

Влияние атомов $3d$ -металлов на геометрию, электронную структуру и стабильность кластера $Mg_{13}H_{26}$

© М.Г. Шеляпина, М.Ю. Сирецкий

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: marinashelyapina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2010 г.)

Представлены результаты теоретического исследования наноразмерных кластеров гидрида магния, допированных $3d$ -металлами (от Sc до Zn). Проанализировано влияние атомов переходных металлов на геометрию, электронную структуру и энергетические характеристики кластеров. На основе сопоставления выполненных расчетов и имеющихся экспериментальных данных предсказано, какие переходные $3d$ -элементы могут служить наиболее эффективными катализаторами для улучшения термодинамических характеристик MgH_2 .

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (совместный российско-французский проект № 07-08-92168-НЦНИ-а), европейского контракта NessHy N 518271 (SES5) и Министерства образования и науки РФ (целевая программа „Развитие научного потенциала высшей школы“, проект № 2.1.1/2002).

1. Введение

На протяжении последних десятилетий хранение водорода в металлгидридах является объектом пристального внимания исследователей. На сегодняшний день магний (обратимая сорбция водорода до 7.6 wt.% в MgH_2) считается одним из наиболее перспективных материалов для хранения водорода. Основным препятствием для прямого использования чистого MgH_2 являются медленная кинетика сорбции/десорбции водорода, высокая окисляемость на воздухе и относительно высокая температура выхода водорода (673 K).

К настоящему времени накоплен богатый экспериментальный материал по улучшению кинетических параметров диффузии водорода в MgH_2 посредством добавления небольшого количества переходных металлов [1–6] или их оксидов [7–9], а также по понижению температуры выхода водорода, например, в бинарных гидридах Mg_7TiH_x , $Mg_{6.5}NbnH_x$ и Mg_6VH_x со структурным типом Ca_7Ge [10–14]. Однако поскольку магний не образует бинарных соединений ни с одним из перечисленных металлов, после выхода водорода соединения не существуют.

Для объяснения физических механизмов, управляющих данными процессами, и дальнейшего усовершенствования свойств MgH_2 необходимо ясное понимание природы химической связи между атомами металла и водорода, поскольку именно она определяет стабильность гидрида. Теоретические расчеты электронной структуры служат важнейшим источником информации в этой области и дают ключ к пониманию физических основ формирования металлгидридов.

Теоретическое исследование чистого гидрида магния, выполненное в ряде работ (см. [15–18]), показало, что химическая связь в MgH_2 носит ионно-ковалентный характер [15,16]. Ряд теоретических расчетов был выполнен для исследования влияния атомов переходных металлов на химическую связь и стабильность гидрида маг-

ния. В частности, на основе метода суперъядеек исследовались двойные MgH_2-TM (TM — атом переходного металла) [5,19–21] и тройные $(Mg, Fe, Ni)_2$ [22] гидриды. Также недавно были выполнены расчеты гидридов Mg_7MH_{16} , Mg_6MH_{16} , ($M = Ti, V, Nb$) [23] и Mg_6TiAlH_{16} , Mg_6TiZnH_{16} [24] со структурным типом Ca_7Ge . Было получено, что все исследуемые гидриды MgH_2-TM менее стабильны по сравнению с MgH_2 . Уменьшение стабильности по сравнению с MgH_2 объясняется ослаблением связи между атомами H и Mg, что очевидно из анализа плотности состояний и электронной плотности [20,23]. Однако связь между атомами переходного металла и водорода остается довольно сильной и возрастает при формировании вакансий магния, что является в итоге фактором, ограничивающим дальнейшее понижение температуры выхода водорода [23]. Исследования гидридов тройных соединений Mg_6TiAlH_{16} , Mg_6TiZnH_{16} показали, что замещение атома магния атомом алюминия или цинка приводит одновременно к понижению стабильности гидрида и повышению стабильности интерметаллического соединения [24].

Однако методы расчета, используемые в перечисленных выше работах, не позволяют учесть нестехиометричность экспериментально синтезируемых гидридов. Кроме того, в процессе синтеза, например, методом измельчения в шаровых мельницах или равноканальным угловым прессованием получают наноразмерные частицы или наноструктурированные MgH_2 или MgH_2-TM . Известно, что переход от макро- к наноразмеру элементов структуры сопровождается кардинальным изменением физических свойств соединений. В этой связи более адекватным методом описания свойств наночастиц или эффектов локального беспорядка является кластерный подход, в котором исследуемый кристалл (либо частица) представляется в виде кластера, содержащего от нескольких единиц до нескольких сотен атомов.

Следует отметить, что в отличие от зонного кластерный подход почти не использовался для описания

гидридов на основе магния, хотя было опубликовано большое количество работ по исследованию металлических кластеров магния Mg_n (см. работу [25] и ссылки в ней). В частности, в [25] было показано, что начиная с $n = 9$ появляются зачатки гексагональной структуры металлического магния — тригональная призма, а начиная с $n = 15$ появляется гексагональное кольцо. Исследования эволюции кластеров гидрида магния $(MgH_2)_m$, выполненные в работе [26], показали, что начиная с $m = 9$ стабильность кластера гидрида магния понижается с уменьшением его размера. В работе [27] в рамках кластерного подхода нами было исследовано влияние атомов Ti и Ni на стабильность кластеров Mg_4H_8 и $Mg_{13}H_{26}$. Было показано, что данный подход позволяет объяснить разную каталитическую активность атомов Ti и Ni.

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности и кластерной модели, предложенной в работе [27], нами выполнено исследование влияния всей серии атомов переходных $3d$ -металлов на геометрию, электронную структуру и энергетические характеристики кластеров гидрида магния.

2. Метод расчета

Использовался метод функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом V3PW91 [28,29]. Этот функционал хорошо зарекомендовал себя при расчете кластеров магния [25] и применялся при исследовании влияния атомов Ti и Ni на свойства гидрида магния [27]. Для описания электронных орбиталей был взят набор гауссовых функций в виде базиса 6-311G [30,31], широко применяемый для расчета электронной структуры кластеров, содержащих металлические атомы. Все расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 0.3 [32].

Рассматривались нейтральные кластеры $Mg_{13}H_{26}$ и $Mg_{11}M_2H_{26}$ (M — атом $3d$ -металла). В качестве начальной геометрии кластеров, показанной на рис. 1, был выбран фрагмент существующей кристаллической структуры Mg_7TiH_x со структурным типом Ca_7Ge [10].

В качестве начальных структурных параметров (параметра ГЦК-решетки и положения атомов водорода) использовались данные, полученные в ходе оптимизации геометрии с использованием зонного метода FLAPW [23]. В Mg_7TiH_{16} структурная оптимизация приводит к межатомным расстояниям $d_{Mg-Mg} = 3.432 \text{ \AA}$ и $d_{Mg-H} = 2.075, 2.142$ и 2.187 \AA ($\langle d_{Mg-H} \rangle = 2.135 \text{ \AA}$). Отметим, что при анализе межатомных расстояний в кластерах сравнивались средние расстояния. Усреднение проводилось для $d_{Mg-Mg} \leq 3.5 \text{ \AA}$, $d_{Mg-H} \leq 2.4 \text{ \AA}$, $d_{M-H} \leq 2.2 \text{ \AA}$.

Для расчета замещенных кластеров $Mg_{11}M_2H_{26}$ два атома магния заменялись атомами переходных $3d$ -металлов. Во всех рассматриваемых кластерах исходная симметрия C_i сохранялась. Далее проводилась оптимизация геометрии.

Исследуемыми параметрами являлись геометрия, полная энергия кластера, а также энтальпия формирования гидрида, приходящаяся на формульную единицу MgH_2 , вычисленная по формуле

$$\Delta E = E(Mg_{13}H_{26}) - E(Mg_{13}) - 13E(H_2) \quad (1)$$

для кластера $Mg_{13}H_{26}$ и

$$\Delta E = E(Mg_{11}M_2H_{26}) - E(Mg_{11}M_2) - 13E(H_2) \quad (2)$$

для кластеров $Mg_{11}M_2H_{26}$, где $E(Mg_{13}H_{26})$, $E(Mg_{11}M_2H_{26})$, $E(Mg_{13})$ и $E(Mg_{11}M_2)$ — полные энергии соответствующих кластеров, $E(H_2)$ — энергия молекулы H_2 .

Кроме того, оценивалась разность энергий наивысшей заселенной и наименьшей незаселенной молекулярных орбиталей E_{HL} — аналог ширины запрещенной зоны E_g в твердом теле. Этот параметр является одним из критериев стабильности кластера; его уменьшение свидетельствует о понижении стабильности всего кластера.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кластер $Mg_{13}H_{26}$. На рис. 2, *a* представлена оптимизированная геометрия кластера $Mg_{13}H_{26}$. Как видно из сравнения с рис. 1, после оптимизации металлический каркас становится сплюснутым и более компактным, что приводит к изменениям расстояний $Mg-Mg$: $\langle d_{Mg-Mg} \rangle = 3.202 \text{ \AA}$. Кроме того, происходит перераспределение атомов водорода. Среднее расстояние $Mg-H$ по сравнению с исходным кластером уменьшается ($\langle d_{Mg-H} \rangle = 1.928 \text{ \AA}$), что вполне закономерно, так как исходная геометрия соответствует случаю, когда часть атомов магния замещена атомами титана. А согласно расчетам, выполненным в работе [23], частичное

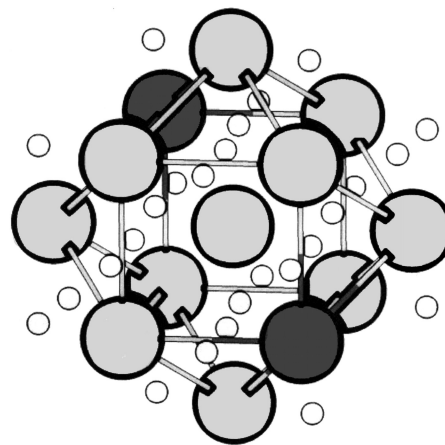


Рис. 1. Исходная геометрия кластеров $Mg_{13}H_{26}$ и $Mg_{11}M_2H_{26}$. Маленькими кружками показаны атомы водорода, большими — атомы металла. Темным выделены позиции, в которых происходит замещение атомов Mg атомами переходного металла M .

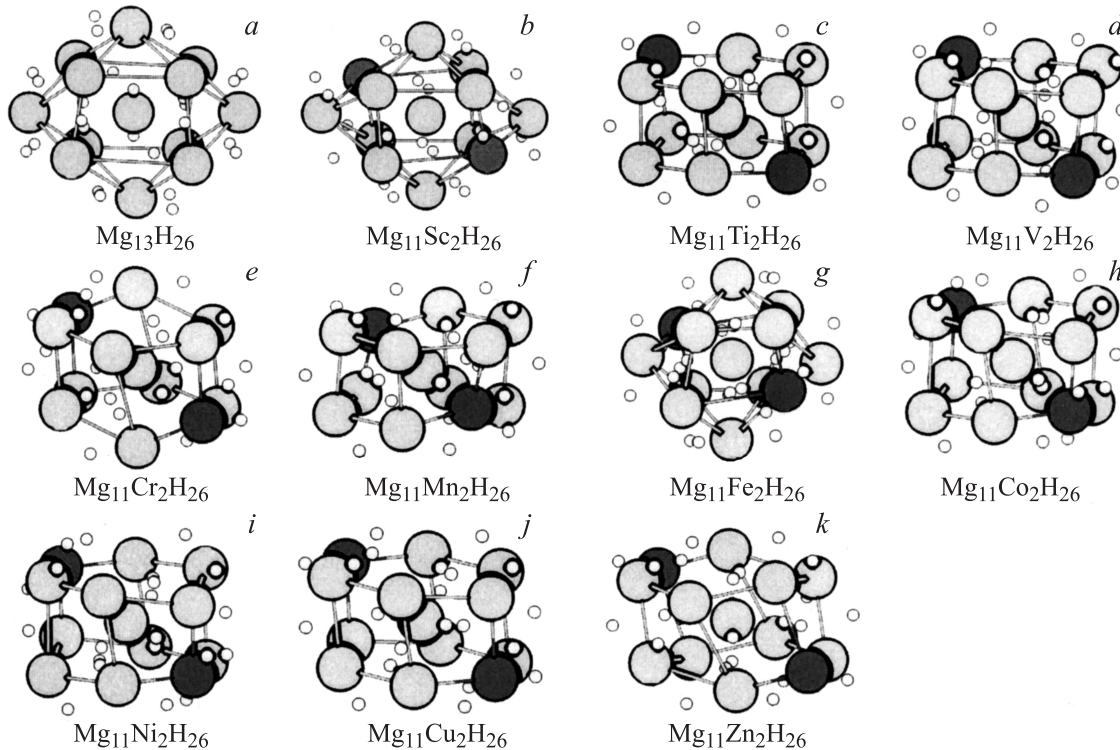


Рис. 2. Геометрия кластера $Mg_{13}H_{26}$ (a) и $Mg_{11}M_2H_{26}$ для $M = Sc, \dots, Zn$ (b–k) после структурной оптимизации. Обозначения те же, что на рис. 1.

замещение Mg атомами Ti, V или Nb, с которыми магний не образует устойчивых соединений, приводит к увеличению межатомных расстояний. Однако межатомные расстояния в кластере $Mg_{13}H_{26}$ близки к значению $d_{Mg-H} = 1.957 \text{ \AA}$, полученному в ходе оптимизации β - MgH_2 , имеющего структуру, родственную Mg_7TiH_{16} .

Анализ энергетических уровней кластера показал, что данная кластерная модель приводит к значению $E_{HL} = 4.7 \text{ eV}$, близкому к значению ширины запрещенной зоны E_g в MgH_2 (около 4 eV) [17,18,23]. Отметим, что в кластере Mg_4H_8 , содержащем 4 формульные единицы MgH_2 , значение E_{HL} составляет 6 eV [27], тогда как кластер, содержащий 13 формульных единиц MgH_2 , демонстрирует свойства, близкие к твердому телу.

Далее, при помощи формулы (1) был выполнен расчет энтальпии формирования ΔE гидрированного кластера $Mg_{13}H_{26}$. Полные энергии соответствующих кластеров приведены в таблице. Полная энергия молекулы водорода составляет -2.351568 Ry . Полученное значение энтальпии -78.7 kJ/mol H_2 очень близко к значению в MgH_2 . Так, для α - MgH_2 теоретическое значение, рассчитанное методом FLAPW, составляет -71.1 kJ/mol H_2 [19], что очень близко к экспериментальному значению -75 kJ/mol H_2 (см., например, [33]). Для β -фазы MgH_2 , существующей при высоком давлении, теоретические расчеты дают еще меньшее значение энтальпии: -54.4 kJ/mol H_2 [23]. Для кластера Mg_4H_8 величина ΔE , рассчитанная с использованием данных работы [27], составляет -42.5 kJ/mol H_2 . Таким образом,

с увеличением размера кластера наблюдается повышение его стабильности. Высокая стабильность небольших гидрированных кластеров и увеличение их стабильности с ростом размера кластера вплоть до определенного значения характерны и для комплексов Al–H [34,35]. В частности, кластер $Al_{13}H_{13}$ обладает исключительной стабильностью [35]. Однако в отличие от MgH_2 гидриды алюминия метастабильны.

3.2. Кластеры $Mg_{11}M_2H_{26}$ с $M = Sc, \dots, Zn$. Для оценки влияния атомов переходных металлов на стабильность кластера $Mg_{13}H_{26}$ были проведены аналогичные расчеты в замещенных кластерах $Mg_{11}M_2H_{26}$. Геометрия кластеров после структурной оптимизации приведена на рис. 2, b–k. Видно, что замещение двух атомов Mg атомами Sc, имеющими по одному 3d-электрону, не приводит к существенному изменению формы кластера (рис. 2, b). Однако при замещении Mg на Ti (рис. 2, c) форма кластера меняется кардинальным образом и металлический каркас имеет форму, близкую к правильной шестиугольной призме. Дальнейшее заполнение 3d-орбитали приводит к постепенному искажению призмы, включая $M = Mn$, для которого 3d-орбиталь заполнена наполовину и общее число 3d-электронов в кластере равно 10. Кластер $Mg_{11}Fe_2H_{26}$ (рис. 2, g) имеет симметрию, близкую к незамещенному кластеру $Mg_{13}H_{26}$, однако искажения более заметны по сравнению с $Mg_{11}Sc_2H_{26}$. Последующее увеличение числа 3d-электронов приводит снова к форме кластера, близкой к шестиугольной призме, и с ростом числа

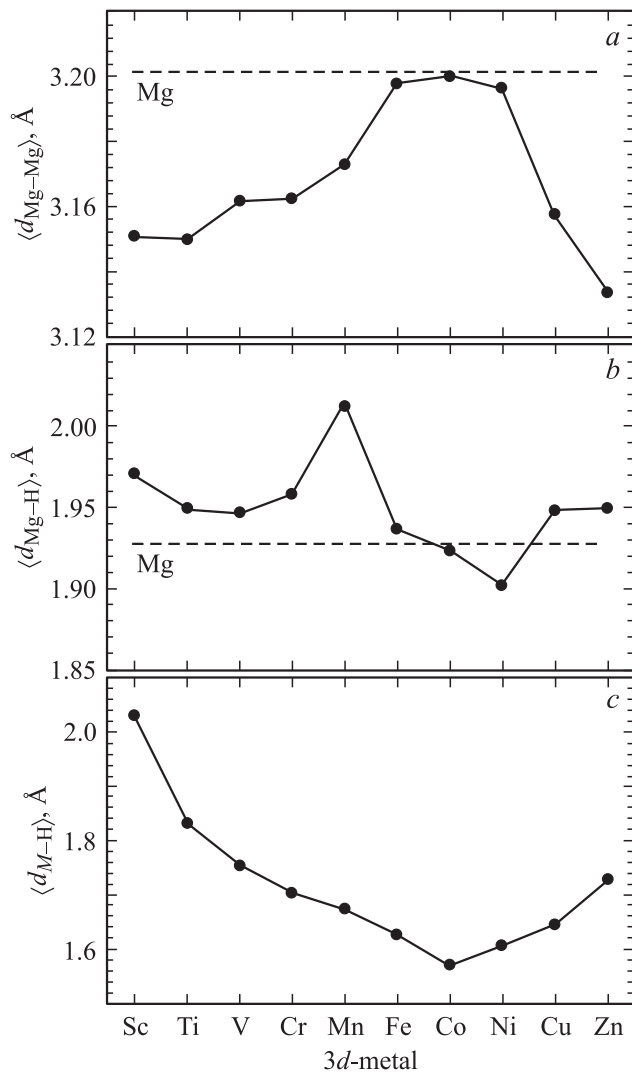


Рис. 3. Зависимость средних межатомных расстояний в кластерах $Mg_{11}M_2H_2$ от порядкового номера 3d-металла: $\langle d_{Mg-Mg} \rangle$ (a), $\langle d_{Mg-H} \rangle$ (b) и $\langle d_{M-H} \rangle$ (c). Горизонтальной штриховой линией показаны средние значения в кластере $Mg_{13}H_{26}$.

3d-электронов происходит ее последовательное искажение.

Однако такая „периодичность“ изменения формы кластера с ростом числа 3d-электронов не влечет за собой периодичности изменения межатомных расстояний. На рис. 3, a–c показаны зависимости средних межатомных расстояний от номера 3d-атома. Для удобства сравнения с незамещенным кластером штриховой линией показаны значения межатомных расстояний в $Mg_{13}H_{26}$.

Из графика, представленного на рис. 3, a, видно, что замещение Mg переходным металлом приводит к уменьшению расстояний Mg–Mg. Если для $M = Fe, Co, Ni$ эти изменения незначительны, то для $M = Sc$ и Ti длина связи Mg–Mg в среднем уменьшается на 1.6%, а для Zn — на 2.2%.

Если рассмотреть зависимость длин связей Mg–H, представленную на рис. 3, b, то видно, что для всех кла-

стеров, кроме $Mg_{11}Co_2H_{26}$ и $Mg_{11}Ni_2H_{26}$, средняя длина связи водорода с магнием увеличивается на 1–2%, а для $Mg_{11}Mn_2H_{26}$ — на 5%.

Зависимость расстояний 3d-металл–водород, показанная на рис. 3, c, сначала монотонно убывает с увеличением числа 3d-электронов вплоть до $M = Co$, а затем возрастает. Причем диапазон изменений колеблется от 2.029 Å для $Mg_{11}Sc_2H_{26}$ до 1.569 Å для $Mg_{11}Co_2H_{26}$. Это свидетельствует о том, что водород довольно сильно связан с атомами 3d-металла. Аналогичные выводы были сделаны в результате анализа данных зонных расчетов в гидридах Mg_7Mn_{16} и Mg_6Mn_{16} [23].

Анализ энергетических уровней кластеров $Mg_{11}M_2H_2$ показал, что при частичном замещении атомов магния атомами переходного металла величина E_{HL} уменьшается. Это можно сопоставить с формированием дополнительной частично заполненной 3d-зоны в центре запрещенной зоны в гидридах магния: Mg_7Mn_{16} и Mg_6Mn_{16} с $M = Ti, V, Nb$ [23], α - MgH_2 , допированном атомами 3d-металлов [19], $MgFeH_6$ [36], Mg_3MnH_7 [37].

В исследуемых нами кластерах было получено, что для 3d-атомов с четным числом электронов с ростом атомного номера величина E_{HL} возрастает от 2.5 до 5 eV, а для атомов с нечетным числом электронов почти не зависит от атомного номера и близка к 1 eV.

Как уже отмечалось выше, сужение расстояния между заполненными и незаполненными уровнями энергии свидетельствует о понижении стабильности кластера. В этой связи наименьшую стабильность должны демонстрировать кластеры, в которых магний замещен атомом 3d-металла с нечетным числом электронов: Sc, V, Mn, Co, Cu.

Далее для исследования влияния эффектов замещения на энергетические характеристики MgH_2 с использованием выражения (2) и значений полной энергии соответствующих кластеров, приведенных в таблице, была рассчитана энтальпия формирования кластеров $Mg_{11}M_2H_2$. Результаты представлены на рис. 4.

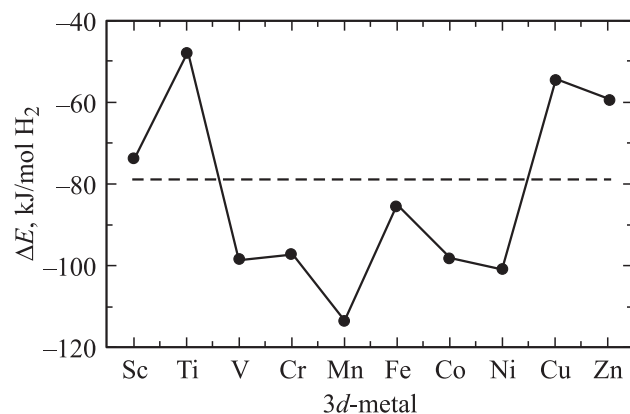


Рис. 4. Зависимость энтальпии формирования гидрида для кластеров $Mg_{11}M_2H_2$ от порядкового номера 3d-металла. Горизонтальной штриховой линией показана энтальпия, соответствующая незамещенному кластеру $Mg_{13}H_{26}$.

Полная энергия E рассчитанных кластеров

Кластер	Симметрия	E, Ry	Кластер	Симметрия	E, Ry	Кластер	Симметрия	E, Ry
Mg ₁₃ H ₂₆	C_i	-5232.649405	Mg ₁₃	T_d	-5201.3025582	Mg ₂	C_{2h}	-800.1561632
Mg ₁₁ Sc ₂ H ₂₆	C_i	-7474.969464	Mg ₁₁ Sc ₂	C_i	-7443.6707348	Sc ₂	C_{2h}	-3042.140831
Mg ₁₁ Ti ₂ H ₂₆	C_i	-7829.537724	Mg ₁₁ Ti ₂	C_i	-7798.5062870	Ti ₂	C_{2h}	-3397.032805
Mg ₁₁ V ₂ H ₂₆	C_i	-8208.051119	Mg ₁₁ V ₂	C_i	-8176.5089822	V ₂	C_{2h}	-3775.093452
Mg ₁₁ Cr ₂ H ₂₆	C_i	-8609.843879	Mg ₁₁ Cr ₂	C_i	-8578.3134398	Cr ₂	C_{2h}	-4176.704967
Mg ₁₁ Mn ₂ H ₂₆	C_i	-9035.964157	Mg ₁₁ Mn ₂	C_i	-9004.27325442	Mn ₂	C_{2h}	-4603.015054
Mg ₁₁ Fe ₂ H ₂₆	C_i	-9486.782591	Mg ₁₁ Fe ₂	C_i	-9455.3682784	Fe ₂	C_{2h}	-5053.802634
Mg ₁₁ Co ₂ H ₂₆	C_i	-9963.208326	Mg ₁₁ Co ₂	C_i	-9931.6694534	Co ₂	C_{2h}	-5530.131020
Mg ₁₁ Ni ₂ H ₂₆	C_i	-10465.48318	Mg ₁₁ Ni ₂	C_i	-10433.9173068	Ni ₂	C_{2h}	-6032.437461
Mg ₁₁ Cu ₂ H ₂₆	C_i	-10993.978813	Mg ₁₁ Cu ₂	C_i	-10962.8823224	Cu ₂	C_{2h}	-6561.451820
Mg ₁₁ Zn ₂ H ₂₆	C_i	-11549.414984	Mg ₁₁ Zn ₂	C_i	-11518.2716058	Zn ₂	C_{2h}	-7117.024769

Из приведенной на рис. 4 зависимости видно, что влияние атомов переходных металлов весьма различно. Меньшей энтальпией по сравнению с незамещенным кластером Mg₁₃H₂₆ обладают кластеры, где замещающий магний 3d-атом имеет почти свободную (Sc, Ti) либо почти (или полностью) заполненную (Cu, Zn) d -оболочку. Интересно отметить, что зонные расчеты, выполненные как с построением суперъячеек [5,19–22], так и тем же способом, что для синтезированных гидридов Mg₇MH₁₆ и Mg₆MH₂₆ [23], не дают такой сильной зависимости от типа 3d-металла. Это вполне объясняется тем, что координация атомов в зонных расчетах существенно не меняется при замене Mg на тот или иной атом переходного металла. Согласно же кластерным расчетам, локальная геометрия и, как следствие, энтальпия формирования чрезвычайно чувствительны к типу 3d-металла.

Однако в нашей модели мы ограничились рассмотрением кластеров симметрии C_i с одним из возможных взаимных расположений двух атомов 3d-металла. Не исключено, что полученные характеристики весьма чувствительны к взаимной координации атомов переходных металлов. В настоящее время нами ведутся расчеты кластеров с учетом полной релаксации системы.

4. Заключение

В ходе расчетов кластеров Mg₁₃H₂₆ и Mg₁₁M₂H₂₆ (где M — 3d-металл), выполненных в рамках метода функционала плотности, были получены следующие результаты.

1) Для кластера Mg₁₃H₂₆ исследуемые характеристики (межатомные расстояния, расстояние между наивысшей заполненной и наинизшей свободной молекулярной орбиталью E_{HL} , энтальпия формирования гидрида) близки к значениям в MgH₂.

2) При частичном замещении атомов магния атомами переходных металлов происходит искажение формы кластера (менее выражено для $M = Sc$ и Fe), сокращаются расстояния Mg–Mg, тогда как расстояния Mg–H возрастают (за исключением $M = Co$ и Ni); анализ длин

связи M –H показывает, что водород сильно связан с атомами 3d-металла.

3) Исходя из комплексного анализа полученных результатов можно заключить, что наиболее перспективным с точки зрения усовершенствования материалов для хранения водорода является использование в качестве добавок к MgH₂ таких переходных металлов, как Sc, Ti, Cu и Zn.

Список литературы

- [1] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz. *J. Alloys Comp.* **292**, 247 (1999).
- [2] X. Shang, M. Bououdina, Z.X. Guo. *J. Alloys Comp.* **349**, 217 (2003).
- [3] S. Rivoirard, P. de Rango, D. Fruchart, J. Charbonnier, D. Vempaire. *J. Alloys Comp.* **356–357**, 622 (2003).
- [4] J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia, L. Pontonnier, S. Rivoirard, N. Skryabina, P. Vulliet. *J. Alloys Comp.* **383**, 205 (2004).
- [5] X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo. *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 73 (2004).
- [6] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen. *J. Alloys Comp.* **288**, 217 (1999).
- [7] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann. *J. Alloys Comp.* **315**, 237 (2001).
- [8] K.-F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 2400 (2007).
- [9] M.Y. Song, J.-L. Bobet, B. Darriet. *J. Alloys Comp.* **340**, 256 (2002).
- [10] D. Kyoï, T. Sato, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **372**, 213 (2004).
- [11] E. Rönnebro, D. Kyoï, A. Kitano, Y. Kitano, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **404–406**, 68 (2005).
- [12] T. Sato, D. Kyoï, E. Rönnebro, N. Kitamura, T. Sakai, D. Noréus. *J. Alloys Comp.* **417**, 230 (2006).
- [13] D. Kyoï, T. Sato, E. Rönnebro, Y. Tsuji, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **375**, 253 (2004).
- [14] D. Kyoï, N. Kitamura, H. Tanaka, A. Ueda, S. Tanase, T. Sakai. *J. Alloys Comp.* **428**, 268 (2007).
- [15] C.M. Stander, R.A. Pacey. *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 829 (1978).

- [16] T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2008 (2002).
- [17] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175 506 (2002).
- [18] P. Vajeeston, P. Ravindran, B.C. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S. Furuseth, M. Hanfland. *Phys. Rev. B* **73**, 224 102 (2006).
- [19] Y. Song, Z.X. Guo, R. Yang. *Phys. Rev. B* **69**, 094 205 (2004).
- [20] Y. Song, Z.X. Guo, R. Yang. *Mater. Sci. Eng. A* **365**, 73 (2004).
- [21] N. Novaković, J. Grbović Novaković, L. Matović, M. Manasijević, I. Radisavljević, B. Paskaš Mamula, N. Ivanović. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 598 (2010).
- [22] Y. Song, W.C. Zhang, R. Yang. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 1389 (2009).
- [23] M.G. Shelyapina, D. Fruchart, P. Wolfers. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 2025 (2010).
- [24] М.Г. Шеляпина, D. Fruchart, S. Miraglia, G. Girard. *ФТТ. В печати.*
- [25] A. Lyalin, I.A. Solovyov, A.V. Solovyov, W. Greiner. *Phys. Rev. A* **67**, 063 203 (2003).
- [26] R.W.P. Wagemans, J.H. van Lenthe, P.E. de Jongh, A.J. van Dillen, K.P. de Jong. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16 675 (2005).
- [27] M.Yu. Siretskiy, M.G. Shelyapina, D. Fruchart, S. Miraglia, N.E. Skryabina. *J. Alloys Comp.* **480**, 114 (2009).
- [28] J.P. Perdew. In: *Electronic structure of solids* / Eds P. Ziesche, H. Eshrig. Akademie Verlag, Berlin (1991). P. 11.
- [29] K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang. In: *Electronic density functional theory: recent progress and new directions* / Eds J.F. Dobson, G. Vignale, M.P. Das. Plenum, N.Y. (1998).
- [30] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [31] J.B. Foresman, A. Frisch. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (1996).
- [32] Gaussian 03. Revision C.02 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- [33] *Handbook of chemistry and physics. Section D* / Ed. R.C. Weast. CRC Press, N.Y. (1974).
- [34] H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. A* **67**, 063 205 (2003).
- [35] J. Jung, Y.-K. Hana. *J. Chem. Phys.* **125**, 064 306 (2006).
- [36] S.V. Halilov, D.J. Singh, M. Gupta, R. Gupta. *Phys. Rev. B* **70**, 195 117 (2004).
- [37] M. Gupta, D.J. Singh, R. Gupta. *Phys. Rev. B* **71**, 092 107 (2005).