

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Физическая адсорбция трех двухатомных молекул (H_2 , CO и NF) на графене и недавно синтезированном N-легированном пористом графене (4N-графен) была исследована с использованием ряда теоретических методов, чтобы выявить особенности их нековалентных взаимодействий. Адсорбция молекул водорода показывает примерно удвоенное значения энергии взаимодействия (E_{int}) для 4N-графена по сравнению с исходным. В то же время молекула CO также показывает значительное увеличение значений E_{int} для физической сорбции на 4N-графене. Самое значительное преимущество может наблюдаться для молекулы NF . Мы связываем почти десятикратное усиление с появлением тетрафуркационной связи. Расчеты неэмпирической молекулярной динамики показывают, что при $T = 77$ К молекулы CO и NF остаются в позиции, близкой к поре, в течение всего процесса моделирования. Это подтверждает возможность использования 4N-графен как кандидат для хранения газа. Настоящая работа, которая рассматривает перспективную модельную систему, может предложить простой способ описания сложных событий, которые происходят в допированных областях пор графеновых адсорбентов.

2. Тема работы

Нековалентные взаимодействия между двухатомными молекулами и углеродными адсорбентами.

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.
3. Петрушенко Константин Борисович, к.х.н., старший научный сотрудник, Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, исполнитель.

4. Информация о гранте

Внутренний грант ИрНИТУ 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

В данной работе мы использовали следующие модели адсорбентов: модель графена (лист 4×4 , состоящий из атомов 48 C и заканчивается атомами H) и модель 4N-графена (графеновая модель, в которой два атома углерода были удалены, а атомы C замещены атомами N в поре). Геометрия всех структур, исследованных в данной работе, была оптимизирована, используя функционал плотности BLYP в сочетании с базисным набором def2-SVP. Оптимизация геометрии сопровождалась численным частотным анализом, выполняемом на том же уровне теории. Недавно было продемонстрировано, что метод BLYP обеспечивает надежные и точные результаты для нековалентных комплексов. Чтобы правильно описать дисперсионные взаимодействия, использовалась поправка на дисперсию Grimme (D3). Для каждого комплекса полная энергия взаимодействия (E_{int}) рассчитывалась с использованием адаптированной по симметрии теории возмущений нулевого порядка (SAPT0) с

jun-cc-pVDZ базисным набором. Расчеты SAPT0 проводились с использованием кода PSI4 [36], тогда как оптимизация геометрии была сделана с помощью Orca 4.1.0 [37]. Следует

отметить, что более отрицательное значение E_{int} для данного комплекс обозначает более сильные взаимодействия. Исходные структуры для ab initio моделирование молекулярной динамики (AIMD) были оптимизированы с использованием метода BLYP / def2-SVP. Во всех таких симуляциях использовался временной шаг 1,0 фс, ансамбль NVT с использованием термостата Берендсена и Верле алгоритма интегрирования уравнения движения. Период времени 1.0 пс использовался для полного цикла вычислений AIMD.

Результаты

В результате проведенной работы, мы провели сравнительное теоретическое исследование, для того, чтобы исследовать особенности физической адсорбции трех двухатомных молекул (H_2 , CO и HF) на графене и пористом графене, допированном азотом (4N-графен). Благодаря расчетам теории функционала плотности (DFT) независимой градиентной модели (IGM) и теории возмущений (SAPT0) мы сделаем следующие выводы:

- 1) Установлено, что адсорбция всех изученных молекул на 4N-графене демонстрирует значительное улучшение в E_{int} : 126% для H_2 , 61% для CO и более 10 раз для HF.
- 2) Расчеты SAPT0 показали, что молекулярная адсорбция на графене в основном определяется дисперсионными взаимодействиями (73, 68, 42% для H_2 , CO и HF соответственно), тогда как индукционные и электростатические силы становятся более значительными в случае 4N-графена (35, 33, 64% для H_2 , CO и HF соответственно для случая E_{el} ; 16, 14, 17% для H_2 , CO и HF соответственно для случая E_{ind}). Методы IGM и QTAIM помогают выявить особенности адсорбция HF в порах 4N-графена и подтверждение результаты расчетов SAPT0.
- 3) В то же время, моделирование ab initio молекулярной динамики ясно показали, что молекула водорода удаляется от любого адсорбента при обоих исследуемых T (77 или 300 K). Несмотря на то, что молекулы CO и HF также демонстрируют значительное удаление от начальной позиции адсорбции на графене их адсорбционные позиции на 4N-графене сохраняются почти нетронутыми (при T = 77 K). Кроме того, молекула HF сохраняет исходное положение даже при T = 300 K.

Настоящая работа показывает, что в некоторых случаях адсорбционная способность чистых графеновых адсорбентов может быть значительно улучшена за счет включения пор в их структуру и дальнейшее легирование гетероатомами. Мы полагаем, что некоторые из приведенных здесь соображений будут использованы для создания новых адсорбирующих материалов.

7. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудование 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, K.B.Petrushenko, Adsorption of diatomic molecules on nitrogenated holey graphene: Theoretical insights, *Surfaces and Interfaces* 27 (2021) 101446. DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101446. Квартиль: Q1. IF: 4.837.