

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.621

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ СТУПЕНЧАТОГО
ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОЛЕКУЛ H_2 К МАГНИЕВЫМ
КЛАСТЕРАМ Mg_{18} И $Mg_{17}Ni$

© 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 имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 111991 Россия

*e-mail: maltsevaleksej@gmail.com

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

Поступила в редакцию 01.07.2019 г.

После доработки 24.08.2019 г.

Принята к публикации 03.10.2019 г.

В рамках метода функционала плотности рассчитана поверхность потенциальной энергии (ППЭ) вдоль минимальных энергетических путей элементарных реакций гидрирования $Mg_{18} + H_2 \rightarrow Mg_{18}H_2$ и $Mg_{17}Ni + H_2 \rightarrow Mg_{17}NiH_2 + H_2 \rightarrow Mg_{17}NiH_4 + H_2 \rightarrow Mg_{17}NiH_6$. Определены локальные минимумы ППЭ в окрестностях низколежащих изомеров, интермедиатов и переходных состояний, рассчитаны их геометрические, энергетические и спектроскопические параметры. Проанализировано влияние допанта Ni на энергии и активационные барьеры этих реакций в зависимости от положения допанта на поверхности и во внутренней полости каркаса Mg_{17} .

Ключевые слова: метод функционала плотности, допированные магниевые кластеры, гидрирование, влияние допанта

DOI: 10.31857/S0044457X20020117

ВВЕДЕНИЕ

Магний является перспективным материалом для хранения водорода в связанном состоянии благодаря высокому содержанию водорода в гидриде, доступности, дешевизне и экологической чистоте, однако он уступает альтернативным материалам по своим кинетическим характеристикам [1] из-за высокого активационного барьера диссоциации молекулы водорода на поверхности частиц магния [2] и медленной диффузии водорода через гидридную фазу MgH_2 [3]. Улучшение кинетических свойств достигается при введении катализирующих добавок переходных *d*-металлов и изменении микроструктуры магниевых зерен за счет их измельчения до субмикронных или нанометровых размеров и увеличения межфазной границы [1]. К сожалению, достигнутые результаты еще не полностью соответствуют практическим требованиям, предъявляемым к накопителям водорода. В области нано- и субнаноструктурированных материалов, где можно ожидать наилучшей кинетики [1], экспериментальные исследования сталкиваются с техническими трудностями и позволяют получить ограниченную информацию. В связи с этим в последние годы быстро рас-

тет интерес к исследованиям механизмов элементарных процессов сорбции-десорбции и диссоциативного присоединения молекул водорода на поверхности допированных магниевых кластеров, выполненным на молекулярном уровне. Благодаря развитию методов масс-спектрометрии, фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии в низкотемпературных инертных матрицах и интенсивному использованию квантово-химических расчетов быстро накапливается банк данных о составе и структуре небольших магниевых кластеров и их гидридов в изолированном состоянии. Так, при импульсном лазерном облучении металлического магния в атмосфере аргона и водорода обнаружена серия гидридов Mg_mH_n с $m = 1-4$ и $n = 1-8$, которые идентифицированы методами спектроскопии комбинационного и неупругого нейтронного рассеяния и ИК-спектроскопии, а их равновесная структура и частоты нормальных колебаний рассчитаны в рамках теории функционала плотности (ТФП/DFT) [4]. В работе [5] с использованием низкотемпературной спектроскопии КР в газовой фазе обнаружены гомоядерные магниевые кластеры Mg_n ($n = 2-5$) и выполнены DFT-расчеты их структуры и колебательных частот. В работах [6–8] с помощью мето-

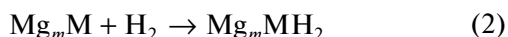
дов фотоэлектронной и масс-спектроскопии обнаружено семейство смешанных магний-алюминиевых кластеров и их отрицательных ионов Al_nMg_m^- ($m \leq 3$, $n + m \leq 15$), выполнены DFT-расчеты их структуры и показано, что наиболее стабильными являются “магические” кластеры Al_5Mg_2^- , $\text{Al}_{11}\text{Mg}_3^-$, Al_7Mg_3^- и $\text{Al}_{11}\text{Mg}_2^-$. Аналогичные DFT-расчеты изомеров семейства магний-алюминиевых кластеров $\text{Mg}_{28-n}\text{Al}_n$ свидетельствуют о том [9], что энтальпии смещения Mg и Al отрицательны для всех компонентов и что для атомов Al энергетически предпочтительными оказываются эндоэдральные, а для атомов Mg — поверхностные позиции кластера. Наиболее стабильными являются системы $\text{Mg}_{24}\text{Al}_4$, $\text{Mg}_{21}\text{Al}_7$, $\text{Mg}_{14}\text{Al}_{14}$, $\text{Mg}_{26}\text{Al}_2$ и $\text{Mg}_{27}\text{Al}_1$. В работах [10–13] с помощью DFT-расчетов определены равновесные структуры изомеров кластеров Mg_n в интервале $n = 2–56$ и проанализирована зависимость относительной стабильности кластеров от числа атомов n , а наиболее стабильными являются кластеры Mg_{10} и Mg_{17} с “магическим” числом валентных электронов, равным 20 и 34.

Особый интерес представляют квантово-химические исследования механизмов элементарных реакций гидрирования. Ранее эта проблема была подробно исследована на примере реакций гидрирования алюминиевых кластеров



для которых были выполнены DFT-расчеты поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль каталитического цикла диссоциативного присоединения молекулы H_2 с участием допантов Mg, Si [14, 15], B, C, P, Ca [15] и атомов переходных металлов 3d- и 4d-периодов [16–20]. В работах [21–23] с помощью методов масс-спектрометрии, ИК-многофотонной диссоциативной ионизации и DFT-расчетов исследовано взаимодействие молекулы H_2 с семействами кластеров Al_nRh ($n = 1–12$), Al_nV ($n = 1–18$) и Al_nCrH_2 ($n = 1–12$) и проанализирована зависимость реакционной способности этих кластеров от их размера. В частности, согласно [17], допированные хромом кластеры Al_2Cr и Al_7Cr могут служить в качестве высокоэффективных и недорогих катализаторов диссоциации молекулярного водорода.

Родственные реакции гидрирования магниевых кластеров:



на молекулярном уровне исследованы в меньшей степени. В работе [24] выполнены DFT-расчеты ППЭ вдоль минимальных энергетических путей (МЭП) реакции $\text{Mg}_5\text{Al}_7\text{Ni} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_5\text{Al}_7\text{NiH}_2$ и показано, что на стадии физической сорбции образуется слабосвязанный молекулярный ком-

плекс $\text{Mg}_5\text{Al}_7\text{Ni}(\text{H}_2)$, который трансформируется в “первичный” дигидрид $\text{Mg}_5\text{Al}_7\text{NiH}_2$ с выигрыванием энергии ~ 15 ккал/моль. Гидрирование кластера $\text{Mg}_5\text{Al}_7\text{Ni}$ должно идти легко (с барьером ~ 3.5 ккал/моль), в то время как барьер обратного процесса дегидрирования $\text{Mg}_5\text{Al}_7\text{NiH}_2$ составляет ~ 18.5 ккал/моль и является серьезным препятствием на пути отрыва H_2 от дигидрида. В результате DFT-расчетов ППЭ реакций (2) с допантами $\text{M} = \text{Rh}$, Co и $n = 2–10$ [25, 26] установлено, что барьеры отрыва H_2 от дигидрида тоже составляют 20.6 и 15.8 ккал/моль, и сделан вывод о том, что кластеры Mg_9Rh и Mg_5Co могут быть “наиболее благоприятными для хранения связанного водорода”.

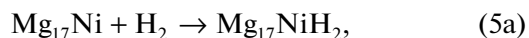
Настоящая работа посвящена DFT-расчетам поверхности потенциальной энергии вдоль МЭП реакции диссоциативного присоединения молекулы водорода к гомоядерному кластеру Mg_{18} :



к эндоэдральному допированному кластеру Ni@Mg_{17} с допантом внутри магниевых каркаса:



а также трех последовательных циклов:



присоединения первой, второй и третьей молекул водорода к экзоэдральному кластеру Mg_{17}Ni с допантом на поверхности каркаса.

Цель работы — расчет геометрических, энергетических, колебательных характеристик “ключевых” интермедиатов и переходных состояний, соответствующих МЭП этих реакций; анализ каталитического влияния допанта Ni, тенденций в изменении энергий и активационных барьеров, а также структурных изменений активного центра и магниевых каркаса с увеличением числа каталитических циклов и в зависимости от положения допанта в кластере.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Все расчеты выполнены с помощью программы GAUSSIAN-09 [27] в приближениях BP86 [28] с базисом 6-31G*. Согласно расчетам [13], выполненным в разных вариантах DFT, приближение BP86 лучше остальных описывает структурные и энергетические свойства магниевых кластеров, измеренные экспериментально или рассчитанные в рамках метода связанных кластеров (CCSDT). Проведенные нами BP86/6-31G*-расчеты олигомеров гидридов $(\text{MgH}_2)_n$ с $n = 1–4$ лучше описывают экспериментальные значения частот колебаний по сравнению с B3LYP/6-31+G**,-рас-

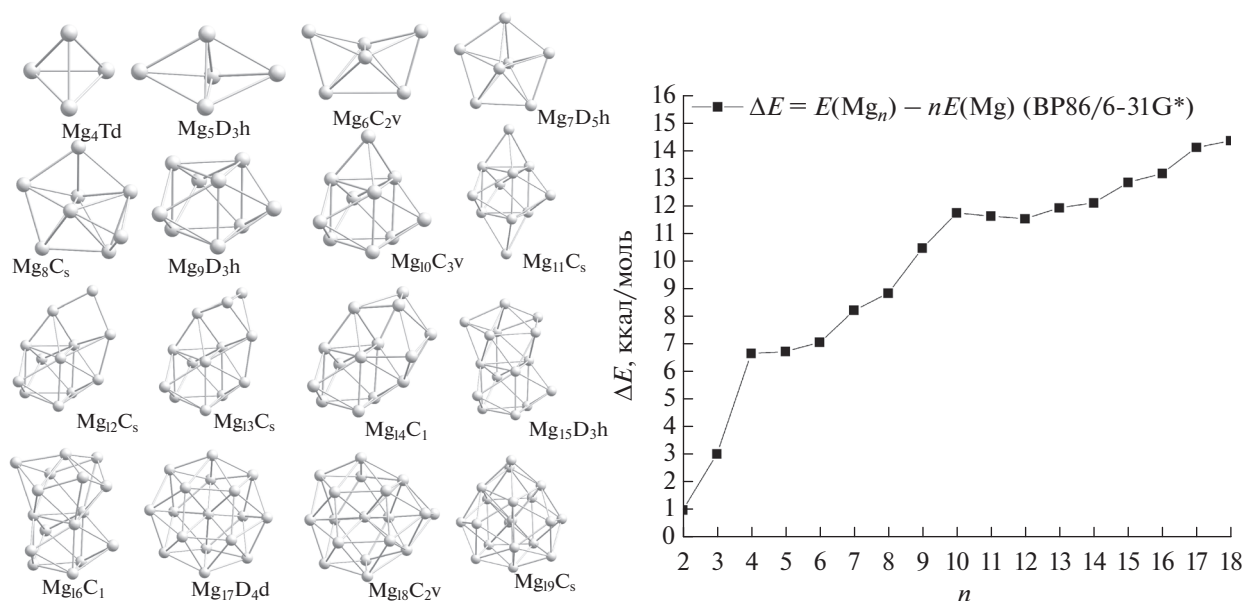


Рис. 1. Наиболее стабильные изомеры гомоядерных магниевых кластеров Mg_n ($n = 4-19$) и энергии их когезии E_n ($n = 2-19$).

четами [4]. Характер переходных состояний и локальных минимумов ППЭ контролировали по наличию мнимой частоты у первых и отсутствию мнимых частот у последних, а также расчетами вдоль внутренней координаты реакции с помощью процедуры *irc*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первой стадии выполнены расчеты изомеров серии гомоядерных кластеров Mg_n с величиной n , варьируемой в интервале 2–19. Стартовые структуры изомеров Mg_n выбирали последовательным добавлением нового атома Mg в различные позиции оптимизированной структуры предыдущего кластера Mg_{n-1} . Структуры наиболее выгодных изомеров Mg_n и энергии их когезии приведены на рис. 1.

На основании их анализа кластер Mg_{18} , характеризующийся высокой энергетической стабильностью и обладающий центрированной сферической структурой, был использован нами в качестве “стартового” объекта для допирования $Mg_{18} \rightarrow Mg_{17}Ni$. Далее была оптимизирована серия изомеров допированного кластера $Mg_{17}Ni$ с различными позициями допанта на поверхности и внутри каркаса Mg_{17} . Для расчетов ППЭ реакций (4) и (5a)–(5c) были выбраны эндоэдральный и наиболее выгодный экзоэдральный кластеры $Mg_{17}Ni$ в синглетном состоянии со структурами **2A** и **2B** (рис. 2) с атомом Ni в центре и на поверхности каркаса Mg_{17} .

В основной части работы были выполнены расчеты ППЭ вдоль МЭП реакций (3), (4) и (5a)–(5c) с

использованием каталитического цикла, предложенного в [16], который в нашем случае включает следующие стадии и особые точки ППЭ.

A – бесконечно удаленные реагенты $Mg_{17}Ni + H_2(\infty)$, энергия которых принимается за начало отсчета на энергетической шкале. **B** – переходное состояние TS-1 на пути образования физико-сорбированного комплекса. **C** – физико-сорбированный комплекс (ниже μ -комплекс) LM-1. **D** – переходное состояние TS-2 на пути трансформации физико-сорбированного комплекса в хемосорбированный. **E** – хемосорбированный комплекс LM-2 (первичный дигидрид) с атомами H в мостиковых позициях над ребрами или гранями с общим атомом допанта Ni. **G** – интермедиат LM-3, в котором один из атомов $H_{(1)}$ смещен на ребро Mg–Mg, удаленное от допанта. **H** – вторичный дигидрид LM-4, в котором оба атома H смещены на удаленные ребра Mg–Mg, а допант Ni полностью очищен и готов к присоединению новой молекулы H_2 . **F** и **I** – переходные состояния TS-3 и TS-4 на пути очистки допанта и трансформации первичного дигирида во вторичный.

Реакция гидрирования (3) гомоядерного кластера Mg_{18}

Равновесные структуры локальных минимумов и переходных состояний реакции (3) вместе с энергетической диаграммой вдоль МЭП синглетного терма приведены на рис. 3. Из диаграммы видно, что барьер хемосорбции **D**, которому отвечает мнимая частота $\nu(HH) \sim 1315i$ и удлинённая

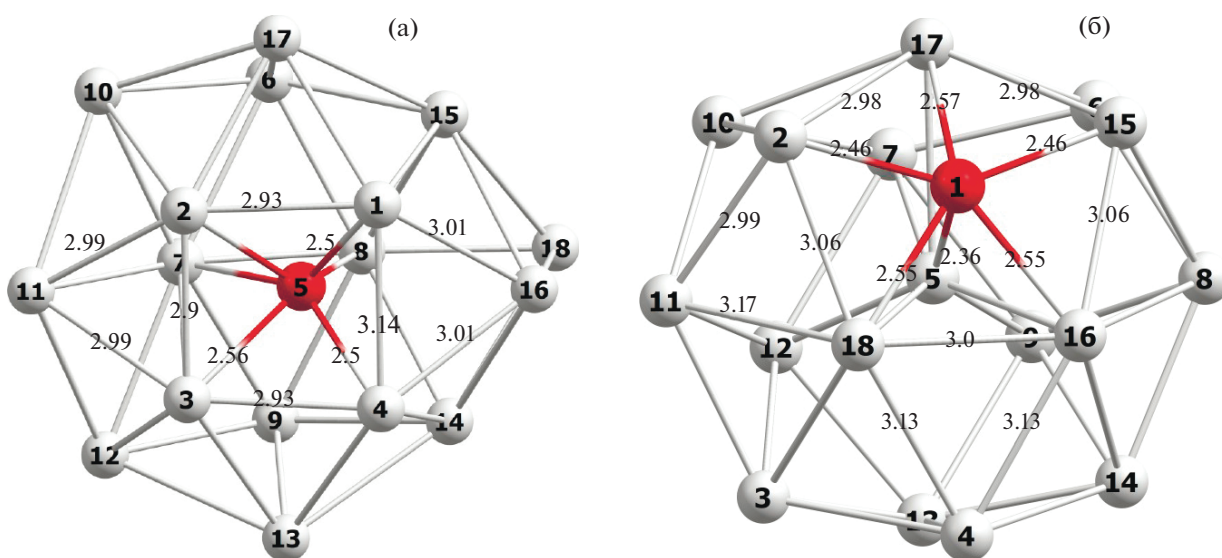


Рис. 2. Наиболее выгодные эндоэдральные (2А) и экзоэдральные (2В) структуры кластера Mg_{17}Ni .

связь Н–Н, составляет ~ 31 ккал/моль и является труднопреодолимым препятствием на пути реакции (3). У хемосорбированного дигидрида Mg_{18}H_2 (Е) энергия образования оценивается в ~ 5 ккал/моль, молекула H_2 диссоциирована на атомы, занимающие мостиковые позиции над смежными ребрами с длинами фрагментов $R(\text{MgH}) \sim 1.85\text{--}1.90$ Å и частотами колебаний $\sim 1000\text{--}1100$ cm^{-1} . Вклад малостабильных интермедиатов и переходных состояний между барьером В и дигидридом Е (на рисунках обозначены звездочками) малоощутим. Попытки локализовать особые точки ППЭ на стадиях физической сорбции А–Е оказались безрезультатными, и можно думать, что молекулярный комплекс $\text{Mg}_{18}\text{--H}_2$ также малоощутим или нестабилен. Для полноты картины мы локализовали серию локальных минимумов ППЭ, отвечающих мостиковым изомерам Г–М дигидрида Mg_{18}H_2 с позициями атомов Н над различными ребрами и гранями каркаса Mg_{18} . Согласно расчетам, все эти изомеры лежат в узком интервале порядка 1–2 ккал/моль и разделены низкими барьерами того же порядка. На этом основании можно полагать, что поверхностная миграция атомов водорода вокруг гомоядерных кластеров может протекать в условиях обычных или умеренно повышенных температур.

Реакция (4) гидрирования кластера Ni@Mg_{17} с допантом внутри каркаса

В изомере Ni@Mg_{17} (структура 2А на рис. 2) допант смещен из центра и координирован изнутри к одной из граней каркаса (ниже мы будем называть ее “активной”) тремя связями Ni–Mg с длинами $\sim 2.60\text{--}2.70$ Å. Эндоэдральный изомер

Ni@Mg_{17} лежит выше экзоэдрального Mg_{17}Ni на ~ 12 ккал/моль. Структуры интермедиатов и переходных состояний, а также молекулярная диаграмма, отвечающие стадиям сорбции молекулы H_2 и поверхностной миграции атомов Н, изображены на рис. 4. При сравнении диаграмм реакций (3) и (4) видно, что в самом начале обеих реакций образование физико-сорбционного комплекса нехарактерно, но на остальных участках влияние допанта оказывается значительным. Барьер В сорбции реакции (4) уменьшается до ~ 15 ккал/моль, т.е. почти вдвое по сравнению с аналогичным барьером реакции (3), но все же остается значительным. Напротив, энергия сорбции, оцениваемая по разности полных энергий структур Е и А, у реакции (4) увеличивается до -11.5 ккал/моль, т.е. почти вдвое по сравнению с -5.0 ккал/моль у реакции (3), что существенно повышает экзотермичность (4) по сравнению с (3). Помимо начальных участков ППЭ на стадии сорбции H_2 нами оптимизированы структуры переходных состояний F, Н и интермедиатов дигидрида $\text{Ni@Mg}_{17}\text{H}_2$, соответствующих стадии очистки “активного” ребра, к которому присоединилась молекула H_2 , за счет смещений и удалений от него атомов Н. Оба интермедиата G и I лежат ниже диссоциационного предела в интервале ~ 3 ккал/моль и разделены весьма ощутимыми барьерами $\sim 7.5\text{--}8.5$ ккал/моль, которые в несколько раз выше барьеров миграции атомов Н по поверхности гомоядерного кластера Mg_{18} в реакции (3). Иными словами, допирование кластера Mg_{18} эндоэдральным атомом Ni сопровождается двукратным понижением барьера и двукратным выигрышем энергии на стадии сорбции H_2 с одновременным увеличением барьеров на стадии очистки активного ребра, которые

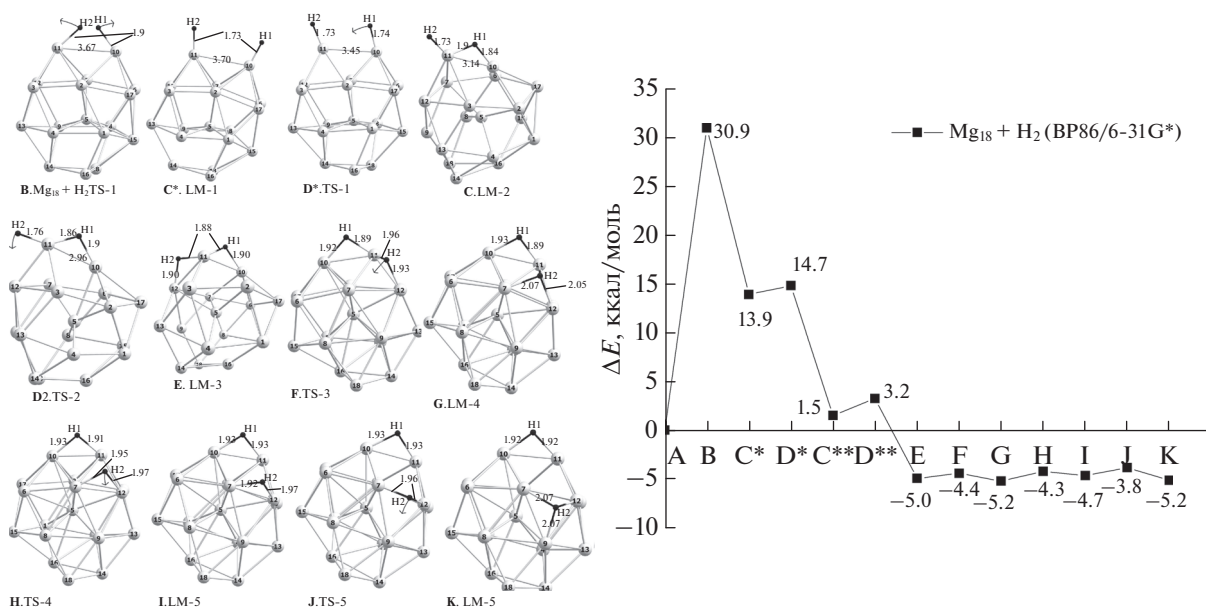


Рис. 3. Структуры интермедиатов и переходных состояний реакции $\text{Mg}_{18} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_{18}\text{H}_2$ и ее энергетическая диаграмма.

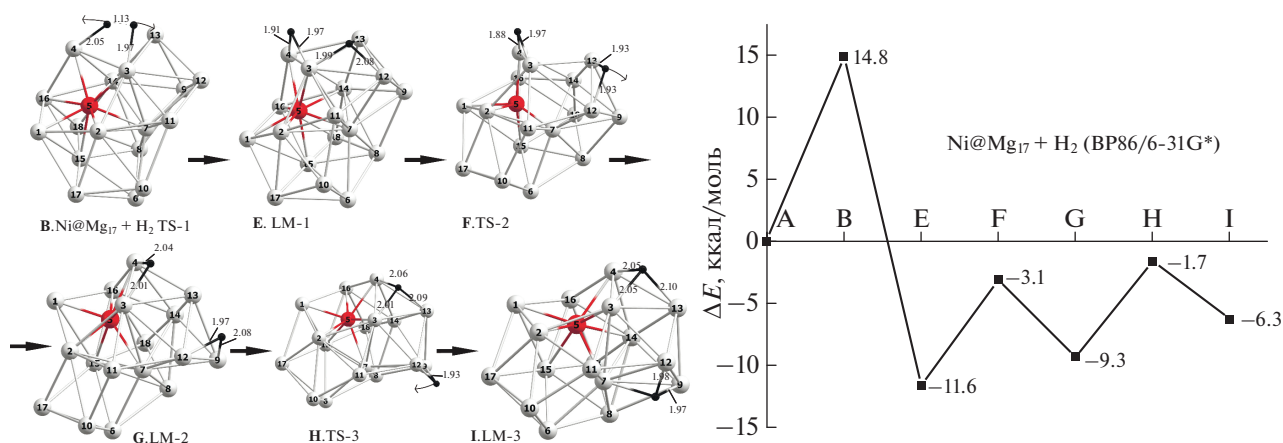


Рис. 4. Ключевые структуры и энергетическая диаграмма реакции $\text{Ni@Mg}_{17} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni@Mg}_{17}\text{H}_2$ с допантом внутри каркаса Mg_{17} .

ограничивают смещения атомов H по поверхности каркаса. Стадия сорбции остается лимитирующей у реакции (3) по аналогии с (4).

Реакции гидрирования (5) кластера Mg_{17}Ni с допантом на поверхности каркаса

Равновесные структуры локальных минимумов и переходных состояний, отвечающих стадиям A–I трех последовательных циклов (5a), (5b), (5c), изображены на рис. 5. Их энергетические диаграммы вдоль МЭП приведены на рис. 6.

Первый цикл $\text{Mg}_{17}\text{Ni} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_{17}\text{NiH}_2$ (5a). Из рис. 5 следует, что физико-сорбированный ин-

термедиат **1C** $\text{Ni}(\mu\text{-H}_2)$ лежит ниже диссоциационного предела на ~ 3.1 ккал/моль и характеризуется расстояниями $R(\text{NiH}) \sim 1.58$ и $R(\text{HH}) \sim 0.93$ Å и частотой $\nu(\text{HH}) \sim 2100$ cm^{-1} . Перенос заряда между H_2 и кластером малоощутим. Комплекс **1C** отделен от удаленных реагентов **1A** переходным состоянием **1B** (TS-1) с барьером ~ 3.5 ккал/моль, расстояниями $R(\text{HH}) \sim 0.76$ и $R(\text{NiH}_2) \sim 2.03$ Å и мнимой частотой 370i.

В переходном состоянии **1D** (TS-2) с мнимой частотой 685i расстояние $R(\text{HH})$ удлиняется до ~ 1.10 Å с последующей диссоциацией H_2 и трансформацией физико-сорбированного комплекса **1C** в хемосорбированный **1E**. В последнем оба ато-

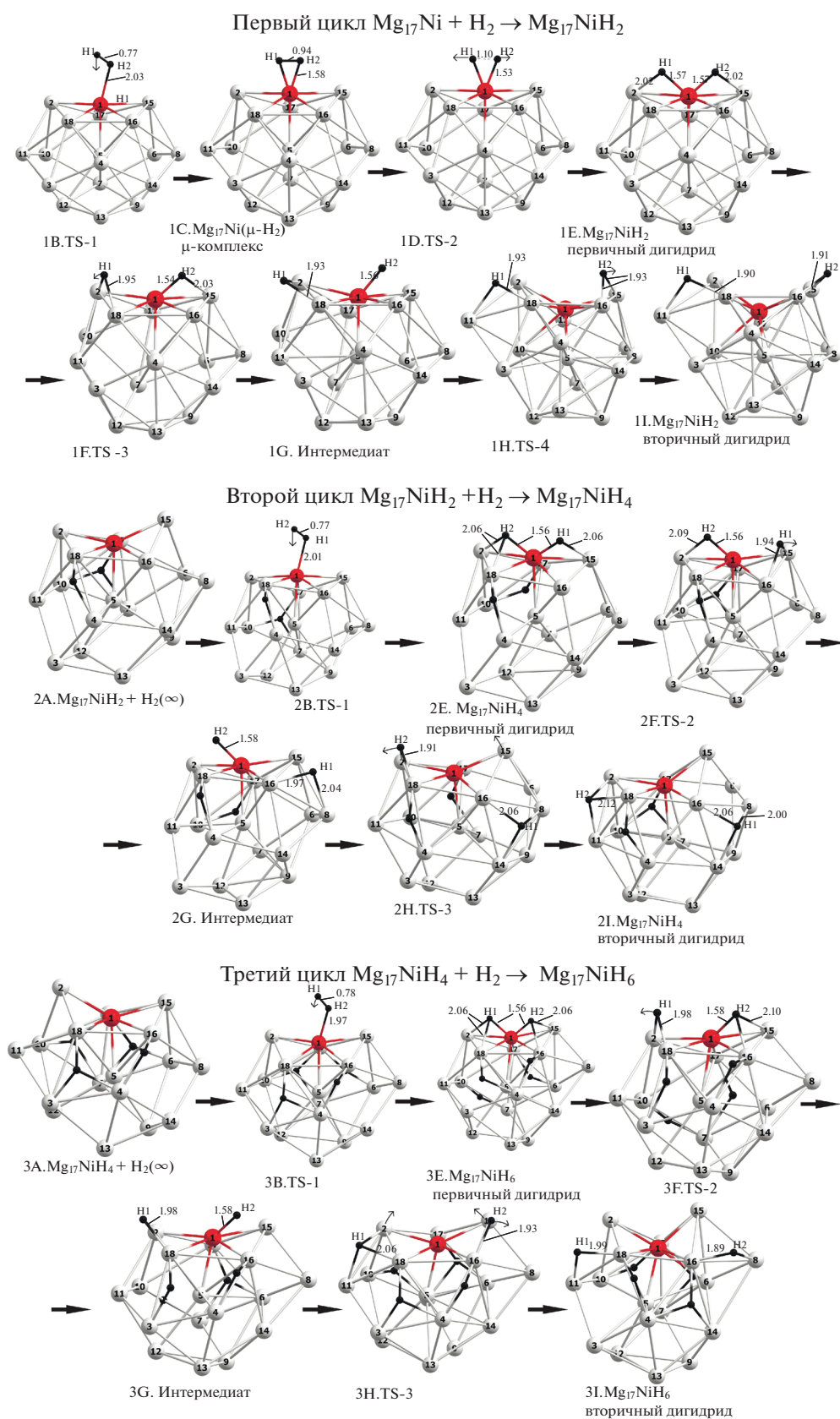


Рис. 5. Ключевые структуры первых трех циклов гидрирования кластера NiMg_{17} с допантом на поверхности каркаса Mg_{17} .

ма водорода имеют небольшой отрицательный заряд $Z(\text{H}) \sim 0.1e$, занимают асимметричные мостиковые позиции H_b над верхними гранями Ni-Mg_2 и характеризуются параметрами $R(\text{NiH}) \sim 1.58 \text{ \AA}$, $R(\text{MgH}) \sim 2.02\text{--}2.14 \text{ \AA}$, $\varphi(\text{HNiH}) \sim 95^\circ$, $\varphi(\text{NiHMg}) \sim 85^\circ\text{--}87^\circ$ и частотами колебаний $\nu_{\text{вал}}(\text{NiH}) \sim 1480 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{деф}}(\text{NiH}_2) \sim 817 \text{ см}^{-1}$. Барьер **1D**, разделяющий **1C** и **1E**, малоощутим, и трансформация **1C** $\rightarrow$ **1E** может легко проходить уже в обычных условиях. Хемосорбированному изомеру **1E** отвечает самый глубокий минимум ППЭ с энергией образования ~ 12.4 ккал/моль. Стадии **1A**–**1E** образуют сорбционную часть цикла.

В изомере **1E** допант экранирован связями Ni-H , затрудняющими присоединение новых молекул H_2 . Для восстановления его каталитической активности за сорбционной стадией должна следовать стадия очистки допанта от связей Ni-H за счет перемещения атомов H в более удаленные позиции и трансформации **1E** в локальные минимумы **1G** и **1I**, в которых один атом и оба атома H соответственно смещены в позиции над соседними ребрами каркаса Mg_{17} . Эти мостики характеризуются расстояниями $R(\text{MgH}) \sim 1.90\text{--}1.95 \text{ \AA}$, углами $\varphi(\text{MgHMg}) \sim 100^\circ\text{--}105^\circ$ и отрицательным эффективным зарядом $Z(\text{H}_b) \sim 0.15e$. Переходным состоянием **1F** (TS-3) и **1H** (TS-4), которые вызывают локальные минимумы **1E**, **1G**, **1I** и имеют мнимую частоту $\sim 450i$, отвечают самые высокие барьеры ~ 12.1 и ~ 10.5 ккал/моль (отсчитаны от **E** и **G** соответственно), так что для реакций типа (5a) стадия очистки допанта от атомов H оказывается лимитирующей. В расчетах родственных реакций гидрирования допированных алюминиевых кластеров типа $\text{Al}_{12}\text{M} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_{12}\text{MH}_2$ с допантами первой половины 3d- и 4d-периодов ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ и др. [16–23]) эта стадия является завершающей, поскольку очищенный атом допанта в них остается открытым на поверхности и готовым к присоединению следующей молекулы H_2 без существенных барьеров.

В случае Ni -допированных реакций типа (5a)–(5c) картина осложняется тем, что, согласно расчетам в рамках метода irc , параллельно с переносом атомов $\text{H}_{(1)}$ и $\text{H}_{(2)}$ в перегруппировках **E** $\rightarrow$ **G** и **G** $\rightarrow$ **I** атом допанта опускается с поверхностной позиции во внутреннюю полость каркаса почти на $1.5 \text{ \AA}$ и в изомере **I** оказывается экранированным поверхностными атомами магния. Барьер наикратчайшего пути присоединения второй молекулы H_2 к **I** (~ 10 ккал/моль) соизмерим с барьерами **F** и **H** и является дополнительным препятствием перед началом второго цикла (5b). Аналогичное “ныряние” атома Ni внутрь магний-алюминиевого каркаса отмечалась ранее [24] для реакции $\text{Al}_7\text{Mg}_5\text{Ni} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_7\text{Mg}_5\text{NiH}_2$. Мы пытались найти альтернативный путь с более низким барьером, связанный с предварительной транс-

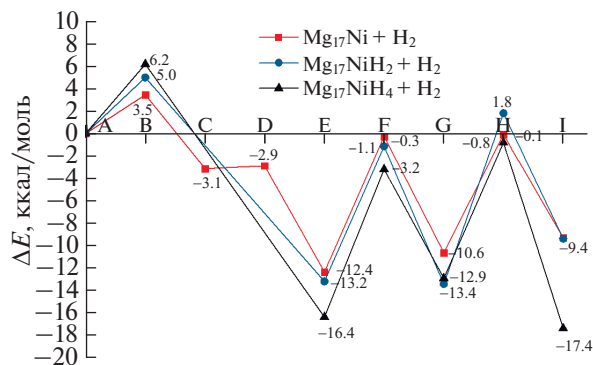


Рис. 6. Энергетические диаграммы первых трех циклов гидрирования кластера Mg_{17}Ni с допантом на поверхности каркаса Mg_{17} (ключевые структуры изображены на рис. 5).

формацией (“промотированием”) эндоэдрально-го изомера **I** в экзоэдральный аналог **I*** со стерически “открытым” допантом на поверхности. Нами локализовано несколько структур типа **I***, которые лежат выше **I** на $\sim 4\text{--}5$ ккал/моль. Поиск МЭП трансформации **I** $\rightarrow$ **I*** связан с проведением более сложных расчетов из-за появления связанных (кооперативных) смещений нескольких атомов одновременно и может быть предметом отдельного рассмотрения.

Как показывает сравнение диаграмм реакций (4) и (5a), при переходе допанта из эндоэдральной позиции в экзоэдральную ($\text{Ni@Mg}_{17} \rightarrow \text{NiMg}_{17}$) барьер сорбции резко уменьшается с ~ 15 до ~ 3.5 ккал/моль, в результате чего лимитирующая стадия реакции гидрирования меняется с сорбционной на миграционную. На стадии очистки допанта изменения менее драматичны, но тоже вполне ощутимы. Энергия образования первичного дигидрида **E** остается практически неизменной. У реакции (5a) энергии интермедиатов **G** и **I** на $\sim 1\text{--}3$ ккал/моль больше, а барьеры **F** и **H**, отсчитанные от **E** и **G**, на $\sim 3\text{--}3.5$ ккал/моль выше, чем у реакции (4). Иными словами, перемещение $\text{Ni@Mg}_{17} \rightarrow \text{NiMg}_{17}$ сопровождается кратным уменьшением барьера на начальном участке сорбции с одновременным ощутимым увеличением барьеров на заключительной стадии **E** — **I**.

Второй и третий циклы $\text{Mg}_{17}\text{NiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_{17}\text{NiH}_4$ (5b) и $\text{Mg}_{17}\text{NiH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_{17}\text{NiH}_6$ (5c). Из рис. 5 и 6 следует, что присоединение второй и третьей молекул H_2 начинается с разделенных реагентов **2A** ($\text{Mg}_{17}\text{NiH}_2$ (**1I***) + H_2) и **3A** ($\text{Mg}_{17}\text{NiH}_2$ (**2I***) + H_2), энергии которых приняты за начало отсчета, и протекает по аналогичному механизму. Отличия в относительных энергиях особых точек ППЭ у всех трех реакций (5a)–(5c) не выходят за пределы $\sim 3\text{--}3.5$ ккал/моль. Первый барьер **B** на пути сближения из бесконеч-

ности и диссоциации H_2 монотонно возрастает от ~3.5 ккал/моль у первого цикла до 5.0 и 6.2 ккал/моль у второго и третьего циклов. Энергия образования хемосорбционного комплекса **E** увеличивается в том же ряду от 12.4 до 13.2 и 16.4 ккал/моль. На стадиях очистки допанта барьеры **F** и **H**, отсчитанные от интермедиатов **E** и **G**, варьируют в сравнительно узких пределах (12–13 и 9–12 ккал/моль соответственно) и лежат в области диссоциационного барьера. Как и у **II** первого цикла, у структур **2I** и **3I** следующих циклов атом Ni опускается на ~1.2 Å ниже уровня поверхности кластера. Можно отметить немонотонное поведение энергии образования очищенного дигидрида, которая близка (~9.4 ккал/моль) у структур **II** и **2I** первых двух циклов, но удваивается до ~17.4 ккал/моль у структуры **3I** третьего цикла.

Расчеты реакций (3)–(5) выполняли для основного синглетного терма. Ближайший триплетный терм лежит выше синглетного на 7–15 ккал/моль, причем его спиновая плотность почти полностью (на 90%) распределена по магниевому каркасу, а состояние допанта Ni остается близким к нульвалентному как у локальных минимумов, так и у переходных состояний МЭП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены квантово-химические расчеты поверхности потенциальной энергии реакции $Mg_{18} + H_2 \rightarrow Mg_{18}H_2$ (3) и серии реакций $Mg_{17}Ni + H_2 \rightarrow Mg_{17}NiH_2 + H_2 \rightarrow Mg_{17}NiH_4 + H_2 \rightarrow Mg_{17}NiH_6$ (5) для исследования механизма начальных циклов сорбции молекулярного водорода на допированных субнаноразмерных кластерах. Показано, что гидрирование гомоядерного кластера Mg_{18} (3) затруднено из-за высокого барьера сорбции (>30 ккал/моль). Замещение поверхностного атома Mg атомом Ni резко снижает этот барьер до 4–5 ккал/моль. Энергия сорбции молекулы H_2 оценивается в ~12 ккал/моль у первого цикла и возрастает до 16 и более ккал/моль при увеличении числа циклов. Критической стадией реакций (5) является смещение (миграция) связанных атомов H от допанта на соседние ребра или грани каркаса Mg_{17} (стадия очистки допанта) с восстановлением каталитической активности допанта к началу каждого следующего цикла. У субнаноразмерных кластеров эти барьеры оцениваются в ~10–12 ккал/моль и остаются ощутимым препятствием на пути реакций (5), преодолимым лишь при повышенных температурах.

Насколько нам известно, экспериментальные исследования реакций (3)–(5) на молекулярном уровне пока отсутствуют, и наши выводы имеют предсказательный характер.

Как отмечалось в [29, 30], реакции (3) и (5) являются лишь начальной стадией сложных процессов гидрирования. По мере нарастания числа диссоциированных молекул H_2 за реакциями типа (3) и (5) должны следовать стадии насыщения поверхности водородными мостиками, нарастания деформаций и образования дефектов каркаса в форме “надповерхностных” фрагментов MgH_x и Mg_2H_x и поверхностных “окон”, миграции атомов H во внутреннюю полость, разрушения металлического каркаса и др. Каждая из этих стадий является предметом самостоятельных исследований и моделирования на молекулярном уровне. В связи с трудностями экспериментальных подходов в наноразмерной области информация, полученная с помощью квантово-химических расчетов, здесь может быть особенно полезной.

Настоящее сообщение ограничивается реакциями с участием атома Ni в качестве допанта. В следующей нашей работе будет рассмотрено влияние природы допанта на энергии и барьеры реакций (5) с участием кластеров $Mg_{17}M$ с атомами M других элементов 3d-периода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarasov B.P., Arbutov A.A., Mozghuzhin S.A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>
2. Jensen T.R., Andreasen A., Vegge T. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. V. 31. P. 2052.
3. Sholl D.S. // J. Alloys Compd. 2007. V. 462. P. 446.
4. Wang X., Andrews L. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 11511. <https://doi.org/10.1021/jp046410h>
5. Kaufmann A., Kornath A., Zoerner et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 4. P. 3851. <https://doi.org/10.1021/ic902485z>
6. Wang H. et al. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 124 309. <https://doi.org/10.1063/1.4869104>
7. 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>
8. Grover C.J., Reber A.C., Khanna S.N. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. Art. 2243301. <https://doi.org/10.1063/1.4985093>

9. Bao-Juan Lu, Xiao-Tian Li, Yu-Jun Zhao et al. // Aip Advances. 2017. V. 7. Art. 095023.
<https://doi.org/10.1063/1.5000792>
10. Janecek S., Krotscheck E., Liebrecht M., Wahl R. // Eur. Phys. J. 2011. V. 63. P. 377.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2011-10694-2>
11. Heidari I., De S., Ghazi S.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 12307.
<https://doi.org/10.1021/jp204442e>
12. Xia X., Kuang X., Lu C. et al. // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. P. 7947.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b07322>
13. Duanmu K., Roberto-Neto O., Machado F.B.C. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 13275.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03080>
14. Henry D.J., Yarovsky I. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 2565.
<https://doi.org/10.1021/jp809619q>
15. Wang L., Zhao J., Zhou Z. et al. // J. Comput. Chem. 2009. V. 30. P. 2514.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21239>
16. Kochnev V.K., Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 65.
17. Guo L. // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 3458.
<https://doi.org/10.1021/jp310833y>
18. Mikhailin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 528.
19. Mikhailin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 1439.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613120073>
20. Varano A., Henry D.J., Yarovsky I. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 19865.
21. Vanbuel J., Fernandes E.M., Ferrary P. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 15638.
<https://doi.org/10.1002/chem.201704361>
22. Vanbuel J., Jia M.-Y., Ferrary P. et al. // Topics in Catalysis. 2018. V. 61. P. 62.
<https://doi.org/10.1007/s11244-017-0878-x>
23. Jia M.-Y., Vanbuel J., Ferrary V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 18247.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04332>
24. 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>
25. Trivedi R., Bandyopadhyay D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 12727e35.
26. Trivedi R., Bandyopadhyay D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 20113.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.007>
27. Frisch M.J. et al. Gaussian 09, Revision A.02 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
28. Becke A.D. // J. Phys. Chem. 1993. V. 98. P. 5648.
29. Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O. // Chem. Phys. 2019. V. 522. P. 112.
<https://doi.org/10.1016/j.champhys.2019.02.007>
30. Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 479.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040058>