

# MODELLING RELATIVELY STABLE HYDRIDES OF ALKALI-EARTH METALS

**Boyarkina O.V.\***, Karavaev D. V.

Mordovian State University, Bolshevistskaya St. 68, Saransk, 430005 Russia

\*Fax: (8342)244796 E-mail: boyarkinaov@mail.ru

This article is devoted to modelling relatively stable hydrides of alkali-earth metals M, containing structural group M-M with different number of hydrogen atoms. Relative stability means the gain in the total energy of a cluster in comparison with the energy of a system of isolated atoms, which is determined by the existence of an extremum on the potential energy surface (PES).

The modelling of the system was fulfilled in the context of the theory with the prevailing influence upon the relative stability of the highest occupied molecular orbital (HOMO). The choice of this theory depends on the simple criterion which is the basis of the theory. It allows making a directional design of the systems which are very relatively stable [1-3].

The calculation of the systems was carried out by the restricted Hartree-Fock method in the MNDO parametrization with optimization of all structural parameters. The results received satisfactorily agree with experimental data.

Figure 1 represents structural parameters, distribution of effective charges and construction of HOMO for the system with general formula  $M_2H_2^q$  ( $M=Be, Mg, q=0, 2\pm$ ), with different coordination of hydrogen atoms around cluster fragment M-M.

Figure 1 shows that extremum is found in case of final coordination of the hydrogen atom in PES. It corresponds only to neutral molecule. HOMO of the system has a binding character. The measure of bond length M-M is close to the corresponding measure in cation  $M_2^{2+}$  (2.11Å in case  $M=Be$ , 2.44Å with  $M=Mg$ ).

In case of lined coordination of hydrogen atoms in PES there are extremums corresponding to anion and cation. In case of  $M_2H_2^{2+}$  cation HOMO has a  $\pi$ -character, and in case of  $M_2H_2^{2-}$  anion it has a  $\sigma$ -character. However in case of cations the additional contribution to the stability of the system determines Coulomb interreaction of atoms.

As shown in Fig. 1 there is a significant positive charge in the atoms of beryllium and magnesium, and negative one in hydrogen atoms. The comparison of bond length  $d(M-M)$  in examined cations and anions shows that for

beryllium hydrides in case of cation this parameter is 0,31Å lower than in anion, and for magnesium hydride it is 0,37Å lower.

Figure 2 represents a geometrical structure, effective charges and the construction of HOMO for hydrides of beryllium and magnesium containing 4 atoms of hydrogen. HOMO of these systems has a binding character.

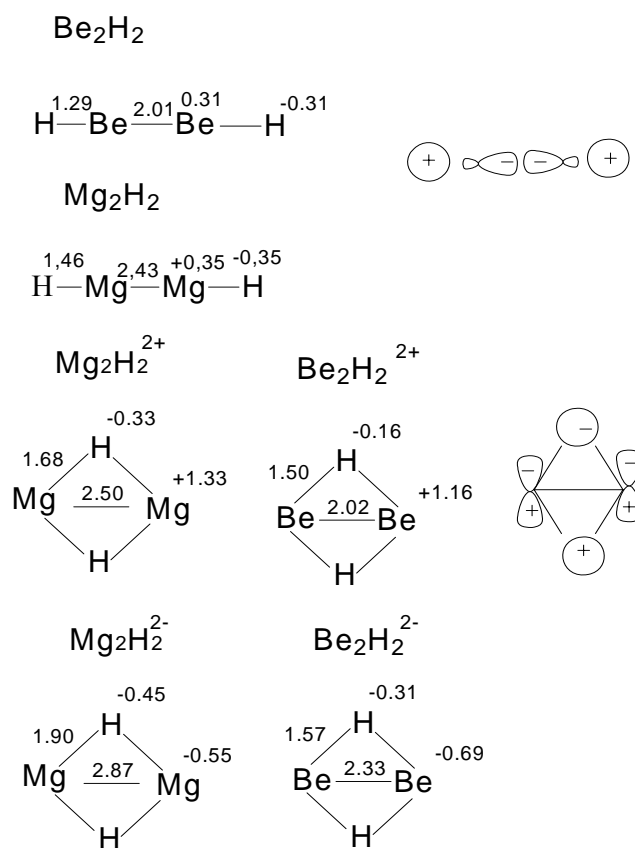


Fig. 1 Structural parameters (in Å), distribution of effective charges on atoms (a.u.) and construction of HOMO for systems with general formula  $M_2H_2^q$  ( $q=0, 2+, 2-; M=Be, Mg$ )

Represented hydride models of beryllium and magnesium can be used for modelling more lengthy hydrides containing a greater amount of hydrogen. It can be the purpose of a further research.

Fragments of PES for heteroatomic clusters with structural fragment Be-Mg have been analysed in order to examine the influence of

relative stability of the studied systems on the character of atoms.

Represented hydride models of beryllium and magnesium can be used for modelling more lengthy hydrides containing a greater amount of hydrogen. It can be the purpose of a further research. Fragments of PES for heteroatomic clusters with structural fragment Be-Mg have been analysed in order to examine the influence of relative stability of the studied systems on the character of atoms.

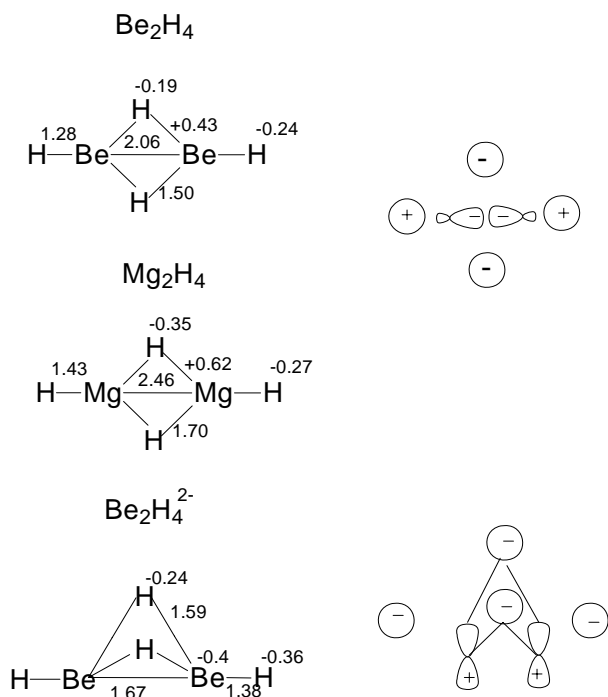


Fig. 2 Structural parameters (in Å), distribution of effective charges on atoms (a.u.) and construction of HOMO for systems with general formula  $M_2H_4^q$  ( $q=0, 2^-$ ;  $M=Be, Mg$ ).

Figure 3 shows structural parameters and effective charges of atoms for heteroatomic systems with the general formula  $BeMgH_2^q$  ( $q=0, 2^\pm$ ) and  $BeMgH_4$ . HOMO of these systems has a binding character. In the case of the system with the general formula  $BeMgH_4$  there have been found extremums for three isomers: with symmetrical structure (I) and structures (II) and (III) for which the coordination of fragments  $MgH$  and  $BeH_3$  or  $BeH$  and  $MgH_3$  is typical. The measure of enthalpy of building for (I) and (II) of isomers is negative: - 8, 716 and - 5, 241 kilocalorie/gram-molecule correspondingly. The comparison of enthalpy of building has proved that the isomer (I) is 3, 475 and 10, 588 kilocalorie/gram-molecule more stable than isomers (I) and (II) correspondingly.

The mass of hydrogen for these systems has been calculated aiming to study the use of modelling hydrides as materials generating hydrogen.

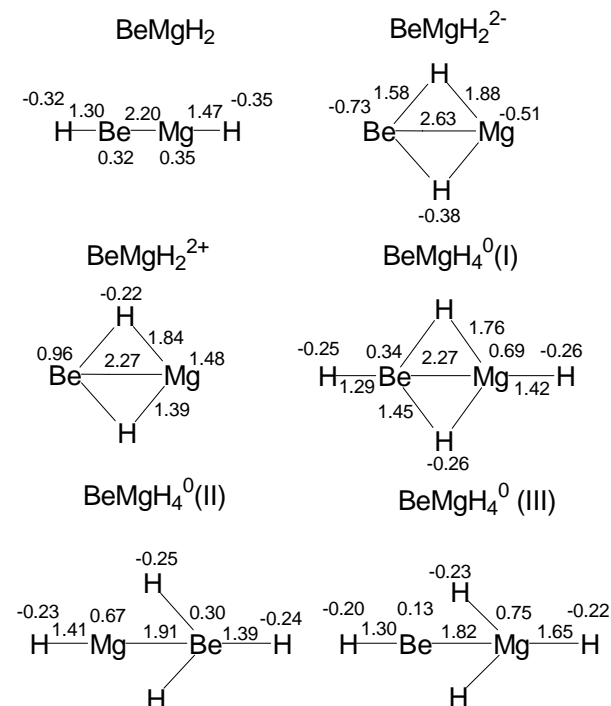


Fig. 3 Structural parameters (in Å), distribution of effective charges on atoms (a.u.) for heteroatomic systems with general formula  $BeMgH_n^q$  ( $n=2-4, q=0, 2^\pm$ ).

## References

1. Tomilin O.B., Boyarkina O.V. Relative stability of linear Zn clusters. // Journal of Structural Chemistry, Vol. 43, No. 5, pp. 721-726, 2002.
2. Boyarkina O.V., Tomilin O.B. Relative stability of linear heteroatomic Hg and Zn clusters // Journal of Inorganic Chemistry, 2003. – V. 48, №5. – P. 794-800.
3. Boyarkina O. V., Belyanin A. N. Relative stability of electronic structure of aluminium hydrides of alkaline and alkali-earth metals/ Materials X International Conference Sudak-Crimea\_Ukraine, September 22-28, 2007, P. 102-106.
4. Bulychev B.M. Molecular and ion hydrides of metals as sources of hydrogen for electric power installations. // Alternative power engineering and ecology, 2004 – V. 12, №4–P.5–10.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНО СТАБИЛЬНЫХ ГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Бояркина О. В.\***, **Караваев Д. В.**

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,  
Большевицкая 68, Саранск, Россия

Факс: (8342)244796 E-mail: boyarkinaov@mail.ru

Настоящая работа посвящена моделированию относительно стабильных гидридов щелочноземельных металлов М, содержащих структурную группировку М-М, с различным количеством атомов водорода. Под относительной стабильностью понимается выигрыш в полной энергии кластера по отношению к энергии системы изолированных атомов, который определяется существованием минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Моделирование систем проводилось в рамках теории о превалирующем влиянии на относительную стабильность систем связывающей верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). Выбор данной теории обусловлен тем, что простой критерий, взятый за основу в данной теории, позволяет осуществить направленный дизайн систем, обладающих повышенной стабильностью [1-3]. Выбранные объекты исследования могут быть использованы для решения проблем водородной энергетики [4].

Расчет систем проводился ограниченным методом Хартри-Фока в параметризации MNDO с оптимизацией всех структурных параметров. Результаты, полученные с помощью данного метода, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

На рисунке 1 представлены структурные параметры, распределение эффективных зарядов и строение ВЗМО для систем общей формулы  $M_2H_2^q$  ( $M=Be, Mg, q=0, 2\pm$ ), с различной координацией атомов водорода вокруг кластерного фрагмента М-М.

Как видно из рисунка 1, в случае концевой координации атомов водорода на ППЭ найден минимум, соответствующий только нейтральной молекуле. ВЗМО данной системы имеет связывающий характер. Значения длины связи М-М в данной системе близко к соответствующему значению в катионе  $M_2^{2+}$  (2.11Å в случае  $M=Be$ , 2.44Å при  $M=Mg$ ).

В случае реберной координации атомов водорода на ППЭ найдены минимумы, соответствующие аниону и катиону. В случае катиона  $M_2H_2^{2+}$  ВЗМО имеет  $\pi$ -характер, в

случае аниона  $M_2H_2^{2-}$  -  $\sigma$ -характер. Однако в случае катионов дополнительный вклад в стабильность системы определяет кулоновское взаимодействие атомов.

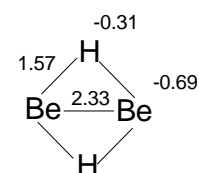
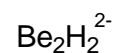
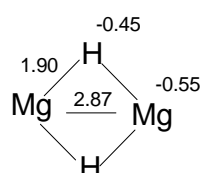
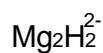
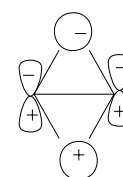
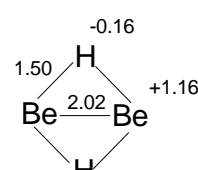
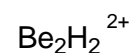
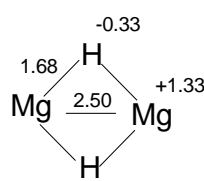
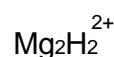
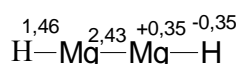
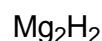
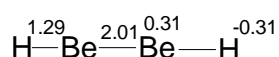


Рис. 1. Структурные параметры (в Å), распределение эффективных зарядов на атомах (ат. ед.) и строение ВЗМО для систем общей формулы  $M_2H_2^q$  ( $q=0, 2+, 2-; M=Be, Mg$ ).

Как видно из рис. 1, на атомах бериллия и магния сосредоточен значительный положительный заряд, на атомах водорода – отрицательный. Сравнение длины связи  $d(M-M)$  в рассматриваемых катионах и анионах показало, что для гидридов бериллия в случае катиона данный параметр на 0,31Å ниже, чем в анионе, а для гидридов магния – на 0,37Å.

На рис. 2 представлены геометрическая структура, эффективные заряды и строение ВЗМО для гидридов бериллия и магния, содержащих 4 атома водорода. Как видно из

рис. 2, ВЗМО данных систем имеет связывающий характер.

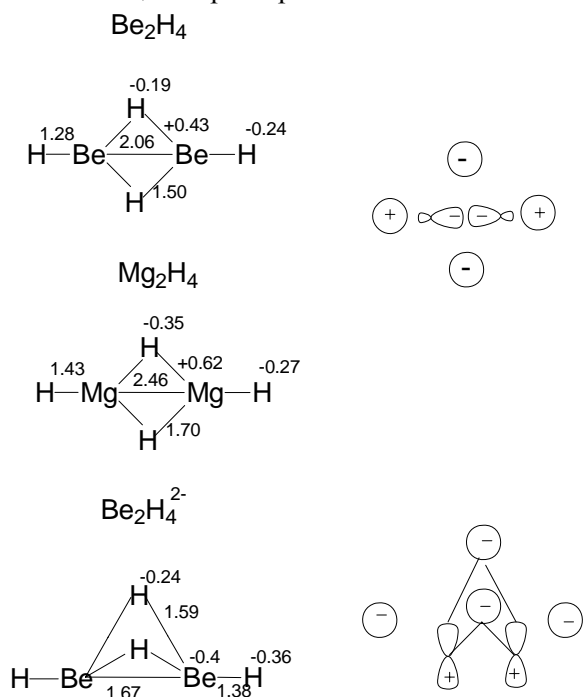


Рис. 2. Структурные параметры, (в Å), распределение эффективных зарядов на атомах (ат.ед.) и строение ВЗМО для систем общей формулы  $M_2H_4^q$  ( $q=0, 2^-$ ;  $M=Be, Mg$ ).

Представленные модели гидридов бериллия и магния могут быть использованы для моделирования более протяженных гидридов, содержащих большее количество водорода. Это представляет задачу дальнейших исследований.

С целью изучения влияния на относительную стабильность рассматриваемых систем природы атомов металлов были исследованы фрагменты ППЭ для гетероатомных кластеров, содержащих структурный фрагмент Be-Mg.

На рис. 3 представлены структурные параметры и эффективные заряды на атомах для гетероатомных систем общей формулы  $BeMgH_n^q$  ( $q=0, 2^\pm$ ) и  $BeMgH_4$ . ВЗМО данных систем имеют связывающий характер. В случае систем общей формулы  $BeMgH_4$  на ППЭ были найдены минимумы для трех изомеров: симметричной структуры (I) и структур (II) и (III), для которых характерны координация фрагментов  $MgH$  и  $BeH_3$  или  $BeH$  и  $MgH_3$ . Значения энтальпии образования для (I) и (II) изомеров отрицательные - 8,716 и - 5,241 ккал/моль соответственно. Сравнение энтальпии образования показало, что изомер (I) стабильнее изомеров (II) и (III) на 3,475 и 10,588 ккал/моль соответственно.

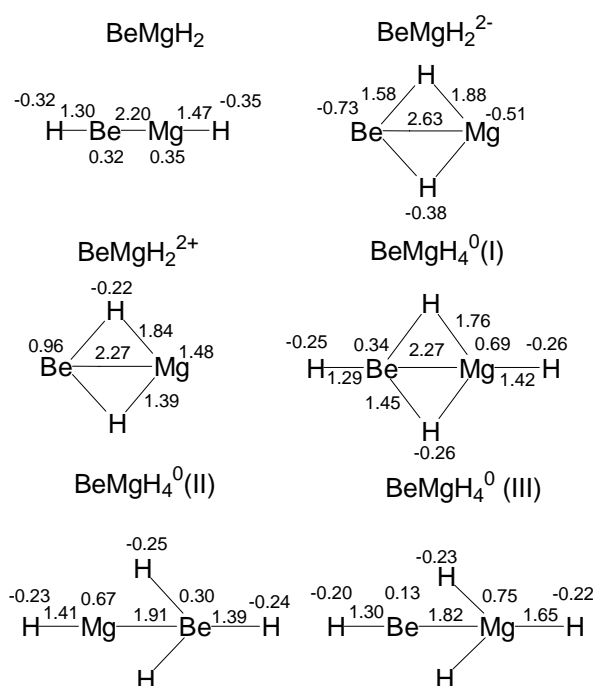


Рис. 3. Структурные параметры (в Å) и распределение эффективных зарядов на атомах (ат. ед.) для гетероатомных систем общей формулы  $BeMgH_n^q$  ( $n=2-4, q=0, 2^\pm$ ).

С целью изучения использования моделируемых гидридов в качестве водородогенерирующих материалов, было рассчитано массовое содержание водорода для данных систем. Массовое содержание в данных системах составляет 4,00-18,20% и является максимальным для системы  $Be_2H_4$ .

### Литература

- Tomilin O.B., Boyarkina O.V. Relative stability of linear Zn clusters. // Journal of Structural Chemistry, Vol. 43, No. 5, pp. 721-726, 2002.
- Бояркина О.В., Томилин О.Б. Относительная стабильность линейных гетероатомных кластеров ртути и цинка // Журн. неорг. химии, 2003. – Т. 48, №5. – С. 794-800.
- Boyarkina O. V., Belyanin A. N. Relative stability of electronic structure of aluminium hydrides of alkaline and alkali-earth metals/ Materials X International Conference Sudak-Crimea\_Ukraine, September 22-28, 2007, P. 102-106
- Булычев Б.М. Молекулярные и ионные гидриды металлов как источники водорода для энергетических установок. //Альтернативная энергетика и экология, 2004 – Т. 12, №4– С.5–10.