	0	–
$Mg_{18}H_2$ (3)	1.91	126	1275	0.37	–0.13	3.8	–
(1)	1.91	121	1250	–	–0.13	0	5
$Mg_{17}TiH_2$ (3)	1.87	117	1200	1.70	–0.15	0	33
(1)	1.84	111	1285	–	–0.14	2.6	–
$Mg_{17}VH_2$ (4)	1.81	101	1254	3.22	–0.13	0	27
(2)	1.79	80	1298	2.92	–0.13	2.7	–
$Mg_{17}CrH_2$ (5)	1.76	103	1270	4.28	–0.11	0	20
(3)	1.74	87	1335	3.94	–0.11	1.2	–
$Mg_{17}MnH_2$ (6)	1.73	116	1259	4.32	–0.13	0	16
(4)	1.71	118	1354	3.71	–0.16	0.1	16
$Mg_{17}FeH_2$ (5)	1.60	79	1535	1.52	–0.11	6.3	–
(3)	1.60	81	1525	2.21	–0.10	0	20
$Mg_{17}CoH_2$ (4)	1.56	85	1570	0.56	–0.08	5.9	–
(2)	1.57	86	1580	0.29	–0.08	0	22
$Mg_{17}NiH_2$ (3)	1.57	95	1481	0.18	–0.08	4.2	–
(1)	1.57	92	1515	–	–0.07	0	12

Расчеты в приближении BP86/6-31G*. Параметры R , φ и ν выражены в ангстремах, градусах и cm^{-1} соответственно, а спиновая плотность на атоме допанта $\rho_s(L)$ и эффективный заряд $Z^*(H)$ на атомах H – в долях e . M – мультиплетность термов. Энергии $\Delta E(M-2/M)$ характеризуют относительные стабильности высоко- и низкоспиновых термов. $D(H_2)$ – энергия отрыва молекулы H_2 в реакции $Mg_{17}LH_2(M) \rightarrow Mg_{17}L(M) + H_2$ с сохранением мультиплетности.

образует трехцентровый, а второй – четырехцентровый мостики. Структуры **B** и **D** соответствуют переходным состояниям между бесконечно удаленными реагентами и μ - H_2 комплексом **C** и между μ - H_2 комплексом и дигидридом **E** соответственно.

Из табл. 2 видно, что в дигидриде $Mg_{17}LH_2$ (E) при увеличении порядкового номера атома L связи $R(LH)$ укорачиваются от 1.91 до 1.67 Å, частота $\nu(LH)$ возрастает от 1275 до 1580 cm^{-1} , угол $\varphi(HLH)$ сокращается на $\sim 30^\circ$ – 40° , а отрицательный эффективный заряд $Z(H)$ на атоме водорода также уменьшается почти вдвое. Уместно заметить, что подобные качественные тенденции найдены нами в аналогичных расчетах изолирован-

ных молекул LH_2 с теми мультиплетностями, что и у $Mg_{17}LH_2$. Количественное влияние магниевого каркаса на фрагмент LH_2 отчетливее всего проявляется в удлинении и ослаблении связей L–H и в уменьшении их полярности. По сравнению с характеристиками свободных молекул LH_2 данные, приведенные в табл. 2, для расстояния $R(LH)$ систематически завышены на ~ 0.10 – 0.14 Å, а для частоты $\nu(LH)$, угла $\varphi(HLH)$ и заряда $Z(H)$ занижены на ~ 300 – 450 cm^{-1} , $\sim 15^\circ$ – 20° и ~ 0.10 e соответственно.

Расчеты термов с разными мультиплетностями свидетельствуют о том, что, как и у кластеров $Mg_{17}L$, высоко- и низкоспиновые состояния у всех дигидридов $Mg_{17}LH_2$ (E) лежат в интервале ~ 6 – 8

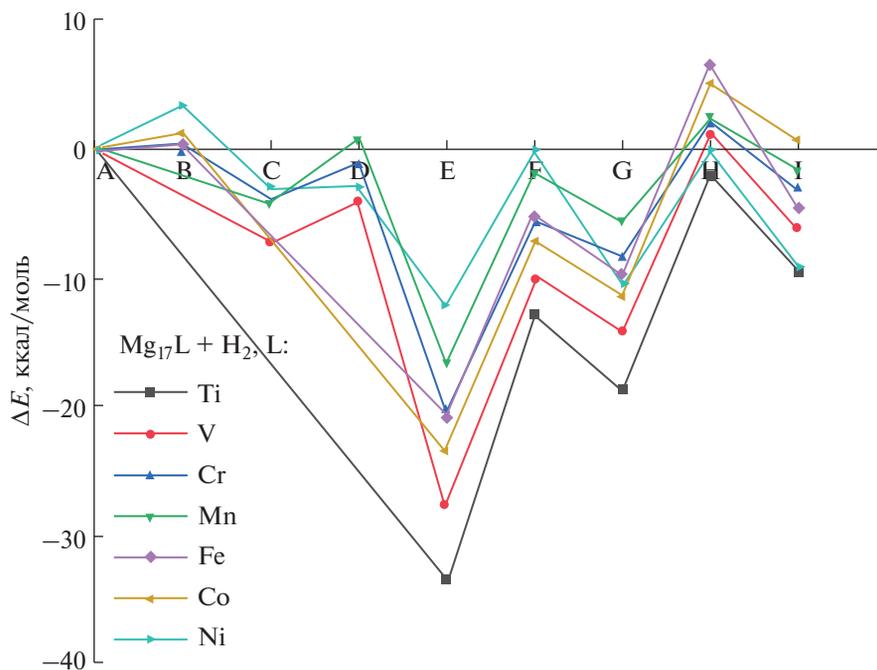


Рис. 4. Молекулярные диаграммы каталитического цикла реакции $\text{Mg}_{17}\text{L} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_{17}\text{LH}_2$ с допантами L атомов 3d-периода.

ккал/моль, причем в начале 3d-периода предпочтительны высокоспиновые, а в конце периода — низкоспиновые термы. Как и у Mg_{17}L , уменьшение мультиплетности кластера $\text{Mg}_{17}\text{LH}_2$ на две единицы связано в основном с образованием двух спинов на каркасе Mg_{17} , которые направлены антипараллельно спином допанта.

В отличие от гомоядерного кластера Mg_{18} , у которого энергия $E(\text{H}_2)$ присоединения молекулы H_2 составляет несколько ккал/моль, у допированных аналогов эта величина возрастает до ~33 ккал/моль ($\text{Mg}_{17}\text{TiH}_2$), а при увеличении порядкового номера L экзотермичность сорбционной стадии монотонно уменьшается до ~16–20 ккал/моль в середине и ~12 ккал/моль в конце периода.

Между разделенными реагентами A и дигидридом E на ППЭ реакции (2a) с четырьмя допантами L = V, Cr, Mn, Fe был локализован промежуточный интермедиат $\text{Mg}_{17}\text{L}(\mu\text{-H}_2)$ (C), которому отвечает небольшая потенциальная яма, отделенная от A и E невысокими барьерами B и D порядка нескольких ккал/моль. У кластеров с остальными допантами обнаружить аналогичный $\mu\text{-H}_2$ -комплекс не удалось. Из рис. 4 видно, что на начальном участке A–B–C изменения энергии невелики и что сорбционная стадия реакций (2a), как

правило, может протекать без существенных препятствий.

Стадия “очистки” допанта

Как отмечалось в работе [11], в структуре изомера I кластера $\text{Mg}_{17}\text{NiH}_2$, локализованной в рамках метода внутренней координаты (irc), очищенный атом Ni смещен во внутреннюю полость и стерически экранирован поверхностными атомами Mg. Для восстановления его каталитической активности необходима дополнительная перегруппировка (“промотирование допанта”) со смещением атома Ni на поверхностную позицию, которая требует дополнительных затрат энергии. У остальных кластеров $\text{Mg}_{17}\text{LH}_2$ с L = Ti – Co в структуре изомера I, также локализованной в рамках метода irc, очищенный атом допанта L остается в открытой позиции на поверхности каркаса и готов к началу следующего цикла с присоединением новой молекулы H_2 без дополнительного промотирования.

Согласно расчетам (табл. 2S, 3S), геометрические и колебательные характеристики мостиков $\text{Mg}-\text{H}_b-\text{Mg}$ и $\text{Mg}-\text{H}_b-2\text{Mg}$ с позициями атомов H над ребрами и гранями магниевого каркаса, удаленными от атома L, сравнительно слабо зависят от природы допанта. Например, у интермедиата I длина связи $R(\text{Mg}-\text{H}_b)$ и угол $\phi(\text{MgH}_b\text{Mg})$ в

трехцентровых мостиках Mg–H_b–Mg варьируют в пределах ~1.90–1.92 Å и ~97°–103° для всех атомов L(3d). Колебательные частоты обнаруживают тенденцию к возрастанию с увеличением порядкового номера L в интервалах ~840–1000 и ~1010–1060 см⁻¹ для колебаний атома H_b вдоль и перпендикулярно направлению ребра Mg–Mg. По сравнению с трехцентровыми мостиками у четырехцентровых аналогов Mg–H_b–2Mg расстояния R(Mg–H_b) систематически удлиняются на ~0.10–0.20 Å, а между собой они могут отличаться в пределах ~0.10–0.15 Å. Колебания мостиковых атомов H в ИК-спектрах, как правило, характеризуются высокой интенсивностью.

Из энергетических диаграмм (рис. 4) видно, что при удалении атомов H от допанта и переходе от дигирида E в “полуочищенный” и далее в “полностью очищенный” интермедиаты G и I рассчитанная энергия ΔE(E → G), необходимая для перемещение первого атома H, минимальна при L = Ni (~2 ккал/моль), а с уменьшением порядкового номера L увеличивается до ~8–10 ккал/моль в середине и ~15 ккал/моль в начале периода. Барьер F, разделяющий интермедиаты E и G и отсчитанный от E, возрастает в еще более широких пределах: от ~12 ккал/моль при L = Ni до ~27–33 ккал/моль у L = Ti и V. Энергии ΔE(G → I) перемещения второго атома H сопоставимы с ΔE(E → G) и лежат тесной группой в интервале ~7–10 ккал/моль для всех допантов из 3d-периода, а барьер H на этом пути, отсчитанный от G, почти в полтора раза ниже первого барьера F. Суммарные энергии цикла ΔE(A → I), оцененные по разности полных энергий бесконечно удаленных реагентов A и очищенного интермедиата I, также не превышают ~6–9 ккал/моль. При дальнейших перемещениях атомов H на еще более удаленные ребра и грани значения этих энергий должны сближаться и уменьшаться до нескольких ккал/моль, а соответствующие участки диаграммы должны приближаться к диаграмме, отвечающей поверхностной миграции атомов H вокруг гомоядерного кластера Mg₁₈.

Анализ диаграмм на рис. 4 свидетельствует о том, что “очистка” допанта является лимитирующей стадией каталитического цикла (2a) для всех рассмотренных допантов из 3d-периода, и что более высокий барьер связан с перемещением первого атома водорода. У допантов начала периода (L = Ti и V) этот барьер трудно преодолить, но и в наиболее благоприятном случае (с допантом из конца периода, L = Ni) он остается весьма ощутимым кинетическим препятствием, которое может быть преодолено только в условиях повышенных тем-

ператур. Согласно расчетам, каталитическая активность допанта должна падать с уменьшением порядкового номера атома L(3d).

Из-за локального характера активного реакционного центра, включающего атомы H, допант и ближайшие соседние атомы Mg, можно полагать, что барьеры высотой ~12–15 ккал/моль и более на стадии “очистки” допанта останутся значительными и для более крупных магниевых частиц, где они также будут служить ощутимым кинетическим препятствием. Заметим, что на качественном уровне этот вывод созвучен с фактом, что измеренные температуры гидрирования магния с использованием катализаторов и повышенного давления к настоящему времени не опускаются ниже 300–350°C, и процессы идут недостаточно быстро. Разумеется, подобные сопоставления носят предварительный характер. Настоящие расчеты ограничены начальной стадией реакций (2) и (2a), и другие барьеры, отвечающие следующим стадиям гидрирования, например внутренней миграции атомов H через поверхностный гидридный слой и др., подробно ранее описанным для алюминиевых кластеров [27], остаются вне поля рассмотрения. Эти сложные вопросы требуют дальнейших исследований.

В заключение уместно сказать несколько слов о сравнении результатов настоящих расчетов реакций (2a) с результатами предыдущих DFT-расчетов [12, 13] родственных реакций гидрирования алюминиевых кластеров:



с теми же допантами L = Ti – Ni (их каталитический цикл изображен на рис. 1 в работе [12]). У обоих классов реакций (2a) и (3) их ППЭ вдоль МЭП имеют общие особые точки, отвечающие интермедиатам и переходным состояниям, однако на количественном уровне отмечаются существенные различия в деталях как электронных, структурных и колебательных характеристик, так и в относительных энергиях особых точек ППЭ. Так, кластерам с допантом из первой половины 3d-периода (Ti, V, Cr) везде соответствуют основные высокоспиновые состояния для всех структур цикла от A до I, в то время как случае L = Fe и Co у магниевых кластеров предпочтительны низкоспиновые термы, а у алюминидов высоко- и низкоспиновые состояния сближаются по энергии, и у разных структур основными оказываются термы разной мультиплетности. Геометрические структуры дигирида E и интермедиатов G и I у кластеров Al₁₂LH₂ и Mg₁₇LH₂ различаются тем, что у первых атомы H связаны с каркасом двухцентровыми терминальными связями L–H и Al–H, а у

последних они располагаются над ребрами L–Mg или гранями L–2Mg и образуют трех- или четырехцентровые мостиковые связи. На стадии сорбции (A–I) минимум С ($\mu\text{-H}_2$ комплекс) локализован у всех алюминидов, а среди магниевых систем его удалось найти только с допантами V, Cr, Mn и Ni. Барьер D между минимумами С и E у алюминидов на несколько ккал/моль выше, а в случае L = Cr и Fe он возрастает до ~8–10 ккал/моль и должен представлять более ощутимое кинетическое препятствие на участке A → E, чем у магниевых аналогов. Энергии $\Delta E(\text{A} \rightarrow \text{E})$ образования дигидрида у алюминидов более скромны и варьируются в интервале от ~5 (L = V, Fe) до ~10–12 (L = Ti, Ni) ккал/моль, в то время как аналогичные энергии у магниевых кластеров достигают ~20–35 ккал/моль (L = Co, V, Ti). В отличие от магниевых систем, у которых на стадии “очистки” допанта оба перехода E → G и G → I эндотермичны и связаны с барьерами F и H высотой ~12 ккал/моль и более, у алюминидов первый переход характеризуется умеренным выигрышем энергии и вдвое более низкими барьерами. На качественном уровне можно сделать предварительное заключение, что по сравнению с алюминидами гидрирование магниевых кластеров, более легкое на стадии сорбции, должно быть затруднено более существенно на стадии “очистки” допанта. Подробное сравнение сходства и различий реакций типа (2a) и (3) планируется в наших следующих работах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0089-2019-0007 и при поддержке РФФИ (проект № 18-03-01156a).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. 1S. Оптимизированные структуры эндоэдральных и экзоэдральных изомеров допированных кластеров Mg_{17}L .

Рис. 2S. (a) Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний реакции гидрирования (3a) на сорбционном участке МЭП (A–E). (b) Оптимизированные структуры интермедиатов и переходных состояний на стадиях “очистки” допанта F–I.

Таблица 1S. Рассчитанные характеристики интермедиата $\text{Mg}_{17}\text{LH}_2$ (I) с “очищенным” допантом.

Таблица 2S. Рассчитанные длины связей (в Å) и частоты колебаний трехцентровых и четырехцентровых

мостиковых атомов H в интермедиате $\text{Mg}_{17}\text{LH}_2$ (I) с “очищенным” допантом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yartys V.A., Lototsky M.V., Akiba E. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 44. P. 7809. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>
2. Tarasov B.P., Arbuзов A.A., Mozghuhin S.A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 29212. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>
3. Sun Y., Shen C., Lai Q. et al. // Energy Storage Materials. 2017. V. 10. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.010>
4. Son V.B., Tarasov B.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 147. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020199>
5. Wang X., Andrews L. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 11511. <https://doi.org/10.1021/jp046410h>
6. Luo Z., Grover C.J., Reber A.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 4307. <https://doi.org/10.1021/ja310467n>
7. Grover C.J., Reber A.C., Khanna S.N. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. P. 2243301. <https://doi.org/10.1063/1.4985093>
8. Lu B.-J., Li X.-T., Zhao Y.-J. et al. // Aip Advances. 2017. V. 7. P. 095023. <https://doi.org/10.1063/1.5000792>
9. Janeczek S., Krotscheck E., Liebrecht M., Wahl R. // Eur. Phys. J. 2011. V. 63. P. 377. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2011-10694-2>
10. Xia X., Kuang X., Lu C. et al. // J. Phys. Chem. A. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b07322>
11. Maltsev A.P., Charkin O.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 188. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020117>
12. Mikhailin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 12. P. 1439. <https://doi.org/10.1134/S0036023613120073>
13. Mikhailin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P. 1558. <https://doi.org/10.1134/S0036023616120135>
14. Guo L. // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. № 16. P. 3458. <https://doi.org/10.1021/jp310833y>
15. Varano A., Henry D.J., Yarovsky I. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 19865.
16. Vanbuel J., Fernandes E.M., Ferrary P. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 15638. <https://doi.org/10.1002/chem.201704361>
17. Vanbuel J., Jia M.-Y., Ferrary P. et al. // Top. Catal. 2018. V. 61. P. 62. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0878-x>
18. Jia M.-Y., Vanbuel J., Ferrary V. et al. // J. Phys. Chem. 2018. V. 122. P. 18247. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04332>

19. *Mikhailin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. P. 1238.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615100137>
20. *Trivedi R., Bandyopadhyay D.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 37. P. 12727.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.122>
21. *Trivedi R., Bandyopadhyay D.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 44. P. 20113.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.007>
22. *Um K.-J., Wi J.-H., Hong S.-I. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 16. P. 8252.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.192>
23. *Bahou S., Labrim H., Lakhel M. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 18. P. 10806.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.024>
24. *Kurko S., Paskaš Mamula B., Rmuš J. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 14. P. 7947.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.015>
25. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Revision A.02 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
26. *Becke A.D.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 98. P. 5648.
27. *Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O.* // Chem. Phys. 2019. V. 522. P. 112.
<https://doi.org/10.10167/j.champhys.2019.02.007>