

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Физическая адсорбция молекулярного водорода внутри щелевидных пор является хорошо известным и эффективным методом хранения водорода. В данной работе мы теоретически исследовали малоизученную проблему введения водорода внутрь пор и влияние легирования N на такое введение. Чтобы тщательно изучить взаимодействие H_2 /пора, мы использовать расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT), теорию возмущений, адаптированную к симметрии 0-го порядка (SAPT0), модель независимого градиента (IGM). Установлено, что допирование азотом устраняет потенциальные барьеры для введения H_2 в поры меньшего размера с межстеночными расстояниями 6 и 7 Å. При этом энергии взаимодействия (E_{int}) были определены как -2,07, 1,90 и 1,59 ккал/моль для поры графена, 2N-допированного и 4N-допированного графена, соответственно. Разложением энергетического члена полной энергии E_{int} на физически значимые компоненты, установлено, что дисперсионная энергия (E_{disp}) вносит основной вклад (почти 65%) в энергию притяжения. Второй по значимости член — электростатический (E_{el}) (около 25%). Вклад индукционной энергии (E_{ind}) весьма незначителен и добавляет лишь 5–8% к притягивающим взаимодействиям. В настоящей работе изучается важная проблема молекулярного внедрения в поры, и она может пролить свет к практическому использованию пор, допированных N, как систем для хранения водорода

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. Петрушенко Константин Борисович, к.х.н., старший научный сотрудник, Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, исполнитель.
3. Ржечицкий Александр Эдвардович, инженер-исследователь, Иркутский национальный исследовательский технический университет, исполнитель.

4. Информация о гранте

Инициативная работа

5. Научное содержание работы

5.1. 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.

5.2. Современное состояние проблемы и краткое описание проекта.

Аналогично предыдущему отчету.

6. Методы

В настоящей работе используемые модели пор обозначаются следующим образом: Первый индекс, выделенный жирным шрифтом, обозначает тип поры (графеноподобная пора (**1**), поры из графена, легированного 2N (**2**) и графена, легированного 4N (**3**), тогда как второй индекс обозначает расстояние между стенками (d) в ангстремах (\AA). Например, пора **1-6** — это графеноподобная пора с межстеночным расстоянием 6\AA . Все поры созданы с использованием молекулы «чистого» коронена ($C_{24}H_{12}$), молекулы коронена, легированные N ($C_{23}NH_{11}$) или легированные 2N ($C_{22}N_2H_{10}$) в виде стенок пор (рис. 1). Затем, используя две стенки пор, мы создаем щелевидные модели (рис. 1). Диапазон задействованных значений $d = 6-10 \text{\AA}$ можно объяснить эффективным размером поры для захвата водорода (6\AA). Поэтому в качестве отправной точки мы выбрали $d = 6 \text{\AA}$, и затем изучаем расширение межстеночных расстояний. Мы построили всего 15 моделей пор. 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. Для каждой из структур H_2 /пора полная энергия взаимодействия (E_{int}) рассчитывалась по методу SAPT0 с базисным набором jun-cc-pVDZ. Здесь каждая отдельная молекула рассматривалась 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. Расчеты SAPT0 проводились с использованием кода Psi4. (v.1.4), тогда как оптимизация геометрии была выполнена с использованием Orca 5.0.1. Программа Multiwfn 3.7.0 использовалась для получения уменьшенного данные градиента плотности (RDG) и выполнить критерий Бейдера анализ атомов в молекулах (AIM). Программы VMD и Chemcraft использовались для визуализации.

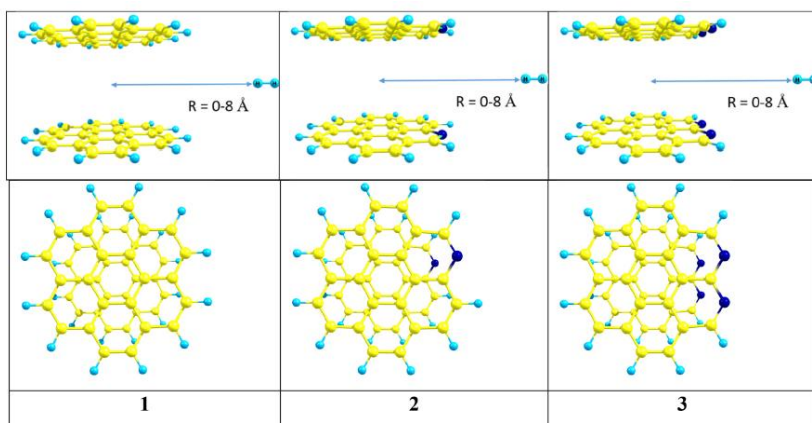


Рисунок 1. Модели **1-3**. Стрелкой показана траектория введения H_2 в пору. Желтый цвет – углерод, синий – азот, голубой – водород.

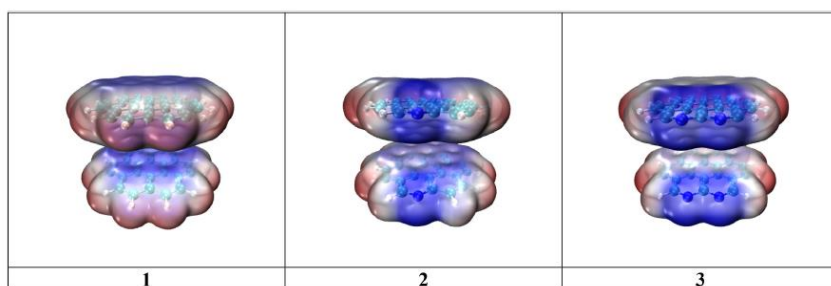


Рисунок 2. Карты электростатического потенциала для моделей **1-3**. Синий – избыток электронной плотности, красный – недостаток.

7. Полученные результаты

В этой работе изучалось введение водорода в щелевидные углеродных порах (**1**), а также легированные 2N- (**2**) и 4N (**3**) поры. Мы использовали расчеты DFT для оптимизации изученных моделей, а расчеты SAPT0 использовались для анализа энергий. Визуальные представления полей нековалентных взаимодействия также было выполнено. Карты электростатического потенциала (Рис. 2) показывают, что замена атома водорода на гетероатом ведет к перераспределению электростатического потенциала, что может привести к изменением взаимодействия между краевыми атомами пор и молекулами водорода. Мы обнаружили, что введение молекул H_2 в пору **1** с малыми межстеночными расстояниями (**1-6** и **1-7**) затруднен потенциальными барьерами ($\sim 1,0$ и $0,4$ ккал/моль), тогда как N допирование приводит к исчезновению барьера. Кроме того, в случае с N допированием перераспределение величин различных энергетических составляющих имело место. Наш SAPT0 анализ взаимодействия H_2 /поры выявил что дисперсия является основным стабилизирующим фактором общего связывания для всех **1-3** пор (72–82 % для **1**, 69–84 % для **2** и 65–75 % для **3**). Электростатическая энергия может быть как дестабилизирующей, так и стабилизирующей. А индукционная энергия обуславливает притяжение и обычно незначительна по величине ($<7\%$). Однако различия для **1-3** с точки зрения значений E_{int} для адсорбции водорода невелика из-за преобладающего характера

дисперсионных сил в полном притяжении. Анализы методами IGM и RDG подтвердили преобладающий характер E_{disp} взаимодействий во всех случаях адсорбции H_2 . Мы полагаем, что легирование N, приводящее к исчезновению потенциальных барьеров для введения водорода в поры, имеет важное значение для реализации потенциала хранения H_2 на основе нанопор.

8. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

I.K.Petrushenko, K.B.Petrushenko, Insertion of molecular hydrogen into slit-shaped carbon pores:theoretical study // Physica E 154 (2023) 115811.

<https://doi.org/10.1016/j.physe.2023.115811>

9. 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.