

# ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

## 1. Аннотация

Взаимодействие ряда катионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) с электронной  $\pi$ -системой неорганических бензолов, а именно боразинном (**1**), бороксином (**2**) и бороксазином (**3**) изучено с помощью расчетов методом MP2 с использованием базисного набора aug-cc-pVTZ. Вклады различных энергетических членов в полную энергию взаимодействия ( $E_{\text{int}}$ ) были оценены с помощью адаптированной по симметрии теории возмущений второго порядка (SAPT2), которая демонстрирует важность как индукционной, так и электростатической составляющих для притягивающих взаимодействий в комплексах. Эти результаты были дополнительно подтверждены независимой градиентной моделью (IGM) и расчетами сродства к ионам металлов. Как было показано, полученные значения  $E_{\text{int}}$  для **1** (-36,92, -18,20 и -136,33 ккал/моль для  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , соответственно) почти равны  $E_{\text{int}}$  для бензола (-39,19, -20,95 и -120,36 ккал / моль для  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , соответственно). Для случая адсорбции в плоскости на **3**,  $E_{\text{int}}$  для  $\text{Li}^+$  (-39,81 ккал/моль) и  $\text{Na}^+$  (-25,43 ккал/моль) являются максимальными среди исследованных, и они даже больше по сравнению с  $E_{\text{int}}$  для бензол. Таким образом, молекула бороксазина как функциональная часть нанокластеров является интересным кандидатом на плоскостное «декорирование» катионами.

## 2. Тема работы

Нековалентные взаимодействия между неорганическими бензолами и катионами щелочных и щелочно-земельных металлов.

## 3. Состав коллектива

1. Петрушенко Игорь Константинович, к.х.н., ведущий научный сотрудник, Иркутский национальный исследовательский технический университет, руководитель.
2. Шипицин Николай Викторович, инженер-исследователь, Иркутский национальный исследовательский технический университет, исполнитель.

## 4. Информация о гранте

Внутренний грант ИрННТУ 03-ФПК-19. Моделирование строения и свойств гетероструктур нитрид бора - графен для эффективной адсорбции водорода. Руководитель – Петрушенко И.К.

## 5. Научное содержание работы

### а. Постановка задачи

Цель работы состоит в создании теоретических и методологических основ численного анализа адсорбции водорода на гибридных структурах B-N-C с несколькими типами адсорбционных центров, позволяющих описывать и прогнозировать взаимодействия адсорбата и адсорбента.

## **в. Современное состояние проблемы и краткое описание проекта.**

Последнее десятилетие отмечено практически повсеместным внедрением расчетных методов в область функциональных материалов. В немалой степени это связано с существенным увеличением скорости работы компьютеров и одновременным повышением точности проводимого молекулярного моделирования. Данный проект направлен на определение оптимальных параметров и прогнозирование новых вариантов гетероструктур на основе графена и гексагонального нитрида бора – перспективных сред для хранения водорода по результатам квантово-химических расчетов. В настоящее время существует все возрастающая потребность в создании эффективных систем хранения водорода, которые позволяют осуществлять процессы его накопления и высвобождения при менее жестких условиях по сравнению с существующими. В качестве исследуемых моделей адсорбентов водорода рассматриваются варианты графеноподобных гетероструктур нитрид бора - углерод (graphene-like boron nitride/carbon heterostructures, GBNCH или B-N-C). Будут исследоваться модели, в которых в углеродный скелет графена вводятся бор-нитридные добавки, так и наоборот. Такие чередования участков приводят к возникновению полярных связей в межграничных областях, что способствует возникновению дополнительных электростатических компонент ван-дер-ваальсовых сил. В конечном итоге это приводит к увеличению энергии адсорбции водорода на гетероструктурах. В этой части большой исследовательской области, направленной на компьютерный дизайн новых сред для хранения водорода, квантово-химическое моделирование содействует экспериментальным исследованиям как методика, свободная от проблем, связанных с манипулированием нанообъектами и повторяемостью результатов. Соответствие квантово-химического моделирования экспериментальным исследованиям открывает дополнительные возможности для конструирования материалов с заданными свойствами. В данный момент в мире активно развивается формализм численного моделирования структур функциональных материалов (Quantitative structure-activity relationship modeling (QSAR)), в рамках которого широко используются методы машинного обучения. По имеющимся в открытом доступе базам данных физико-химических свойств функциональных материалов в совокупности с результатами численных и экспериментальных работ появляется возможность построения полуэмпирических численных моделей для анализируемых структур. Данные модели, помимо прояснения физико-химической природы существующих структур, используются для предсказания существования новых структур с заданными или желаемыми характеристиками. Расчеты структуры и адсорбционных свойств для вариантов перечисленных GBNCH систем, выполненные в рамках единообразной методики на основе квантовой теории и QSAR моделирования, позволят определить пути рационального дизайна гетероструктур с заданными свойствами. В данном проекте инструментами моделирования предполагаются методы в рамках теории функционала плотности DFT со схемами коррекции для учета дисперсионных поправок. Результаты расчетов адсорбционных комплексов будут также сравниваться с *ab initio* методами квантовой химии. Кроме того, в ряде случаев, например, небольших модельных систем, планируется проводить расчеты энергий адсорбции из первых принципов методом CCSD(T). При выполнении проекта теоретические подходы будут протестированы с использованием репрезентативных тестовых систем (прежде всего графена), для которых существует большое количество надежных экспериментальных и расчетных данных по газофазным энергиям адсорбции. По полученным данным с помощью

QSAR моделирования будут определены структуры с оптимальным соотношением графен – бор-нитрид, соответствующие максимальному значению сил ван-дер-ваальсового взаимодействия с водородом. Затем посредством обратного квантово-химического моделирования полученные модели будут уточнены.

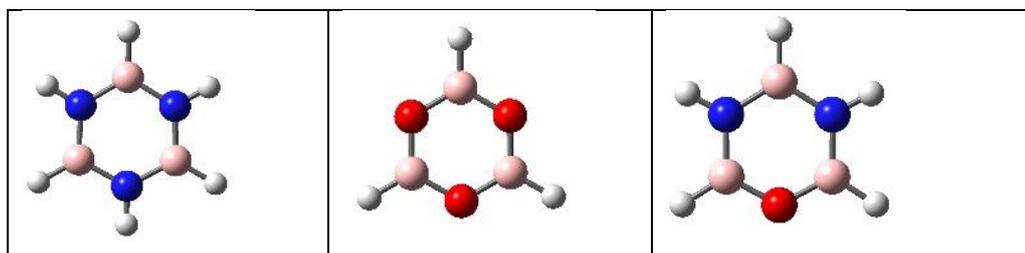
Основное внимание в данном проекте будет уделено анализу вкладов сил, отличных от дисперсионных, в ван-дер-ваальсовы взаимодействия с целью детального объяснения преимуществ адсорбции водорода гетероструктурами над «чистыми» графеном и гексагональным нитридом бора. Кроме того, планируется провести расчеты ряда гетероструктур разного стехиометрического состава, а также гетероструктур, с различными функциональными группами, с целью поиска наиболее эффективных систем для адсорбции водорода. К сожалению, получение экспериментальных данных по этим вопросам в настоящее время достаточно затруднительно. Это связано прежде всего с трудностями контроля на атомарном уровне границ графена с модифицированными областями. Размер, форма, а также общая площадь межграничных областей определяют конкретные адсорбционные свойства самих гетероструктур. В связи с этим, в данном Проекте мы будем использовать современные подходы квантовой химии для молекулярного дизайна, анализа на молекулярном уровне и моделирования адсорбционных свойств новых гетероструктур. Мы полагаем, что результаты проведенных теоретических исследований внесут существенный вклад в детальное понимание влияния состава адсорбента на адсорбцию водорода на гетероструктурах, а также развитие новых материалов для его хранения и транспортировки.

## 6. Полученные результаты

### Модели и методы

Равновесные геометрии всех изученных комплексов получены с использованием уровня теории MP2/aug-cc-pVTZ. Анализ разложения энергии был выполнен на уровне SAPT2/aug-cc-pVTZ. Как было показано ранее, такой метод обеспечивает точные прогнозы составляющих энергии. Кроме того, он свободен от ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE). Расчеты *ab initio* MP2 были выполнены с использованием программы Orca 4.0.1, тогда как вычисления SAPT2 были выполнены с использованием программы PSI4 [24]. Более отрицательные значения  $E_{int}$  для данного комплекса обозначают более сильное взаимодействие. Средство к иону металла (MIA) - отрицательная величина энтальпии для процесса комплексообразования  $M^+@1-3$  при 298 К. Используя такое определение, более крупное MIA обозначает более сильное взаимодействие.

### Результаты



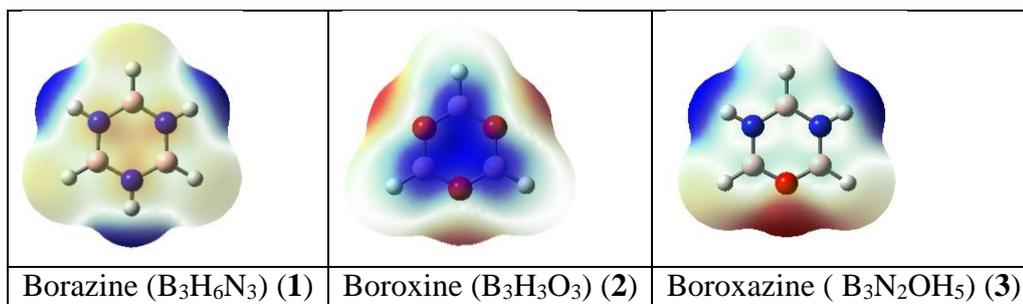


Рисунок 1. боразином (1), бороксином (2) и бороксазином (3) (вверху), и их карты электростатического потенциала (EPMs) (внизу). Атомный цветовой код: белый – H, розовый – B, синий – N, красный – O. EPM цветовой код: красный – накопление электронной плотности electron, синий – истощение электронной плотности.

На Рис. 1 приведены структурные формулы и карты электростатического потенциала исследуемых молекул **1-3**. В Таблице 1 приведены значения энергии взаимодействия

Таблица 1. Компоненты энергии взаимодействия ( $E_{int}$ ) а также средства к ионам металлов (MIA) для всех исследуемых комплексов, вычисленных на уровне SAPT2/aug-cc-pVTZ. Все значения в ккал/моль. Относительные вклады в энергию притяжения (%) даны в скобках.

Cations	$E_{int}$	$E_{el}$	$E_{ex}$	$E_{ind}$	$E_{disp}$	MIA
<b>1, out-of-plane adsorption</b>						
Li <sup>+</sup>	-36.92	-16.97 (34)	13.51	-32.45 (64)	-1.01 (2)	33.85
Na <sup>+</sup>	-18.20	-19.36 (47)	23.12	-20.45 (49)	-1.51 (4)	24.93
Mg <sup>2+</sup>	-136.33	-56.05 (32)	37.59	-116.29 (67)	-1.54 (1)	120.53
<b>2, out-of-plane adsorption</b>						
Li <sup>+</sup>	-9.15	7.33	5.45	-21.44 (98)	-0.49 (2)	5.29
Na <sup>+</sup>	-0.70	6.99	6.69	-13.71 (95)	-0.67 (5)	0.73
Mg <sup>2+</sup>	-91.44	-22.09 (18)	28.52	-96.62 (81)	-1.24 (1)	60.10
<b>2, in-plane adsorption</b>						
Li <sup>+</sup>	-30.02	-23.86 (55)	13.73	-19.32 (44)	-0.58 (1)	28.36
Na <sup>+</sup>	-16.88	-20.99 (62)	16.76	-11.95 (36)	-0.70 (2)	20.79
Mg <sup>2+</sup>	-100.83	-49.76 (38)	29.46	-79.62 (61)	-0.91 (1)	90.18
<b>3, out-of-plane adsorption</b>						
Li <sup>+</sup>	-27.81	-8.78 (23)	10.70	-28.90 (75)	-0.84 (2)	23.86
Na <sup>+</sup>	-12.15	-10.13(34)	17.84	-18.60 (62)	-1.25(4)	16.62
Mg <sup>2+</sup>	-122.53	-45.64(29)	34.54	-109.99 (70)	-1.44 (1)	101.53
<b>3, in-plane adsorption</b>						
Li <sup>+</sup>	-39.81	-33.71(60)	16.19	-21.63 (39)	-0.66 (1)	38.28
Na <sup>+</sup>	-25.43	-30.15 (68)	18.74	-13.25 (30)	-0.76 (2)	29.29
Mg <sup>2+</sup>	-120.83	-65.92 (43)	33.35	-87.26 (56)	-0.99 (1)	112.96

Большие и близкие значения  $E_{el}$  для комплексов Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> и существенно большие значения  $E_{el}$  для комплексов Mg<sup>2+</sup>, в принципе, коррелируют с картой электростатического потенциала (EPM) для **1** (Рис. 1). Его центральное кольцо заряжено отрицательно

(окрашено в бледно-красный цвет), и можно ожидать достаточного электростатического взаимодействия из-за кулоновских сил, как это было предложено Догерти [31]. Однако значения  $E_{ind}$  комплексов  $Li^+$  и  $Na^+@1$  больше, чем соответствующие электростатические. То же самое верно и для комплекса  $Mg^{2+}@1$ , и в этом отношении он напоминает комплекс  $Li^+@1$ , поскольку относительные вклады в энергию притяжения в этих двух случаях почти равны. Член  $E_{ind}$  составляет почти половину энергии притяжения для комплекса  $Na^+@1$  и почти две трети энергии притяжения для комплексов  $Li^+$  и  $Mg^{2+}$ . Это свидетельствует о более низкой способности  $Na^+$  поляризовать молекулы вблизи катионов по сравнению с  $Li^+$ . Меньший размер катиона  $Li$  обеспечивает гораздо лучшее соотношение заряда к размеру, чем у  $Na^+$ , и мы можем отметить большее абсолютное значение  $E_{ind}$  для  $Li^+$ . С другой стороны,  $Mg^{2+}$  демонстрирует гораздо более выраженное значение  $E_{ind}$  из-за его дикатионной природы (Таблица 1).

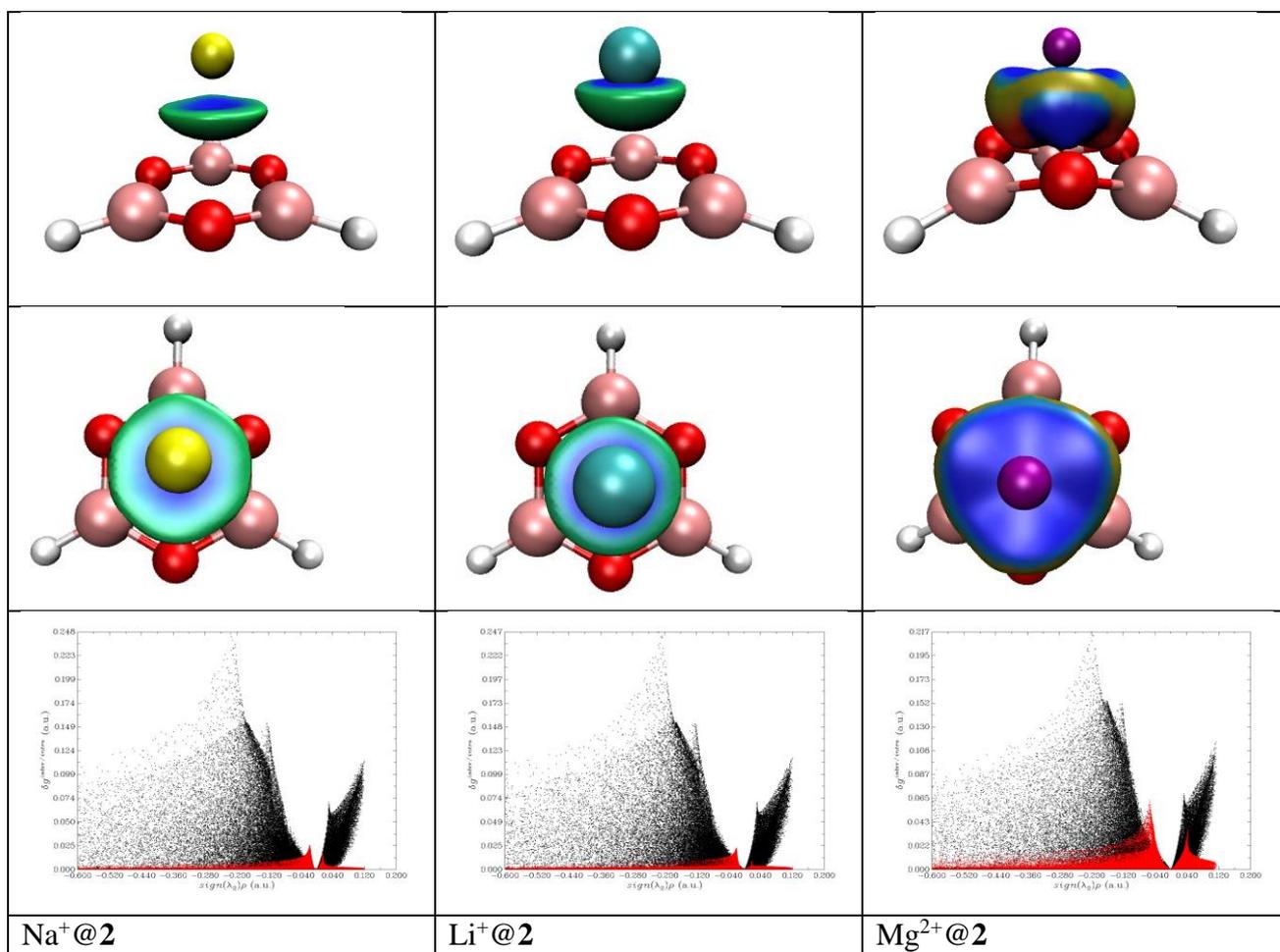


Рис. 2. Вид сбоку (сверху) и вид сверху (посередине) изоповерхностей IGM (isovalue = 0.01) для исследуемых  $M^+@2$  ( $M^+ = Li^+, Na^+, Mg^{2+}$ ) комплексов. Синим показано сильное притяжение, зеленым – слабые силы ван-дер Ваальса, красным – отталкивающие взаимодействия. IGM График (внизу) обозначает внутримолекулярные (черный) и межмолекулярные (красный) взаимодействия.

Дополнительные доказательства нашей интерпретации могут быть получены с помощью независимого анализа градиентной модели (IGM), который дает трехмерную картину

нековалентных взаимодействий, а также график рассеяния, описывающий силу взаимодействий (Рис. 2). Цвета изоповерхностей, изображенных на Рис. 2, отражают тип нековалентного взаимодействия между исследуемыми катионами и **2**. Поля синего цвета увеличиваются при переходе от  $\text{Na}^+$  к  $\text{Li}^+$  и заметно возрастают при переходе к  $\text{Mg}^{2+}$ . Это подтверждает наши данные в таблице 1, которые показывают значительно большие  $E_{\text{int}}$  для комплекса  $\text{Mg}^{2+}@2$ . Зоны зеленого цвета показывают большой вклад члена  $E_{\text{disp}}$  в случае комплекса  $\text{Na}^+@2$ . Графики рассеяния  $\delta g_{\text{intra}} / \delta g_{\text{inter}}$  от  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  показаны на Рисунке 3 (внизу), где  $\lambda_2$  - второе собственное значение матрицы Гессе,  $\rho$  - плотность электронов, а  $\delta g_{\text{intra}}$ ,  $\delta g_{\text{inter}}$  - дескрипторы, которые описывают взаимодействия внутри каждого фрагмента или между фрагментами соответственно. Красная часть этих графиков показывает очень высокую величину энергии взаимодействия между **2** и  $\text{Mg}^{2+}$  и умеренную для катионов  $\text{Na}$  и  $\text{Li}$ .

За более подробной информацией мы отсылаем читателя к статье по этой тематике (ссылка внизу).

## **Заключение**

В данной работе, мы теоретически изучили  $\pi$ -взаимодействия катионов в пятнадцати молекулярных комплексах, состоящих из неорганических бензолов, **1**, **2**, **3**, и трех катионов:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Мы установили высокие значения  $E_{\text{int}}$  для внеплоскостной адсорбции  $\text{M}^+$  на **1**, которые сравнимы с  $E_{\text{int}}$  для бензола. В этом случае вклады  $E_{\text{ind}}$  для катионов  $\text{Li}$  и  $\text{Mg}$  дают почти две трети  $E_{\text{int}}$ , тогда как  $\text{Na}^+@1$  демонстрирует почти равные вклады  $E_{\text{ind}}$  и  $E_{\text{el}}$ . Молекула **3** демонстрирует не только высокие значения энергии  $E_{\text{int}}$ , но и сильную адсорбцию  $\text{Li}^+$  в плоскостном положении. Методы SAPT2 и IGM раскрывают, что данный тип адсорбции в основном определяется электростатическим взаимодействием. Тем не менее, индукционную компоненту также необходимо учитывать. Высокая адсорбция легких катионов на в положение «на атом кислорода» делает молекулу бороксазина интересным кандидатом для использования в качестве носителя водорода.

## **7. Эффект от использования кластера в достижении целей работы**

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ является значимой частью работы, поскольку позволяет получать ценные расчетные данные. Во-вторых, оно дает возможность осуществления направленного проведения синтеза необходимых материалов и прогнозирования ожидаемых результатов их использования. Использование многопроцессорных суперкомпьютеров с этой точки зрения является обязательным условием, поскольку позволяет проводить вычисления с высокой скоростью.

## **8. Перечень публикаций, содержащих результаты работы**

I.K.Petrushenko, N.V.Shipitsin, K.B.Petrushenko, Cation- $\pi$  interactions of inorganic benzenes with Li, Na, and Mg cations: Theoretical insights, *Inorganic Chemistry Communications*, Vol 118, 2020, 108043.

DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108043