

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Фениновые нанотрубки, как чистые (PNT), так и N-легированные (NPNT), представляют собой уникальный новый класс нанотрубок с точной атомной структурой и регулярно расположенными порами на боковых стенках. В данной работе мы теоретически изучаем прохождение катионов щелочных металлов ($M^+ = Li^+, Na^+, K^+$) через поры PNT (P-поры) и NPNT (N-поры). Тщательный теоретический анализ механизма взаимодействия между M^+ и обоими типами пор была проведена с помощью адаптированной к симметрии теории возмущений. Полученные энергетические барьеры (E_b) для движения M^+ через поры составили 5,7, 23,2, 61,2 ккал/моль (P-пора) и 12,1, 28,4, 71,1 ккал/моль (N-пора) для Li^+ , Na^+ и K^+ соответственно. Установлено, что малые значения E_b для Li^+ обусловлены очень умеренной величиной обменной энергии (E_{ex}). В то же время обменные взаимодействия влияют на более крупные катионы Na^+ и K^+ намного сильнее. Величины энергии дисперсии (E_{disp}) не пренебрежимо малы только в одном случае K^+ . Индукционная и электростатическая энергии являются основными частями притягивающих взаимодействий. Прохождение M^+ через пору N сопровождается большими значениями E_b за счет отрицательно заряженных областей у атомов N пор. Мы полагаем, что результаты, представленные в этой теоретической работе, проливают некоторый свет на природу взаимодействий между катионами щелочных металлов и порами боковых стенок новых типов нанотрубок, и они также могут принести пользу разработке новых применений таких трубок.

2. Тема работы

Нековалентные взаимодействия между 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 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 В-N-C с несколькими типами адсорбционных центров, позволяющих описывать и прогнозировать взаимодействия адсорбата и адсорбента. Также изучаются фениновые нанотрубки как трубки с точно определенными размерами пор.

б. 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 В-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 межграницных 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

Оптимизация геометрии была выполнена на C36H24 PNT модели (P-пора) и C34N2H22 NPNT (N-пора). (Рисунок 1). Функционал плотности BLYP в сочетании с базисным набором def2-SVP был использован с последующим численным частотным анализом, выполненным на том же уровне теории. Метод BLYP/def2-SVP, как было показано ранее, обеспечивает надежные результаты для нековалентных комплексов [31]. Для каждой из структур M⁺/пора полная энергия взаимодействия

(E_{int}) рассчитывали по методу SAPT0 [32] с базисным набором jun-cc-pVDZ. Здесь каждый отдельный катион рассматривался как один фрагмент, а пора обозначала второй фрагмент. Метод SAPT0 позволяет разложить E_{int} на обменный (E_{ex}), электростатический (E_{el}), дисперсионные (E_{disp}) и индукционные (E_{ind}) члены. Ранее

было установлено что такая комбинация методов хорошо предсказывает энергии адсорбции [33]. Расчеты SAPT0 проводились с использованием кода Psi4. (v.1.4) [34], тогда как оптимизация геометрии была выполнена с использованием Orca 4.2.1 [35]. Следует отметить, что более отрицательное значение E_{int} для данных структур означает более сильное взаимодействие. Программа Multiwfn 3.7.0 [36] использовалась для получения уменьшенного данные градиента плотности (RDG) [37] и выполнить критерий Бейдера анализ атомов в молекулах (AIM) [38]. Программы VMD [39] и Chemcraft [40] использовались для визуализации.

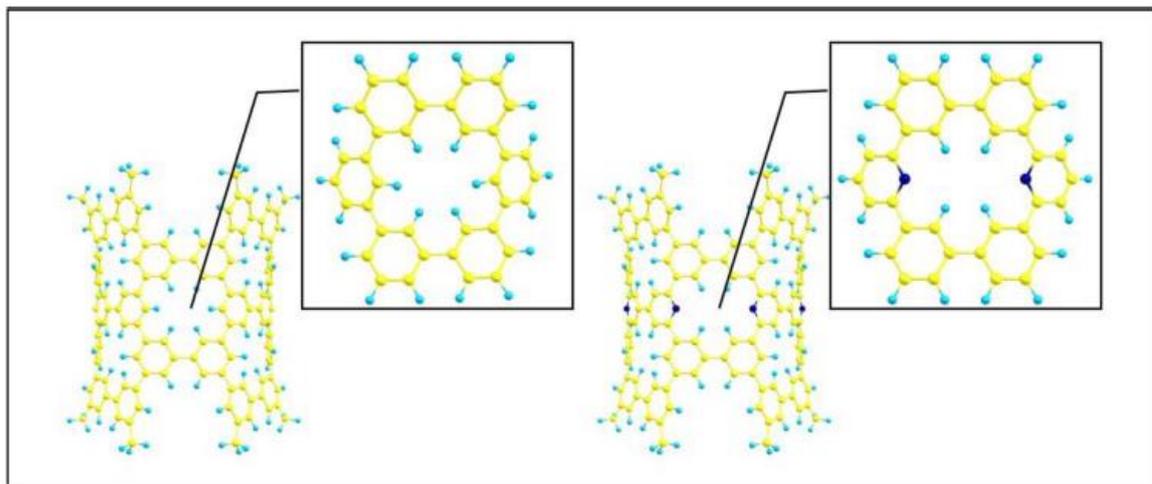


Рисунок 1. Поры на боковых стенках фениновой нанотрубки (P-пора) (слева) и фениновой нанотрубки, легированной N (N-пора) (справа). Атомная цветовая схема: желтый – углерод, голубой – водород, синий – азот. Периферийные атомы пор насыщены водородом, чтобы избежать эффекта оборванных связей.

Таблица 1. Энергии взаимодействия (E_{int}) и энергетические составляющие адсорбции M^+ на изучаемые поры. Все энергии указаны в ккал/моль. Значения в скобках обозначают вклад во взаимодействия притяжения.

	E_{int}	E_{el}	E_{ex}	E_{ind}	E_{disp}
			P-pore		
Li^+	-25.89	0.13	0.89	-26.77 (100)	-0.14 (~ 0)
Na^+	-22.05	1.85	5.30	-28.77 (99)	-0.43 (1)
K^+	-19.43	-2.63 (11)	4.09	-17.81 (76)	-3.07 (13)
			N-pore		
Li^+	-49.89	-24.73 (49)	0.86	-25.87 (51)	-0.14 (~ 0)
Na^+	-39.92	-22.36 (55)	0.78	-18.16 (45)	-0.18 (~ 0)
K^+	-41.89	-26.66 (51)	10.15	-20.99 (41)	-4.40 (8)

Заключение

Подводя итог, мы провели сравнительное теоретическое исследование особенности прохождения трех катионов ($M^+ = Li^+, Na^+$ и K^+) через P- и N-поры. С использованием функционала плотности (DFT), анализ градиента плотности (RDG) и теории возмущений, адаптированной к симметрии (SAPT0), мы делаем следующие выводы:

(i) Сравнение комплексов M^+ /пора показало, что E_{int} значение для N-поры почти в два раза выше, чем для P-поры для всех исследованных M^+ . Как правило, это приводит к более высокому энергетическому барьеру вхождения M^+ в случае N-поры (Таблица 1).

(ii) Расчеты SAPT0 показали, что прохождение Li^+ через поры при $R = 0 \text{ \AA}$ сопровождается отталкивающим характером энергетических членов E_{el} и E_{ex} и притягивающим характером E_{ind} , тогда как дисперсионные взаимодействия вносят лишь незначительный вклад в общее взаимодействие. Очень небольшое E_{ex} значение определяет очень умеренные значения E_b в случае Li^+ для N-поры (12,1 ккал/моль) и особенно P-поры (5,7 ккал/моль). Столь низкий барьер для проникновения Li^+ свидетельствует о том, что PNT может быть потенциальным анодным материалом в литий-ионных батареях.

(iii) В случае Na^+ поведение энергетических членов аналогично случаю Li^+ . Однако значение параметра E_{ex} добавляет значение E_b для прохождения Na^+ через поры (23,2 и 28,4 ккал/моль для P-поры и N-поры соответственно). Такое увеличение мы связываем с большим размером Na^+ по сравнению с размером Li^+ .

(iv) Наконец, для исследования K^+ можно наблюдать очень высокие значения E_b из-за значительно большего члена E_{ex} . Несмотря на то, что E_{disp} в этом случае не пренебрежимо мал, проникновение K^+ через оба типа пор запрещено. Значения E_b были рассчитаны и равны 61,2 и 71,1 ккал/моль для P-поры и N-поры, соответственно. Это дает твердое убеждение, что PNT и NPNT могут быть успешными в приложениях разделения катионов.

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, K.B.Petrushenko, The passage of alkali metal cations through the pores in phenine and N-doped phenine nanotubes, *Surfaces and Interfaces* 31 (2022) 102083. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102083>. Квартиль: Q1. IF: 4.837.