

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.621

**DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОМЕРИИ ДОПИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ
Mg₂₄L₂ С ДОПАНТАМИ L НА ПОВЕРХНОСТИ И ВО ВНУТРЕННЕЙ
ПОЛОСТИ МАГНИЕВОГО КАРКАСА**

© 2023 г. О. П. Чаркин*

*Исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
пр-т Академика Семёнова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

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

Поступила в редакцию 16.11.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

В рамках метода функционала плотности (DFT) рассчитаны изомеры нанокластеров Mg₂₄L₂ с допантами L элементов первых трех периодов (L = Li–Zn) в экзо- и эндоэдральных позициях магниевого каркаса. Исследовано влияние природы допантов на структуру, стабильность и относительное положение изомеров на энергетической шкале. Для систем с атомами L = H, Li, Be, N, Na, Co, Si явно предпочтительны “открытые” позиции допантов на поверхности, в отличие от аналогов с допантами L = Be и B, для которых более выгодны “закрытые” позиции во внутренней полости кластера и промотирование которых на поверхность требует значительных затрат энергии. У кластеров с атомами O, Si, P, S и начальных 3d-элементов различия энергий экзо- и эндоэдральных изомеров не превышают несколько ккал/моль. Для атомов второй половины 3d-периода характерна их ассоциация в двухатомные допанты L₂. Результаты сопоставлены с данными аналогичных DFT-расчетов изомеров алюминиевых кластеров Al₄₂L₂ с теми же допантами L = Li–Zn и представляют интерес для моделирования механизмов каталитического гидрирования магневых и алюминиевых нанокластеров на молекулярном уровне.

Ключевые слова: металлические нанокластеры, положение изомеров

DOI: 10.31857/S0044457X23700186, **EDN:** FNKERX

ВВЕДЕНИЕ

Металлические нанокластеры и сплавы с их размерной зависимостью структуры и свойств остаются предметом интенсивных исследований [1–6], важных для понимания специфических особенностей примесей и дефектов в твердом теле, выяснения роли гетерогенных связей в смешанных кластерах и влияния допирования на электронную структуру и реакционную способность кластеров. Экспериментальные измерения субнано- и наноразмерных частиц нередко сталкиваются с техническими и принципиальными трудностями, в связи с этим в последние годы возросла роль теоретических модельных подходов и квантово-химических расчетов, позволяющих получить ценную информацию о структуре и свойствах малых кластеров на молекулярном уровне.

В настоящее время известно большое число работ с расчетами субнано-размерных алюминиевых кластеров, допированных атомами непереходных и переходных элементов (например, [7–15] и библиография в них). В них анализировали зави-

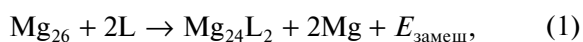
симость структуры и свойств кластеров от их размера [7], каталитические свойства “микросплавов” переходных 3d-металлов в поверхностной области алюминия [8]; реакции борзамещенных алюминидов с молекулярным кислородом [9]. Рассмотрены структуры кремний- и фосфорзамещенных кластеров Si_nAl_m [10] и Al_nP_{13–n} (n = 0–13), а также [11] их роль в активации молекулярного азота [12]; структуры и относительная стабильность изомеров у серии бинарных алюминидов Al₃₈L₆ с L = C, Si, N и P [13]. С помощью расчетов потенциальных поверхностей энергии (ППЭ) исследовали молекулярный механизм диссоциативного присоединения молекул H₂ к алюминиевым кластерам Al₁₂L с допантами 3d- и 4d-переходных периодов [14, 15] и др.

В последние годы быстро растет интерес к расчетам допированных магневых кластеров. В серии работ были определены глобальные локальные минимумы ППЭ и найдены структуры и энергии кластеров Mg_nSi (n = 3–12) [16], Mg_nZn_m (n = 1–5, m = 1–2) и Mg_nZn_mH₂ [17], Mg_nZr (n = 1–11) [18], Mg₂B_n (n = 4–14) [19], Mg_nX (X = C, Si, Ge;

$n = 2-12$) [20]. В работах [21, 22] с помощью расчетов ППЭ были исследованы молекулярные механизмы реакций последовательного (экзоэдрального и эндоэдрального) присоединения молекул H_2 к допированному кластеру $Mg_{17}Ni$.

В работе [23] были рассчитаны изомеры допированных алюминиевых кластеров серии $Al_{42}L_2$, образованных при замещении двух атомов Al атомами элементов первых трех периодов ($L = Li-Zn$) в различных позициях симметричного кластера Al_{44} , вырезанного из решетки кристаллического алюминия. Рассмотрено влияние природы атомов допантов L на относительные энергии $E_{отн}$ изомеров $Al_{42}L_2$, а также на энергии $E_{дис}$ и $E_{замещ}$ реакций их распада и замещения. Показано, что в совокупности атомов $L = Li-Zn$ могут быть условно выделены три группы допантов: “экзоэдральные”, “эндоэдральные” и “амбивалентные”. У допантов первой группы (большинства *sp*-элементов) явно предпочтительны их открытые позиции на поверхности кластера. У второй группы (атомы бериллия, бора и большинства *3d*-элементов) более выгодны закрытые (каталитически “неактивные”) позиции во внутренней полости каркаса, в которых допанты экранированы поверхностными атомами Al. Для перемещения этих эндоэдральных допантов на открытые поверхностные позиции требуются значительные затраты энергии. У допантов третьей группы различия в энергиях поверхностных и внутренних позиций менее значительны и обычно не превышают $\sim 4-8$ ккал/моль. Согласно [23], в алюминиевых кластерах подавляющее большинство допантов распределяется в виде отдельных атомов L, разделенных значительными расстояниями $R(LL)$, и их агрегация в виде близко связанных двухатомных частиц L_2 не характерна.

Настоящая работа является продолжением [23] и посвящена DFT-расчетам изомеров магниевых кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами тех же элементов первых трех периодов ($L = Li-Zn$) во внутренних и поверхностных позициях симметричного магниевых каркаса Mg_{26} , вырезанного из решетки кристаллического магния. Относительные стабильности экзо- и эндоэдральных позиций допантов в наноразмерных магниевых кластерах остаются слабоизученными, хотя в исследованиях молекулярных механизмов гидрирования и дегидрирования магниевых частиц они представляют не меньший интерес, чем у алюминидов (см. [21, 22]). Как и в [23], в настоящей работе обсуждаются относительные энергии изомеров $E_{отн}(Mg_{24}L_2)$, а также энергии замещения $E_{замещ}$ и диссоциации $E_{дис}$, отвечающие каналам:



Основное внимание фокусируется не столько на абсолютных значениях рассчитанных величин, сколько на их относительных изменениях и тенденциях поведения в родственных рядах при изменении допантов L и в зависимости от позиции $2Mg/2L$ -замещений. Результаты сравниваются с данными предыдущих расчетов [23] алюминиевых кластеров $Al_{42}L_2$ (см. ниже). Эти вопросы представляют общий интерес для понимания характера распределения разных допантов в наноразмерных кластерах легких металлов, для суждений об их стабильности и экзотермичности или эндотермичности $2Mg/2L$ -замещений, а также о внутренней и поверхностной миграции допантов и их каталитической активности. Для структурной химии легких молекулярных сплавов интересны координационные числа допантов и геометрические конфигурации их окружения, а также деформации и структурные перестройки металлических каркасов при допировании.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты выполнены с помощью программы GAUSSIAN-09 [24] в рамках приближения BP86 с базисом 6-31G* [23, 25, 26]. На рис. 1 изображены оптимизированная структура гомоядерного кластера Mg_{26} и стартовые структуры **1s–7s** его замещенных производных $Mg_{24}L_2$, в которых Mg-/L-замещения локализованы в разных позициях на поверхности и внутри магниевых каркасов. Оптимизация стартовых структур **1s–7s** проведена без ограничений по симметрии. Ниже равновесные структуры, полученные при оптимизации соответствующих стартовых структур **1s–7s**, для каждого кластера $Mg_{24}L_2$ обозначены как **L-1...L-7**. На рис. S1, S2 и S3A изображены оптимизированные структуры **более 50 экзо- и эндоэдральных** изомеров кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами L элементов *2s2p*-, *3s3p*- и *3d*-периодов соответственно, у которых все частоты нормальных колебаний действительны. Структуры наиболее выгодных из них изомеров собраны на рис. 2 и 3 отдельно для систем с допантами непериодических и переходных элементов соответственно. В табл. 1 и 2 приведены относительные энергии рассмотренных изомеров, отсчитанные от энергии наиболее низколежащего изомера для каждого L. В табл. 3 даны энергии замещения $E_{замещ}$ (**1**) предпочтительных изомеров $Mg_{24}L_2$.

Как отмечалось ранее [23], DFT-расчеты кластеров с участием атомов переходных металлов представляют более сложную задачу из-за высокой плотности низколежащих термов различной мультиплетности, присутствия термов одинаковой мультиплетности с разными распределениями электронной и спиновой плотности, многоде-

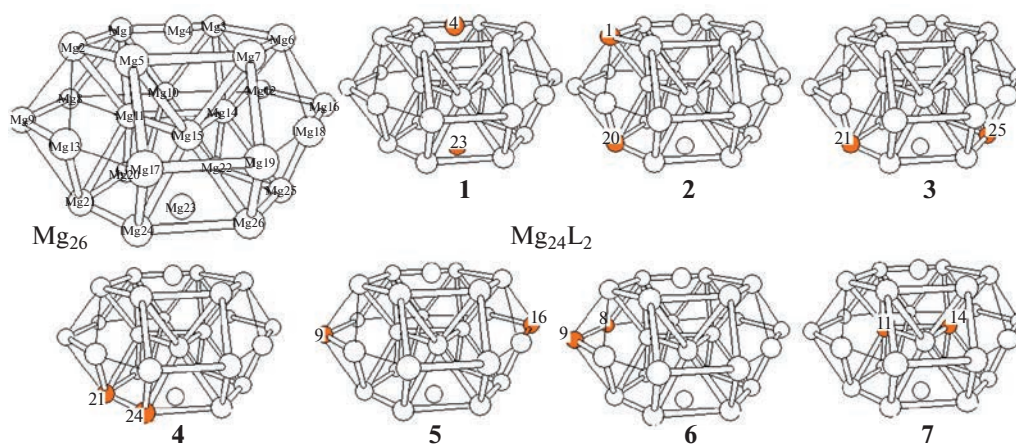


Рис. 1. Оптимизированная структура исходного кластера Mg_{24} (D_{6h}) и стартовые структуры изомеров допированных магниевых кластеров $Mg_{24}L_2$ с разными позициями 2Mg/2L-замещений.

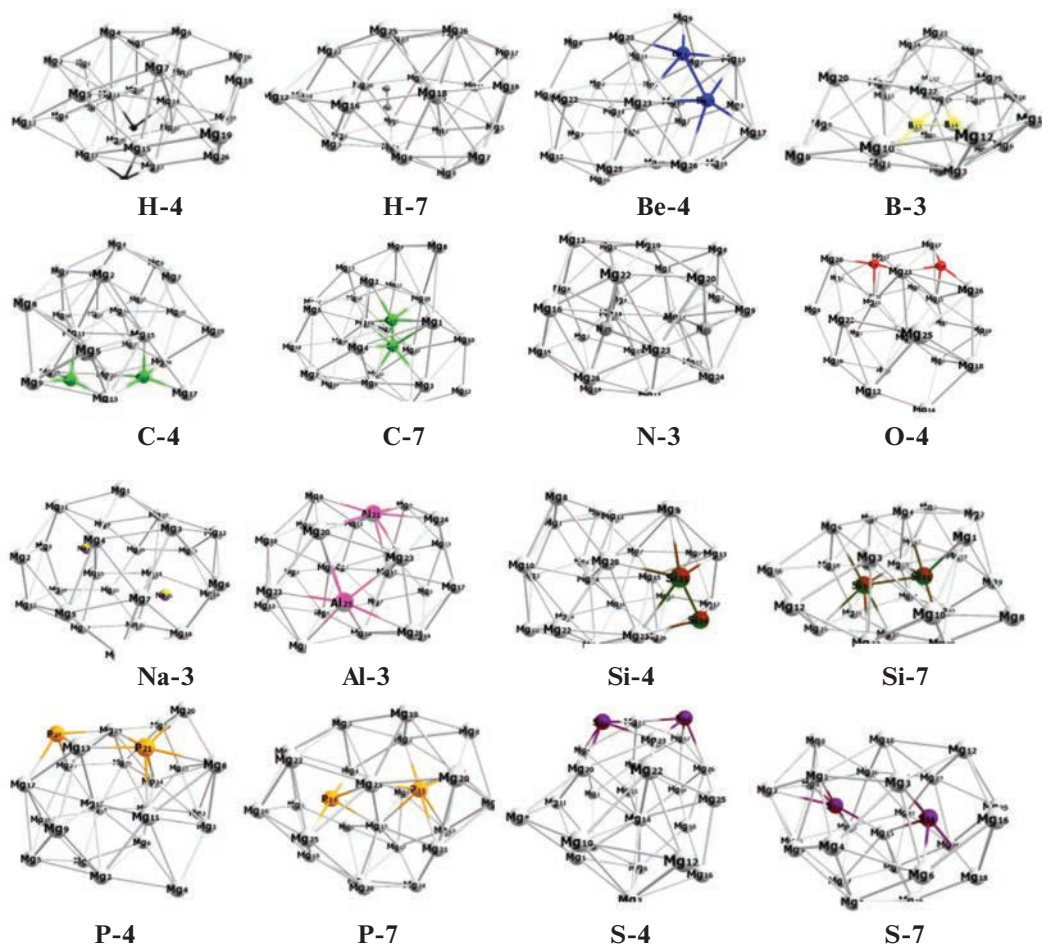


Рис. 2. Оптимизированные структуры наиболее выгодных изомеров кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами L атомов 2s2p- и 3s3p-элементов.

Таблица 1. Рассчитанные относительные энергии изомеров магниевых кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами L атомов непереходных *sp*-элементов, ккал/моль

$Mg_{24}L_2 (S_{\max})$	1 (4–25)	2 (1–20)	3 (21–25)	4 (21–25)	5 (9–16)	6 (8–9)	7 (11–24)
$Mg_{26}H_2$	*	10.8	8.4	0	*	>30	19.3
$Mg_{24}Li_2$	*	31	0	12.6	*	41	36
$Mg_{24}Na_2$	58	*	0	2.9	*	*	55
$Mg_{24}Be_2$	*	55	31	0	*	53	19.8
$Mg_{24}B_2$	*	48	32	28	*	48	0
$Mg_{24}Al_2$	33	22	0	0.7	35	35	>20
$Mg_{24}C_2$	*	11.7	12.6	0	11.7	10.3	0
$Mg_{24}Si_2$	*	13.2	0.8	0	*	13	8.9
$Mg_{24}N_2$	*	27	0	1.3	*	>50	60
$Mg_{24}P_2$	*	24	19.5	0	*	45	5.6
$Mg_{24}O_2$	*	79	10.2	0	*	11	6.2
$Mg_{24}S_2$	*	31	0	5.8	*	17	8.3

Примечание. Расчеты в приближении BP86/6-31G* в синглетном состоянии. В верхней строке полужирным шрифтом указаны номера структур изомеров, наклонными цифрами в скобках – номера позиций допантов в магниевом каркасе (рис. 1). Звездочками отмечены высоколежащие (менее интересные) структуры.

Таблица 2. Относительные энергии изомеров кластеров $Mg_{24}L_2$ с допантами L атомов переходных *3d*-элементов, ккал/моль

$Mg_{24}L_2 (S_{\max})$	1 (4–25)	2 (1–20)	3 (21–25)	4 (21–25)	5 (9–16)	6 (8–9)	7 (11–24)
$Mg_{24}Ti_2 (5)$	27	6.5	6.8	3.5	*	*	0
$Mg_{24}V_2 (7)$	*	10.4	0	6.3	*	*	9.7
$Mg_{24}Cr_2 (9)$	*	16.3	1	0	*	*	10.3
$Mg_{24}Mn_2 (11)$	27.4	25.3	0	7.1	*	53	9.6
$Mg_{24}Fe_2 (9)$	*	0	1.4	8.8	*	58	6.9
$Mg_{24}Co_2 (7)$		10.5	0	6.0	*	*	15.7
$Mg_{24}Ni_2 (1)$	*	5.1	29	0	>50	>60	3.8
$Mg_{24}Cu_2 (1)$	*	0	1.8	7.4	*	*	16.7
$Mg_{24}Zn_2 (1)$	*	25.1	0	2.4	*	*	12.0

Примечание. Расчеты в приближении BP86/6-31G*. В левой колонке (после формул) указаны мультиплетности $S_{\max}$ высокоспиновых термов. См. примечания к табл. 1.

терминантного характера волновых функций и др. В [23] показано, что у алюминидов $Al_{42}L_2$ самые низкие полные энергии $E_{\text{полн}}$ обычно соответствуют высокоспиновым состояниям с $S = S_{\max}$, которым отвечают однодетерминантные волновые функции, причем спиновые плотности $\rho(L)$ допантов не сильно отличаются от формального числа неспаренных спинов на атомах L. В настоящей работе структуры изомеров магниевых кластеров $Mg_{24}L_2$ были оптимизированы также для аналогичных высокоспиновых состояний с $S = S_{\max}$. Энергии соседних вертикальных термов с другими мультиплетностями S оценивали с помощью их single-point расчетов при геометрии, оптимизированной для $S = S_{\max}$ (в тексте и табл. 1, 2 наклонные цифры в круглых скобках соответ-

ствуют термам с максимальной мультиплетностью $S_{\max}$). Кластеры $Mg_{24}Cu_2$ и $Mg_{24}Zn_2$ рассмотрены в синглетном состоянии. У кластеров с $L = Fe, Co$ и Ni оптимизировали также структуры изомеров с более низкими и высокими значениями S . Как и в [23], наш подход имеет полуколичественный и сравнительный характер.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кластеры $Mg_{24}L_2$ с допантами атомов элементов 2s2p-периода

$Mg_{24}Li_2$, $Mg_{24}Be_2$ и $Mg_{24}B_2$. Из табл. 1 следует, что у Li-замещенного кластера предпочтительны поверхностные изомеры **Li-3** и **Li-4** (рис. 2), полученные при оптимизации стартовых структур **3s** и

4s (рис. 1). У предпочтительных изомеров допанты расположены на общей грани каркаса и разделены расстоянием $R(\text{LiLi})$ порядка 5.35 Å (Li-3) и 3.10 Å (Li-4) соответственно. Наиболее выгоден изомер **Li-3** с удаленными атомами Li, а **Li-4** лежит выше на ~13 ккал/моль. Эндоэдральный изомер **Li-7** явно невыгоден. Его допанты в экваториальной области ассоциированы в виде растянутого фрагмента Li_2 с длиной связи $R(\text{LiLi}) \sim 2.95$ Å, которая на ~0.25 Å больше, чем у свободной молекулы Li_2 . Замещение (2Mg/2Li) с образованием наиболее стабильного изомера **Li-3** сопровождается выигрышем энергии $E_{\text{замещ}} \sim 85$ ккал/моль, а энергия $E_{\text{дис}}$ (2) диссоциации **Li-3** с отрывом атомов лития составляет ~30–35 ккал/моль. Эти значения существенно отличаются от характеристик предпочтительного изомера алюминиевого кластера $\text{Al}_{42}\text{Li}_2$, у которого энергия замещения (2Al/2Li) не превышает нескольких ккал/моль, а $E_{\text{дис}}$ оценивается ~115 ккал/моль [23].

У Ве-допированного кластера наиболее выгодными изомерами являются экзоэдральный **Be-4** и эндоэдральный **Be-7** (рис. 2), полученные при оптимизации стартовых структур **4s** и **7s** (рис. 1). В обеих структурах допанты объединяются в двухатомный фрагмент Be_2 с коротким расстоянием $R(\text{BeBe}) \sim 2.07\text{--}2.08$ Å, практически совпадающим с длиной связи Ве–Ве в линейной молекуле HBe_2H . У предпочтительного изомера **Be-4** фрагмент Be_2 встроен в поверхностную шестиугольную грань, в которой каждый атом Ве окружен пятью атомами Mg с расстояниями $R(\text{MgBe}) \sim 2.60\text{--}2.65$ Å. У эндоэдрального изомера **Be-7**, лежащего на ~20 ккал/моль выше, фрагменту Be_2 отвечает частота валентного колебания ~630 см^{-1} , которая лишь на 20 см^{-1} меньше рассчитанной частоты $\nu(\text{BeBe})$ у молекулы HBe_2H . Каждый атом Ве этого фрагмента окружен тремя соседними атомами Mg. Согласно анализу заселенностей, поверхностный фрагмент Be_2 (у изомера **Be-4**) близок к электронейтральному, а эндоэдральный димер Be_2 (у изомера **Be-7**) имеет отрицательный эффективный заряд ~0.5 е.

У борзамещенного кластера Mg_{24}B_2 явно доминирует эндоэдральный изомер **B-7** с отрицательно заряженным (~1.0 е) двухатомным фрагментом B_2 , асимметрично встроенным во внутреннюю полость искаженного каркаса. Расстояния $R(\text{MgB})$ между атомами бора и соседними атомами Mg лежат в интервале 2.40–2.55 Å. У фрагмента B_2 длина связи $R(\text{BB}) = 1.63$ Å и частота колебания $\nu(\text{BB}) = 938$ см^{-1} соответственно на 0.04 Å больше и на ~110 см^{-1} меньше этих характеристик свободной молекулы B_2 . Остальные изомеры лежат на ~30–50 ккал/моль выше, чем **B-7**, и здесь не рассматриваются.

Как и выше, эти результаты указывают на существенные различия структурных и энергетических характеристик магниевых и алюминиевых кластеров с одинаковыми допантами. У алюминидов $\text{Al}_{42}\text{Be}_2$ и Al_{42}B_2 допанты имеют более высокие КЧ, разделены значительными расстояниями $R(\text{BeBe})$ и $R(\text{BB}) \sim 2.5\text{--}3.5$ Å и не образуют связанных двухатомных фрагментов. У алюминида $\text{Al}_{42}\text{Be}_2$ наиболее выгоден внутренний изомер, в отличие от поверхностного изомера **Be-4** у $\text{Mg}_{24}\text{Be}_2$. Согласно расчетам, магниевый каркас значительно более лабилен, чем алюминиевый. При замещениях 2Mg/2L он может претерпевать значительные структурные деформации, включая перегруппировки с выходом атомов Mg из состава внутреннего ядра и перемещением их на поверхностные позиции каркаса, не характерные для замещений 2Al/2L у алюминидов.

Согласно данным табл. 1, замещение атомов магния на бериллий и бор с образованием $\text{Mg}_{24}\text{Be}_2$ и Mg_{24}B_2 сильно экзотермично, в то время как у алюминида $\text{Mg}_2\text{Al}_{42}$ как замещение 2Mg/2Al, так и диссоциация с отщеплением обоих атомов Mg существенно эндотермичны и требуют затрат энергии ~40–59 ккал/моль. При этом замещение 2Mg/2Al сопровождается лишь слабыми деформациями алюминиевого каркаса, обусловленными в основном различием атомных радиусов Mg и Al.

Mg_{24}C_2 и Mg_{24}N_2 . Изомеры углеродзамещенного кластера располагаются тесной группой в пределах 10–12 ккал/моль. Среди них предпочтительны почти вырожденные внешний и внутренний изомеры **C-4** и **C-7**. У первого поверхностные допанты разделены расстоянием ~3.5 Å, каждый атом C имеет отрицательный заряд ~1.0 е и окружен пятью соседними атомами Mg, расположенными в форме квадратной пирамиды с расстояниями $R(\text{MgC}) \sim 2.15\text{--}2.30$ Å. У второго изомера (**C-7**) во внутренней полости располагается связанный двухатомный фрагмент C_2 с отрицательным зарядом ~1 е, у которого рассчитанная длина связи $R(\text{CC}) = 1.39$ Å и частота колебания $\nu(\text{CC}) = 1200$ см^{-1} соответственно на ~0.15 Å больше и на ~570 см^{-1} меньше характеристик свободного двухатомного аниона C_2^- . В изомере **C-7** оба атома C окружены четырьмя атомами Mg в форме искаженного тетраэдра, а магниевый каркас Mg_{24} деформирован еще сильнее, чем у борзамещенного аналога **B-7**. В отличие от Mg_{24}C_2 , у алюминиевого аналога C_2Al_{42} внешние изомеры предпочтительнее внутреннего на ~16 ккал/моль, причем у последнего, как и у кластера Mg_{24}B_2 (**B-7**), атомы углерода разделены большим расстоянием (~3.50 Å) и имеют отрицательный заряд ~1 е.

У азотзамещенного кластера Mg_{24}N_2 явно предпочтительны два энергетически близких по-

верхностных изомера **N-3** и **N-4** с квадратно-пирамидальным окружением обоих допантов пятью атомами Mg с расстояниями $R(\text{MgN})$ в интервале $\sim 2.10\text{--}2.20$ Å. Эти пирамиды соединены общей вершиной в первом изомере и общим ребром в последнем. Атомы азота имеют отрицательный заряд $\sim 1.1 e$ и разделены большими расстояниями $R(\text{NN}) \sim 3.95$ Å (**N-3**) и ~ 3.15 Å (**N-4**). У алюминиевого аналога N_2Al_{24} допанты распределяются по промежуточным (interstitial) периферийным позициям в виде разделенных однозарядных атомных анионов и оба имеют тетраэдрическую конфигурацию. Можно отметить еще два малостабильных магниевых изомера с необычными структурами **N-6** и **N-7**, которые содержат поверхностный двухатомный фрагмент N_2 в виде дианиона с суммарным отрицательным зарядом $\sim 1.75 e$, растянутым расстоянием $R(\text{NN}) = 1.55\text{--}1.65$ Å и низкой частотой $\nu(\text{NN}) = 620\text{--}720$ см $^{-1}$. Оба последних изомера лежат на 50–60 ккал/моль выше, чем **N-3**. В расчетах алюминидов структуры со связанным фрагментом N_2 не обнаружены.

Mg₂₄O₂ и Mg₂₄H₂. Согласно расчетам, у кластера Mg_{24}O_2 атомы кислорода занимают поверхностные позиции во всех рассмотренных структурах. У наиболее выгодного изомера **O-4** оба допанта находятся внутри тетраэдров с общей вершиной, а у изомера **3**, лежащего на 10 ккал/моль выше, они располагаются в основании квадратных пирамид, так-же имеющих общую вершину. Изомер **O-4** характеризуется самой высокой энергией замещения $\text{Mg}_{26} + 2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_{24}\text{O}_2 + 2\text{Mg}$, которая более чем в полтора раза выше, чем $E_{\text{замещ}} \text{Al}_{44} + 2\text{O} \rightarrow \text{Al}_{42}\text{O}_2 + 2\text{Al}$ у алюминиевого аналога (табл. 2). Уместно отметить нетривиальную структурную трансформацию кластера Mg_{24}O_2 в ходе оптимизации его стартовой эндоэдральной структуры **7s** (рис. 1) с допантами, изначально помещенными в позиции $\text{O}_{(11)}$ и $\text{O}_{(14)}$ внутреннего треугольного ядра. Оптимизация **7s** сопровождается быстрым понижением полной энергии E_{tot} системы и выходом обоих допантов из внутреннего ядра в поверхностную область. В результате в оптимизированной структуре **O-7** атом $\text{O}_{(11)}$ оказывается в тетраэдрическом окружении, а $\text{O}_{(14)}$ занимает позицию в вершине треугольной пирамиды (рис. 2). Перемещения допантов сопровождаются перестройкой магниевого каркаса, во внутренней полости которого остается лишь атом $\text{Mg}_{(15)}$, а атом $\text{O}_{(14)}$ удален от него почти на 4 Å. На шкале энергии оптимизированная структура **O-7** лежит выше предпочтительного изомера **O-4** лишь на 6 ккал/моль. Безбарьерный характер перегруппировки и быстрое понижение полной энергии E_{tot} при оптимизации **7s** позволяют предположить, что эндоэ-

ральные позиции атомов O магниевых кластеров не характерны.

У водородзамещенного кластера Mg_{24}H_2 структуры **H-4** и **H-7** обладают рядом особенностей. В отличие от “обычной” структуры типа **L-4**, характерной для кластеров с другими атомами L, в которой оба допанта находятся на поверхности, структура **H-4** имеет один поверхностный атом $\text{H}_{(24)}$, расположенный над треугольной гранью, с длинами внешних связей $R(\text{MgH}) \sim 2.05$ Å. Второй атом — $\text{H}_{(21)}$ — занимает позицию под этой гранью (в *транс*-положении к $\text{H}_{(24)}$) с длинами внутренних связей $R(\text{MgH}) \sim 2.20$ Å. Оба допанта имеют отрицательные заряды $0.31\text{--}0.37 e$. У внутреннего изомера **H-7** атомы $\text{H}_{(11)}$ и $\text{H}_{(14)}$ объединены в двухатомный фрагмент H_2 с небольшим отрицательным суммарным зарядом ($-0.1 e$), расстоянием $R(\text{HH}) \sim 0.84$ Å и частотой колебаний ~ 2800 см $^{-1}$, которые на ~ 0.10 Å длиннее и на ~ 1400 см $^{-1}$ меньше соответствующих характеристик изолированной молекулы H_2 . У соседнего поверхностного изомера **H-3**, лежащего на 8 ккал/моль выше, чем **H-4**, оба допанта находятся в вершинах треугольных пирамид с длинами $R(\text{MgH}) \sim 2.05$ Å.

Согласно расчетам [21], у алюминиды Al_{42}H_2 также предпочтительны поверхностные изомеры, но их структуры отличаются характером координации и геометрией окружения атомов H. У Mg_{24}H_2 чаще встречаются позиции с допантами в вершинах пирамид, а для Al_{42}H_2 более характерны структуры с двухцентровыми терминальными связями Al–H и трехцентровыми мостиками Al–H–Al. В отличие от Mg_{24}H_2 , для кластера Al_{42}H_2 структуры с эндоэдральной молекулой H_2 не характерны при оптимизации стартовых структур последнего, в которых атомы H расположены во внутреннем ядре, допанты выходят из ядра и встраиваются в поверхностную оболочку.

Кластеры Mg_{24}L_2 с допантами атомов элементов 3s3p-периода

Mg₂₄Na₂. У натрийзамещенного кластера (как и у литиевого аналога) предпочтительными остаются поверхностные изомеры **Na-3** и **Na-4**, но относительная разница в их энергиях снижается до ~ 3 ккал/моль. Внутренний изомер **Na-7** лежит на ~ 55 ккал/моль выше, чем **Na-3**, и явно невыгоден.

Энергия $E_{\text{дис}}$ (**1**) распада $\text{Mg}_{24}\text{Na}_2 \rightarrow \text{Mg}_{24} + 2\text{Na}$ с отщеплением обоих атомов допанта составляет $\sim 30\text{--}35$ ккал/моль, а выигрыш энергии при замещении ($2\text{Mg}/2\text{Na}$) с образованием изомера **Na-3** оценивается ~ 69 ккал/моль. Эти характеристики существенно отличаются от аналогичных значений у алюминиевого аналога, у которого $E_{\text{дис}}$ (**1**) оценивается ~ 70 ккал/моль, а замещение ($2\text{Al}/2\text{L}$) требует затрат энергии ~ 20 ккал/моль.

Mg₂₄Al₂ и Mg₂₄Si₂. У первого кластера явно предпочтительны два близких по энергии изомера **Al-3** и **Al-4**, различающихся взаимным расположением допантов на поверхности каркаса. В структуре **Al-4** допанты разделены большим расстоянием $R(\text{AlAl}) \sim 4.2 \text{ \AA}$, каждый из них имеет небольшой положительный заряд $+0.10 e$ и окружен шестью соседними атомами Mg. В структуре **Al-3** поверхностные допанты объединяются в виде элетронейтрального двухатомного фрагмента Al₂ с расстоянием $R(\text{AlAl}) \sim 2.7 \text{ \AA}$ и частотой $\nu(\text{AlAl}) = 310 \text{ см}^{-1}$, которые на $\sim 0.2 \text{ \AA}$ больше и на $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ меньше соответствующих характеристик свободной молекулы Al₂.

Результаты расчетов Si-замещенного кластера во многом напоминают данные, полученные выше для Mg₂₄Al₂. У Mg₂₄Si₂ наиболее выгодны поверхностные изомеры **Si-3** и **Si-4**. В последней структуре допанты разделены расстоянием $R(\text{SiSi}) \sim 4.2 \text{ \AA}$. Каждый атом Si окружен шестью атомами Mg с длинами связей $R(\text{MgSi}) \sim 2.8\text{--}3.0 \text{ \AA}$ и имеет небольшой отрицательный заряд $0.10 e$. В структуре **Si-3** допанты окружены пятью атомами Mg с длинами $R(\text{MgSi}) \sim 2.7\text{--}2.8 \text{ \AA}$ и объединены в связанный фрагмент Si₂ с расстоянием $R(\text{SiSi}) \sim 2.5 \text{ \AA}$ и частотой $\nu(\text{SiSi}) = 345 \text{ см}^{-1}$, которые на $\sim 0.25 \text{ \AA}$ больше и на $\sim 165 \text{ см}^{-1}$ меньше этих характеристик для свободной молекулы Si₂. Изомеры **Si-6** и **Si-7**, лежащие выше на $\sim 9\text{--}13 \text{ ккал/моль}$, тоже содержат двухатомный фрагмент Si₂, который располагается на периферии и во внутреннем ядре соответственно. В более выгодном изомере **Si-7** он характеризуется отрицательным зарядом $-0.25 e$, длиной $R(\text{SiSi}) \sim 2.6 \text{ \AA}$ и частотой $\nu(\text{SiSi}) = 341 \text{ см}^{-1}$, которые близки к характеристикам изомера **Si-3**. В отличие от Mg₂₄Si₂, у алюминиевого аналога Si₂Al₄₂ предпочтителен изомер **Al-1** с разделенными атомами Si на поверхности, в то время как структуры с тесно связанным фрагментом Si₂ не характерны.

Mg₂₄P₂ и Mg₂₄S₂. У фосфорзамещенного кластера предпочтительны два изомера: поверхностный **P-4** и внутренний **P-7** (рис. 2 и табл. 2). У первого изомера атом P₍₂₁₎ имеет искаженно-октаэдрическое окружение с КЧ = 6 и расстояниями $R(\text{MgP}) \sim 2.60\text{--}2.80 \text{ \AA}$, а атом P₍₂₄₎ с КЧ = 4 занимает позицию в вершине искаженной квадратной пирамиды с близкими расстояниями $R(\text{MgP}) \sim 2.59 \text{ \AA}$ и углами $\phi(\text{MgPMg}) \sim 75^\circ\text{--}90^\circ$. Оба допанта связаны парой мостиков P—Mg—P, образующих почти плоский ромб P₂Mg₂ с углом $\phi(\text{PMgP}) \sim 104^\circ$, и характеризуются отрицательными зарядами ~ 0.8 (P₍₂₁₎) и $\sim 0.6 e$ (P₍₂₄₎). В изомере **P-7**, лежащем на 5.5 ккал/моль выше, оба допанта имеют КЧ = 6 и находятся внутри искаженных октаэдров, соединенных парой мостиков P—Mg—P. Эндоэдральные допанты в нем имеют еще более

высокий отрицательный заряд $\sim 1.1 e$ и разделены расстоянием $R(\text{PP}) \sim 3.7 \text{ \AA}$. Близкая картина получена для серазамещенного кластера Mg₂₄S₂ с той разницей, что у последнего предпочтительным является изомер **P-3**, в котором допанты связаны одним мостиком S—Mg—S, а изомер **P-4** лежит на $\sim 6 \text{ ккал/моль}$ выше.

У алюминидов Al₄₂P₂ и Al₄₂S₂ явно доминируют изомеры с допантами в угловых позициях внешних слоев каркаса, в которых атомы P и S имеют умеренные отрицательные заряды $\sim 0.25\text{--}0.30 e$ и расположены в вершинах искаженно-пирамидальных субкластеров [LAl₃] с длинами связей $R(\text{LAl}) \sim 2.42\text{--}2.48 \text{ \AA}$, валентными углами $\phi(\text{AlLAl}) \sim 75^\circ\text{--}85^\circ$ и частотами $\nu_{\text{вал}} \sim 360\text{--}420 \text{ см}^{-1}$. Изомеры типа **L-7** и **L-8** с короткими связями P—P и S—S в двухатомных фрагментах для этих алюминидов не обнаружены.

Кластеры Mg₂₄L₂ с допантами 3d-переходных металлов

Ранее отмечалось [22], что относительные стабильности экзо- и эндоэдральных позиций атомов переходных металлов представляют интерес для исследований каталитической активности 3d-допантов в реакциях молекулярного гидрирования и дегидрирования кластеров легких металлов. Согласно [23], у алюминидов с допантами L = Sc—Cu энергетически предпочтительны “неактивные” изомеры с экранированными допантами в позициях **a** и **e** внутреннего “ядра” каркаса. Для их “промотирования” со смещением из “ядра” на открытые (но менее выгодные) поверхностные позиции и превращения таких допантов в активные каталитические центры требуются дополнительные затраты энергии, что может влиять на активность допанта.

В этом разделе мы вкратце рассмотрим результаты BP86/6-31G*-расчетов относительных энергий эндо- и экзоэдральных изомеров кластеров Mg₂₄L₂ с допантами L = Sc—Cu и сравним их с результатами расчетов алюминидных кластеров Al₄₂L₂ [23] с теми же допантами. Поскольку наноразмерные магниевые каркасы более склонны к геометрическим деформациям большой амплитуды и перестройкам при малых изменениях энергии, а энергии взаимодействия Mg—Mg и L(3d)—Mg меньше соответствующих энергий Al—Al и L(3d)—Al, для этих двух классов соединений можно было ожидать существенных различий в отношении как самых выгодных структур, так и последовательности альтернативных изомеров на энергетической шкале.

В отличие от алюминидов, у которых низшие энергии $E_{\text{полн}}$ соответствуют состояниям с $S = S_{\text{max}}$, у магниевых кластеров эта тенденция не выполняется: низшие энергии $E_{\text{полн}}$ у разных изо-

меров отвечают состояниям разной мультиплетности. Кроме того, для магниевых кластеров характерны значительно более асимметричные распределения спиновой плотности как между допантами, находящимися в неэквивалентных позициях, так и между допантами и каркасом. Изменения мультиплетности термов в рядах типа $S_{\max} - S_{\max} - 2 - S_{\max} - 4$ и т. д., как правило, сопровождаются в основном перестройкой спиновой плотности каркаса Mg_{24} и сравнительно слабо затрагивают изменения $\rho(L)$ допантов. Например, у высокоспиновых состояний кластеров с $L = Ti, V$ и Cr рассчитанные спиновые плотности допантов $\rho(L)$ не превышают $0.5 - 1.5 e$, а у триплетного и квинтетного термов кластера $Mg_{24}Ni_2$ $\rho(Ni)$ составляют лишь $0.10 - 0.15e$. В обоих последних состояниях изменения мультиплетности почти целиком связаны с концентрацией спиновой плотности на каркасных атомах Mg , а состояние атома никеля сохраняется близким к нульвалентному. Вместе с тем уместно подчеркнуть, что на энергетической шкале соседние мультиплеты, включая высокоспиновый с $S = S_{\max}$, обычно располагаются тесными группами в пределах нескольких ккал/моль, и можно полагать, что погрешности, связанные с выбором оптимальных мультиплетов, не оказывают существенного влияния на тенденции поведения относительных энергий изомеров в родственных рядах.

Из сравнения данных табл. 3 настоящей работы и табл. 2 [21] можно сделать вывод, что характер пространственного распределения допантов в магниевых кластерах оказывается более сложным, чем в алюминидных [21]. В отличие от эндоэдральных изомеров с атомами L в области внутреннего ядра у алюминидов, у большинства магниевых кластеров более выгодны экзоэдральные изомеры с допантами на поверхностных позициях, где они открыты для свободного взаимодействия L с внешними молекулами и могут играть роль каталитических центров. У кластеров $Mg_{24}L_2$ с $L = Cr, Fe$ и Cu имеются также “промежуточные” (interstitial) изомеры с частично экранированными допантами в области между поверхностью и внутренним ядром. На энергетической шкале промежуточные изомеры смешиваются с поверхностными в пределах нескольких ккал/моль. Например, у кластеров $Mg_{24}Ti_2$ и $Mg_{24}Ni_2$ ниже остальных оказываются два близких по энергии изомера — внутренний **7** и промежуточный **4**, среди которых у первого кластера более выгоден изомер **Ti-7**, а у второго — изомер **Ni-4**.

В отличие от алюминидов, у которых допанты распределяются в виде рассеянных индивидуальных атомов (ионов) L , разделенных значительными расстояниями $R(LL) \sim 4.0 - 4.5 \text{ \AA}$, для большинства магниевых кластеров (особенно с допантами из второй половины $3d$ -периода)

характерна ассоциация атомов L в двухатомные фрагменты L_2 с короткими расстояниями $R(LL) \sim 2.0 - 2.3 \text{ \AA}$. Например, у самых выгодных изомеров **Cu-2** и **Cu-3** кластера $Mg_{24}Cu_2$ (рис. S2, табл. 3) фрагмент Cu_2 характеризуется рассчитанными длиной связи $R(CuCu) \sim 2.21 - 2.26 \text{ \AA}$ и колебательной частотой $\nu(CuCu) \sim 295 - 320 \text{ см}^{-1}$, соизмеримыми с соответствующими экспериментальными значениями $2.22 \text{ \AA}$ и 266 см^{-1} для свободной молекулы Cu_2 . Аналогичная картина наблюдается для предпочтительных изомеров **Fe-2** и **Fe-3** комплекса $Mg_{24}Fe_2$ ($R(FeFe) \sim 2.20 - 2.28 \text{ \AA}$, $\nu(FeFe) \sim 300 - 305 \text{ см}^{-1}$), для изомеров **Co-3**, **Co-4** и **Co-7** комплекса $Mg_{24}Co_2$ ($R(CoCo) \sim 2.10 - 2.19 \text{ \AA}$, $\nu(CoCo) \sim 320 - 327 \text{ см}^{-1}$), а также для структуры **Ni-4** кластера $Mg_{24}Ni_2$ ($R(NiNi) \sim 2.18 \text{ \AA}$, $\nu(NiNi) \sim 340 \text{ см}^{-1}$). Можно заключить, что в подобных системах взаимодействия L_2 с соседними атомами Mg невелики (по сравнению с взаимодействиями L_2 с атомами Al в алюминидных) и не вносят существенных изменений в характеристики двухатомных фрагментов. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что приведенным выше частотам $\nu(LL)$ соответствуют векторы колебаний с явным преобладанием смещений атомов допантов и высокими значениями приведенной массы.

Кластер Mg_4Mn_2 ($S_{\max} = 11$), в котором оба допанта имеют полузаполненную d^5 -оболочку, является исключением, для него образование тесно связанных фрагментов Mn_2 не характерно. У предпочтительного изомера **Mn-3** рассчитанное расстояние $R(MnMn)$ удлиняется до $\sim 3.5 \text{ \AA}$, у остальных структур оно варьирует в интервале $2.6 - 2.9 \text{ \AA}$. У кластера $Mg_{24}Zn_2$ с заполненной d^{10} -оболочкой допантов расчеты приводят к нетривиальным результатам. Этому кластеру соответствуют два предпочтительных и близких по энергии изомера **Zn-3** и **Zn-4**. В первом случае допанты распределены на поверхности в виде индивидуальных атомов с большим расстоянием $R(ZnZn) \sim 3.0 \text{ \AA}$. В последнем случае допанты расположены в области ядра и ассоциируются в двухатомную частицу с расстоянием $R(ZnZn) \sim 2.40 \text{ \AA}$ и частотой $\nu(ZnZn) \sim 249 \text{ см}^{-1}$, которые не слишком сильно отличаются от характеристик свободной молекулы Cu_2 . Интересно отметить, что во внутреннем изомере **Zn-7**, расположенном в области ядра и лежащем на ~ 12.0 ккал/моль выше, чем **Zn-4**, допанты также ассоциированы в виде фрагмента Zn_2 со значениями $R(ZnZn) \sim 2.41 \text{ \AA}$ и $\nu(ZnZn) \sim 258 \text{ см}^{-1}$, которые на $\sim 0.2 \text{ \AA}$ больше и на $\sim 50 - 70 \text{ см}^{-1}$ меньше значений R и ν , характерных для фрагмента Cu_2 у изомеров $Mg_{24}Cu_2$ (см. выше).

У кластеров с допантами начала $3d$ -периода, у которых взаимодействия между L_2 и атомами Mg более сопоставимы с взаимодействиями $L-L$,

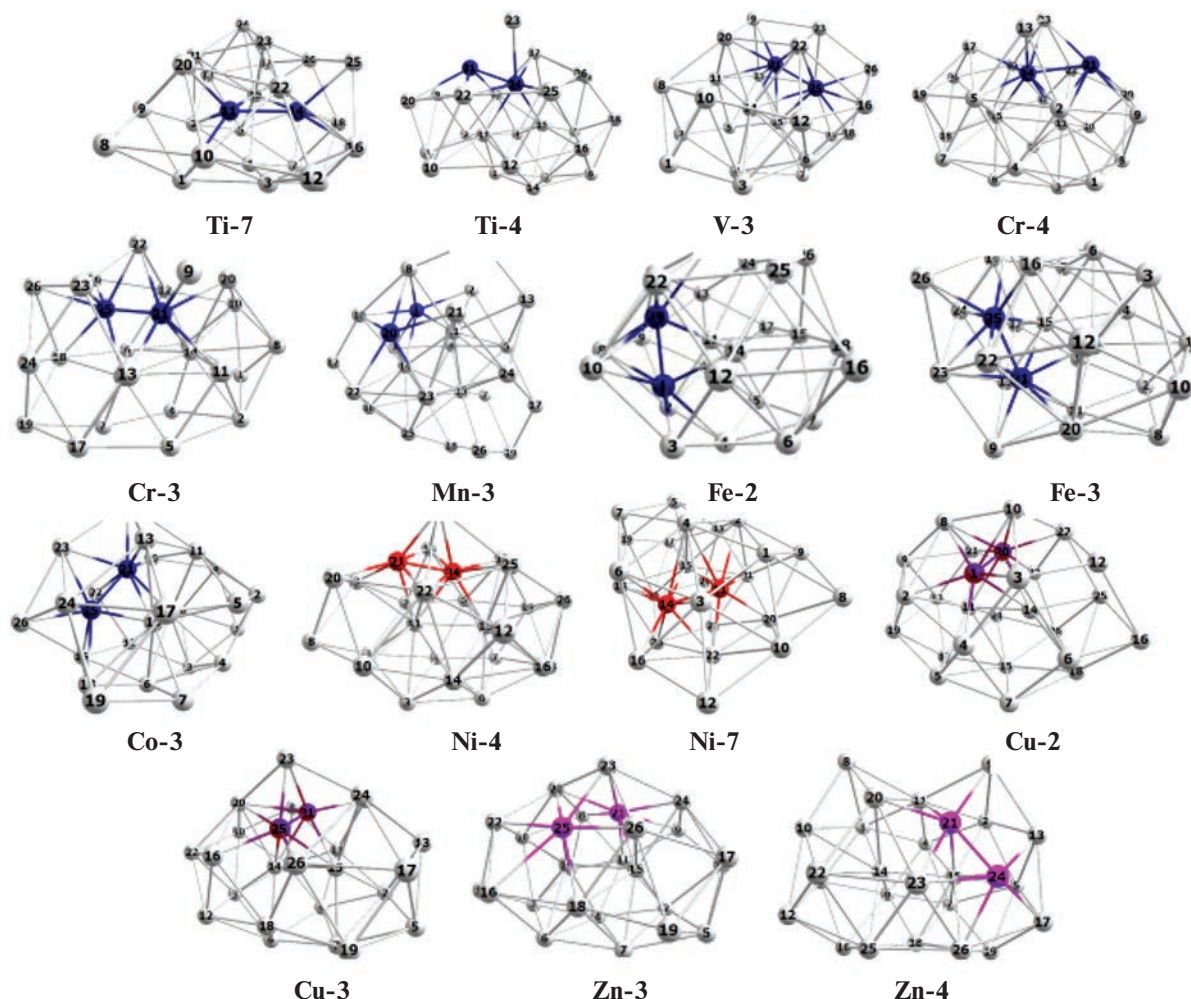


Рис. 3. Оптимизированные структуры наиболее выгодных изомеров кластеров Mg_{24}L_2 с допантами L атомов 3d-элементов.

картина усложняется. Помимо структур с разделенными атомами L и связанными димерами у них локализованы низколежащие изомеры с “промежуточными” ассоциатами L_2 , у которых расстояния $R(\text{LL})$ удлинены до $\sim 2.50\text{--}2.70$ Å, а колебания имеют смешанный характер, что затрудняет возможность адекватного отнесения таких частот к фрагментам L_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее сообщение ограничено кластерами с двумя одинаковыми допантами L. На наш взгляд, полученные выше результаты и выводы могут быть полезными при распространении DFT-модельного подхода на более крупные магниево- и алюминийевые нанокластеры, допированные одновременно несколькими атомами разных элементов. Подобного рода “смешанные” допаны способны выступать в качестве двух-

или трехатомных (или более сложных) металлических каталитических центров и, благодаря “синергическим” взаимодействиям между атомами разных металлов, демонстрировать более высокую активность и избирательность по сравнению с одноатомными центрами (см., например, обзор [27] и литературу в нем).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы.

Оптимизированные структуры эндо- и экзоэдральных изомеров кластеров Mg_{24}L_2 с допантами атомов 2s2p- и 3s3p-элементов.

Оптимизированные структуры эндо- и экзоэдральных изомеров кластеров Mg_{24}L_2 с допантами атомов 3d-элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawazoe Y., Kondow T., Ohno K. Clusters and Nanomaterials. Berlin: Springer-Verlag, 2002. ISBN: 978-3-662-04812-2
2. Rienstra-Kirakofe J.C., Schumper G.S., Shaefer H.F. et al. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 231.
<https://doi.org/10.1021/cr990044u>
3. Kuznetsov A.E., Birch K.A., Boldyrev A.I. et al. // Science. 2003. V. 300. P. 622.
<https://doi.org/10.1126/science.1082477>
4. Charkin O.P., Klimenko N.M., Charkin D.O. et al. // Faraday Discuss. 2003. V. 124. P. 215.
<https://doi.org/10.1039/B211114D>
5. Janssens E., Neukermans S., Lievens P. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2004. V. 8. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.09.002>
6. Bailey M.S., Wilson N.T., Roberts C. et al. // Eur. Phys. J. D. 2003. V. 25. P. 41.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2003-00218-2>
7. Brodova I.G., Shirinkina I.G., Petrova A.N. // Lett. Mat. 2011. V. 1. P. 32.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2011-1-32-35>
8. Hua Y., Lin Y., Jang G. et al. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 2590.
<https://doi.org/10.1021/jp309629y>
9. Ko Y.J., Shakya A., Wang H.P. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 124308.
<https://doi.org/10.1063/1.3490401>
10. Lang S.M., Claes P., Neukermans S. et al. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2011. V. 22. P. 1508
11. Jimmenes-Iszal E., Moreno D., Mercero J.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 4309.
<https://doi.org/10.1021/jp501496b>
12. Zheng M.M., Li S.J., Su Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 25077.
<https://doi.org/10.1021/jp4072839>
13. Costanzo E., van Hemert M.C., Kroes G.-J. // Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 513.
<https://doi.org/10.1021/jp410482x>
14. Smith J.C., Reber A.C., Khana S.N. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 8485.
<https://doi.org/10.1021/jp501934t>
15. Das S., Pal S., Krishnamurty S. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 19869.
<https://doi.org/10.1021/jp505700a>
16. Mikhailin A.A., Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 1439.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613120073>
17. Zhu B.-C., Zhang S., Zeng L. // Int. J. Quant. Chem. 2020. V. 120. P. 26143.
<https://doi.org/10.1002/qua.26143>
18. He C., Chen Y., Sheng Y. // Eur. Phys. J. D. 2019. V. 73. P. 90.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-90521-6>
19. Kumar A., Vyas N., Ojna A.K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 12961.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.018>
20. Zeng L., Liang M.-K., Wei X.-F. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2021. V. 33. P. 065302.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/abc401>
21. Mal'tsev A.P., Charkin O.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1860.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120111>
22. Charkin O.P., Mal'tsev A.P. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 2308.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00211>
23. Charkin O.P., Klimenko N.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1578.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120069>
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN-09, Revision A.02 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013).
25. Becke A.D.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
26. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1998. V. 37. P. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
27. Zou Q., Akoda Y., Yamamoto K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. P. e202209679.
<https://doi.org/10.1002/anie.202209675>