

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



АНИКИНА Екатерина Владимировна

Компьютерное моделирование наноматериалов на основе углерода
для применения в водородной энергетике

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н., доцент
Бескачко Валерий Петрович

Челябинск – 2021

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Материалы для водородных хранилищ. Обзор литературы.....	12
1.1. Водородная экономика.....	12
1.2. Водородные хранилища.....	13
1.3. Материалы для водородных хранилищ.....	15
1.4. Углеродные наноматериалы.....	19
1.4.1. 1D и квази-1D углеродные наноструктуры.....	22
1.4.2. 2D наноструктуры на основе углерода.....	28
Глава 2. Методы и параметры моделирования.....	32
2.1. Теоретические основы.....	32
2.1.1. Компьютерное моделирование в современных естественно-научных исследованиях.....	32
2.1.2. Моделирование наноструктур. Многочастичная проблема.....	38
2.1.3. Теория функционала электронной плотности.....	42
2.1.4. Псевдопотенциалы.....	46
2.1.5. Базисные наборы и ошибка суперпозиции.....	49
2.1.6. Первопринципная молекулярная динамика.....	50
2.2. Выбор параметров моделирования.....	53
2.2.1. Погрешность вычислений.....	53
2.2.2. Оптимизация базисного набора.....	59
2.2.3. Оценка ошибки суперпозиции базисного набора.....	63
2.2.4. Выбор приближения для обменно-корреляционного функционала.....	65
2.2.5. Сравнение DFT пакетов (дельта-тест).....	69
2.2.6. План моделирования.....	72
Глава 3. 1D и квази-1D наноструктуры на основе углерода как материалы для водородных хранилищ.....	74
3.1. Чистые и легированные литием углеродные нанотрубки.....	74
3.1.1. Модели и параметры моделирования.....	74
3.1.2. Адсорбция одиночных молекул водорода на поверхности чистой и легированной литием УНТ(5,5).....	76
3.1.3. Внешняя адсорбция водорода на УНТ(5,5)@Li.....	78
3.1.4. Внутренняя адсорбция водорода на УНТ(5,5)@Li и УНТ(7,7)@Li.....	81
3.1.5. Зависимость энергии связи водорода от диаметра нанотрубки.....	86
3.1.6. Выводы к разделу 3.1.....	89

3.2. Чистый и легированный литием карбин.....	90
3.2.1. Модели и параметры моделирования	90
3.2.2. Сорбция лития на карбине	92
3.2.3. Адсорбция водорода на чистом и легированном литием карбине	97
3.2.4. Оценки температуры десорбции	100
3.2.5. Выводы к разделу 3.2.....	104
Глава 4. 2D наноструктуры на основе углерода как материалы для водородных хранилищ.....	106
4.1. Чистый и легированный никелем графдин	106
4.1.1. Модель и методы моделирования	106
4.1.2. Допирование графдина бором	108
4.1.3. Декорирование графдина никелем.....	109
4.1.4. Адсорбция водорода на чистых и декорированных никелем GDY и GDY@B	113
4.1.5. Выводы к разделу 4.1.....	119
4.2. Легированный щелочными и щелочно-земельными металлами енин	120
4.2.1. Модели и параметры моделирования	120
4.2.2. Взаимодействие молекулярного водорода с чистым енином.....	121
4.2.3. Декорирование енина атомами металлов (концентрация C ₂₀ Me).....	123
4.2.4. Адсорбция водорода декорированным енином	125
4.2.5. Оценки температуры десорбции	131
4.2.6. Выводы к разделу 4.2.....	134
Заключение	135
Список работ по теме диссертации	137
Список литературы	140

Введение

Актуальность работы. Возрастающие темпы потребления энергии современным обществом остро ставят вопрос об освоении экологически чистых источников энергии, альтернативных углеводородному топливу, т.к. использование последнего в больших количествах, например, в транспортной сфере, ухудшает всемирную экологическую обстановку, угрожая здоровью людей [1, 2]. В связи с этим весьма привлекательно выглядит солнечная энергия, потому что энергия солнечного излучения, соответствующая годовому потреблению энергии населением Земли, поступает на поверхность планеты за несколько часов [3, 4]. Однако, чтобы использовать солнечную энергию по своему усмотрению, человечеству необходимо разработать технологию ее превращения в другие виды энергии (электрическую или химическую), технологии накопления, перераспределения и использования в конечных энергопотребляющих устройствах. «Водородная экономика» включает в свой цикл образование водорода путем расщепления воды в результате электролиза под воздействием солнечного излучения, транспортировку полученного водородного топлива и его использование в топливных ячейках или непосредственно в двигателях внутреннего сгорания. Она может стать желаемым решением проблем утилизации солнечной энергии, поскольку водород – наиболее распространенный химический элемент, обладающий наибольшей энергоемкостью, а при использовании в топливных ячейках не угрожает экологической обстановке [5, 6]. Одной из серьезных проблем на пути коммерциализации водородных технологий является создание компактных, эффективных и безопасных водородных хранилищ для применения в транспортных средствах [7, 8].

Для эффективной эксплуатации транспорта, работающего на водородном топливе, водородные хранилища должны удовлетворять ряду требований, в числе которых безопасность, низкая стоимость, умеренные термодинамические условия сорбции/десорбции водорода, а также хорошая многоцикловая стойкость материала [9]. К сожалению, существующие технологии пока не могут удовлетворить всем этим требованиям по ряду причин: газовая компрессия

вызывает водородное охрупчивание материала стенок хранилища [10] и предполагает массивные контейнеры, в которых не удастся одновременно получить необходимые объемные и массовые доли водорода [11]; сжижение водорода требует больших энергетических затрат, сопровождается заметными потерями топлива во время заправки из-за испарения жидкого водорода и, опять таки, нуждается в массивных контейнерах [12]. Даже комбинация этих двух технологий (хранение сниженного водорода под давлением и газовая компрессия при температурах жидкого азота) не решает всех проблем, т.к. при улучшении водородной емкости и снижении стоимости операционные термодинамические параметры (~ 77 К, 100 атмосфер) остаются далеки от желаемых (~ 293 К, температуры десорбции не более 373 К, 1-100 атмосфер) [13]. Перспективной альтернативой может стать создание твердотельных хранилищ, которые будут более безопасными, удобными в использовании и обладать большей водородной емкостью [14, 15].

Эффективность материала-аккумулятора водорода во многом зависит от физических и химических свойств материала, определяющих как термодинамику и кинетику сорбции водорода, так и возможные водородные емкости. Логично, что чем сильнее связь водорода с сорбентом, тем, с одной стороны, проще получить высокие массовые доли водорода (например, до ~ 20 масс. % в бор-гидридах [16]), но и, с другой стороны, сложнее этот водород десорбировать: температура десорбции в гидридах составляет от 600-700 К, что гораздо выше требуемых ~ 350 К [9, 17]. Высокая водородная емкость гидридов побуждает исследователей искать новые способы улучшить кинетику и термодинамику сорбционных процессов, но, к сожалению, на данный момент нет технологии, позволяющей хранить высокие массовые доли водорода и одновременно понизить температуру десорбции до приемлемых значений. Комбинация стабильных и нестабильных гидридов дает только ~ 2 масс. % водорода (при требуемых 6,5 масс. % [8]), исследованные наноструктурированные материалы позволяют уменьшить температуру десорбции только до 500 К [17] (при «рекордных» значениях порядка 400 К [18]), использование каркасных

структур опять дает небольшие водородные емкости [17]. Таким образом, водородные хранилища на основе химических соединений водорода обладают слишком большим гистерезисом цикла сорбция/десорбция при высоких температурах десорбции [6, 19, 20].

Привлекательной альтернативой может стать использование пористых материалов с развитой поверхностью. Удержание молекулярного водорода за счет физической адсорбции будет компромиссом между существующими технологиями (сжатие и сжижение водорода), обеспечивающими легкость извлечения водородного топлива, и хранением водорода путем хемосорбции, дающей высокие водородные емкости [21]. Проблема состоит в низких температурах десорбции из-за малых энергий связи молекулярного водорода с материалами (при физической адсорбции энергии связи составляют $\sim 0,1$ эВ на молекулу H_2) [9]. Эту проблему можно попытаться решить путем модификации взаимодействия водорода со структурой-основой до «квазимолекулярного» уровня, промежуточного между химической и физической адсорбциями. Для этого на поверхности сорбента нужно создать более активные центры сорбции посредством декорирования этой поверхности сторонними атомами, например, атомами металлов. Однако, при выборе декорирующего элемента необходимо принимать во внимание возможность того, что при заселении этим элементом поверхности будут образовываться (по термодинамическим причинам) зародыши (кластеры) непрерывных фаз этого элемента или сами фазы. В этом случае многие потенциальные сорбционные центры будут заблокированы. Для эффективного использования сорбционных центров они должны иметь термодинамическую склонность к рассеянию по декорируемой поверхности [22, 23].

Выбор материала-основы составляет другую важную проблему, поскольку его характеристики во многом определяют итоговую водородную емкость. По причине своей малой плотности, высокой удельной поверхности, пористости, а также механической устойчивости и дешевизны производства, углеродные наноматериалы уже давно привлекают внимание исследователей водородных хранилищ [24, 25]. Существование углеродных структур разной размерности

(объемные, плоские, квазилинейные и линейные) дает дополнительные возможности для снижения плотности материала, увеличения его удельной поверхности, пористости и, в итоге, – увеличения водородной емкости. По этой причине наиболее актуальными на данный момент являются исследования низкоразмерных (одномерных, квазиодномерных и двухмерных) углеродных наноструктур. При этом возникает огромное количество аллотропных форм углерода и вариантов декорирования структуры-основы, исследование которых опытным путем весьма затратное, если вообще возможно. Поэтому на этапе поиска материала с необходимыми свойствами целесообразно использовать современные методы компьютерного моделирования материалов, которые позволят наметить группы наиболее перспективных материалов и избежать затрат на синтез прочих структур.

Высказанные выше соображения обосновывают **цель диссертационной работы** – исследование методами компьютерного моделирования адсорбции водорода на низкоразмерных углеродных структурах, декорированных атомами металлов, и оценка их параметров как материалов водородных хранилищ. Для достижения данной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. проанализировать возможные варианты углеродных структур и металлов для декорирования и выбрать из них наиболее перспективные;
2. выбрать методы исследования и оптимизировать расчетные и физические параметры моделей для достижения необходимой точности и надежности расчетов за приемлемое время их выполнения;
3. исследовать сорбцию металлов на выбранных структурах, определить энергии связи металл-структура, оценить устойчивость образовавшихся комплексов и склонность адатомов к нуклеации;
4. исследовать адсорбцию водорода на чистых и декорированных углеродных материалах, оценить энергии связи водорода, водородную емкость и температуры десорбции;
5. проанализировать полученные результаты и дать рекомендации по выбору структур для последующего синтеза.

Научная новизна работы. Впервые изучено влияние размерных эффектов на энергетические и структурные характеристики водородных комплексов на декорированных литием углеродных нанотрубках (на внутренней и внешней поверхностях). Впервые исследовано поведение водородных комплексов на карбине, декорированном литием, графдине, декорированным никелем, и енине с адатомами щелочных металлов (Na, K, Ca), получены оценки водородных емкостей и температур десорбции.

Научная и практическая ценность. Продемонстрирована возможность управления сорбционными свойствами углеродных наноструктур по отношению к водороду путем создания на их поверхностях активных центров адсорбции атомами металлов. Получена картина физического взаимодействия молекулярного водорода с декорированными углеродными наноструктурами, обладающими предельными значениями удельной поверхности: квази-1D структурами – углеродными нанотрубками (УНТ), 1D структурами – карбином, 2D-структурами – графдином и енином. Практический интерес представляют результаты оценки водородной емкости рассмотренных структур, особенно структур, имеющих емкость вблизи и выше границы «коммерческой привлекательности» для материалов водородных хранилищ, устанавливаемых на транспортных средствах. При поиске новых материалов за пределами семейства, рассмотренного в работе, практическую ценность представляет также разработанная в диссертации методика проведения первопринципного моделирования, использующая все или почти все возможности для повышения надежности и точности результатов, доступные для использованных в работе программных пакетов.

Достоверность научных результатов. Достоверность результатов обеспечивается, во-первых, использованием современных методов расчета структуры и свойств конденсированных тел, базирующихся на методе функционала электронной плотности и реализованных в широко и тщательно апробированных программных пакетах SIESTA и VASP. Во-вторых, выполнением серии предварительных численных экспериментов для каждого исследованного типа структур с целью определения расчетных параметров, обеспечивающих

точность расчета и вытекающую из нее достоверность предсказаний. В-третьих, сравнением с данными экспериментальных и расчетных исследований, полученных и опубликованных другими авторами. Результаты, полученные в данной работе, согласуются с другими работами по моделированию, использующими как метод функционала электронной плотности, так и более точные подходы, а также с существующими экспериментальными результатами.

Положения, выносимые на защиту.

1. Точность и согласованность результатов расчета параметров физической сорбции водорода на наноразмерных углеродных системах, полученных с помощью разных подходов к описанию волновой функции в методе функционала электронной плотности, можно повысить, включив в процесс моделирования следующие процедуры:

а. В методе сильной связи – оптимизировать базис атомноподобных орбиталей для каждой новой структуры, подлежащей исследованию (базис, оптимальный для нанотрубок, не будет таковым для карбина).

б. В слабосвязанных системах, где важны взаимодействия ван-дер-Ваальса, – учитывать поправку, компенсирующую ошибку суперпозиции базисных наборов. Это ведет к согласованности результатов расчетов методом сильной связи (SIESTA) с таковыми, полученными методом слабой связи (VASP), где упомянутая ошибка отсутствует.

2. Атомы всех исследованных щелочных и щелочноземельных металлов (Li, Na, K, Ca), адсорбированные на поверхности рассмотренных углеродных наноструктур, могут служить эффективными центрами физической адсорбции по критериям их доступности и несклонности к кластеризации. Последнее, по-видимому, несправедливо для переходных металлов с высокой энергией когезии, о чем свидетельствует рассмотренный в работе пример с никелем.

3. Декорирование углеродных наноструктур атомами металлов значительно (в разы) увеличивает энергии связи молекул водорода по сравнению с теми же чистыми структурами. Однако, этого часто бывает недостаточно для попадания в энергетический интервал, привлекательный для материалов водородных

хранилищ. Меньше всего энергия связи водорода увеличивается на натрии и калии, металлах с ярко выраженными щелочными свойствами, больше всего – на переходном металле никеле, где наблюдается скорее хемосорбция, чем физическая адсорбция. В итоге только Li, Ca и Ni удовлетворяют энергетическому критерию для материалов водородных хранилищ. Второй критерий – достаточная водородная емкость. Его выполнение зависит от геометрии поверхности адсорбции – размерности, морфологии и стерических ограничений.

4. Переходные металлы (никель) имеют высокую энергию когезии и на поверхностях рассмотренных углеродных структур склонны к образованию кластеров. Повысить связь с адсорбентом и уменьшить вероятность кластерообразования можно за счет легирования структуры электронно-дефицитными примесями (бором). Однако, при высокой энергии связи водорода (за счет образования прочной кубусовской связи) атом никеля не способен удержать более одной молекулы H_2 и поэтому неспособен обеспечить достаточную водородную емкость.

Личный вклад автора. Работа выполнялась в Южно-Уральском государственном университете на кафедре физики наноразмерных систем Института естественных и точных наук и в университете Упсалы (Швеция) в течение стажировки в 2018/19 учебном году. В основу диссертации положены результаты научных исследований, полученные автором в период с 2016 г. по 2020 г. Автор принимал непосредственное участие на всех этапах получения представленных в диссертации результатов: в 1) выдвижении и постановке задач, 2) выборе методов решения, 3) планировании и выполнении расчетов, 4) анализе результатов, 5) подготовке к публикации. Его вклад был абсолютным на этапе 3, основным на этапах 2, 4 и 5, существенным на этапе 1. На этапах 2-5 вклад диссертанта был определяющим.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС-17 (15-22 ноября 2016), г. Екатеринбург; VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами

научной школы для молодежи, НАНО-2016 (22-25 ноября 2016), г. Москва; IV Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2017)» (21-26 мая 2017), г. Новосибирск; Workshop on Fundamentals on Quantum Transport (7-11 августа 2017), г. Триест, Италия; 7th German-Russian Travelling Seminar «Nanomaterials and scattering methods» (10-22 сентября 2017), Екатеринбург-Казань-Дубна-Москва; XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, СПФКС-18 (16-23 ноября 2017), г. Екатеринбург; LI Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния, ФКС-2018 (12-17 марта 2018), г. Санкт-Петербург; VI научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (18-20 апреля 2018), г. Москва; XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (24-27 апреля 2018), г. Томск; 4th Hermes Summer School on materials modelling and science communication (19-23 июля 2018), г. Лондон, Великобритания; Atomic Simulations of Carbon-based Materials workshop, ASCM2019 (10-12 апреля 2019) г. Хельсинки, Финляндия; VII научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (17-19 апреля 2019), г. Москва; XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (23-26 апреля 2019), г. Томск; Computational School on Electronic Excitations in Novel Materials Using the Yambo Code (27-31 января 2020), г. Триест, Италия.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 17 печатных работах, в том числе три [А1-А3] – публикации в рецензируемых научных изданиях и журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, четыре [А4-А7] – в изданиях, входящих в системы цитирования Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Она содержит 152 страницы текста, 42 рисунка, 26 таблиц и список использованных литературных источников, включающий 197 наименований.

Глава 1. Материалы для водородных хранилищ. Обзор литературы

1.1. Водородная экономика

Все возрастающая потребность современного общества в энергии остро ставит вопрос о поиске видов топлива, альтернативных углеводородному. Во-первых, это связано с невозобновляемостью таких ресурсов, как нефть, природный газ и уголь: по разным оценкам истощение месторождений углеводородного топлива может произойти уже в следующем столетии [26]. Во-вторых, использование углеводородного топлива сопровождается выбросами продуктов горения, опасными для здоровья человека и ухудшающими экологическую обстановку планеты [1]. Среди потребителей нефти транспортный сектор является лидером по выбросам углекислого газа, при этом на его долю приходится 19% от общей эмиссии CO_2 потребителями всех видов углеводородного топлива (нефти, газа, угля и пр.) [2].

В данной ситуации как никогда актуально исследование альтернативных экологически чистых источников энергии и методов накопления и транспортировки энергии. Весьма привлекательным выглядит использование солнечной энергии: мощность солнечного излучения, поглощаемого поверхностью Земли (с учетом того, что освещается только половина поверхности и ~50 % излучения отражается и поглощается атмосферой) составляет $\sim 4,16 \cdot 10^{16}$ Вт [4], в то время как потребление энергии человечеством за 2018 год составило $5,8 \cdot 10^{20}$ Дж [3]. Нетрудно подсчитать, что необходимое людям в течение года количество энергии поступает от Солнца буквально за несколько часов. Проблемы заключаются в преобразовании этой солнечной энергии в более удобную для транспортировки форму (например, в электроэнергию), а также в ее накоплении и перераспределении.

Решением этих проблем может быть создание «водородной экономики», цикл которой в идеале включает в себя образование водорода путем расщепления воды в результате электролиза под воздействием солнечного излучения, транспортировку полученного водородного топлива и его использование

в топливных ячейках [5]. К тому же, водород – это наиболее распространенный элемент, обладающий наибольшей энергоемкостью, а его применение не угрожает экологии нашей планеты: в процессе сгорания водорода могут образовываться лишь пары воды и оксид азота NO_2 в незначительном количестве [6]. Однако, распространению водородных технологий препятствуют целый ряд проблем: от научных до политических [27]. Среди первых наибольшую сложность представляет создание компактных и безопасных водородных хранилищ [7], удовлетворяющих требованиям для применения в транспортных средствах [8].

1.2. Водородные хранилища

Чтобы транспортные средства, работающие на водороде, были конкурентоспособными, их стоимость и производительность должны быть сравнимы с уже существующими транспортными средствами. Для этого необходимо обеспечить хранение водородного топлива в транспортном средстве в таком количестве, чтобы можно было проехать ~500 км без дозаправки. Кроме того, циклы сорбции/десорбции должны осуществляться при давлениях 1-100 атмосфер (0,01-10 МПа) и температурах не более 100 °С, а материал должен обладать хорошей многоцикловой стойкостью [9].

Наиболее распространенными в настоящее время являются следующие технологии хранения водорода:

1. Газовая компрессия. Основные проблемы этой технологии – безопасность контейнеров и относительно малая объемная водородная емкость. Угроза для безопасности имеет две связанные друг с другом причины. Во-первых, при контакте стенок контейнера с водородом запускаются процессы необратимого водородного охрупчивания материала стенок, что непрерывно увеличивает риск их разрушения [10]. Во-вторых, чтобы достигнуть коммерчески приемлемой объемной водородной емкости (≈ 50 г/л) при температурах в районе комнатной, необходимы давления водорода выше 700 атмосфер, что предъявляет известные требования безопасности к конструкции и материалам контейнеров. Удовлетворение этих требований ведет к увеличению массы контейнеров и

к значительному уменьшению итоговой массовой водородной емкости хранилища - до 3,5-4,5 масс. % водорода при требуемых 6,5 масс. % [11]. Более того, следует ожидать, что при повышении давления процессы водородного охрупчивания будут только ускоряться. Эти обстоятельства пока не позволяют рассматривать компрессионную технологию в качестве перспективной в применении к водородным хранилищам для транспортных средств.

2. Сжижение водорода при сверхнизких температурах. Данный подход технически развит и позволяет увеличить объемные водородные емкости (до ~35 г/л) по сравнению с газовой компрессией при ~350 атм. Однако, заметные массовые водородные емкости контейнеров (до ~70 кг/м³) можно получить только при критической температуре водорода (-252,8 °С при давлении 1 атмосфера). Для достижения таких низких температур требуются большие энергетические затраты (около 35 % энергии, заключенной в самом водородном топливе, что в 3 раза больше, чем требуется для сжатия водорода при 700 атмосферах). Для создания и поддержания такой температуры требуется сложное и достаточно массивное оборудование, небезопасное при наличии вакуумной «прослойки» без клапанов сброса давления. Эти обстоятельства делают использование жидкого водорода невыгодным при массовом применении [12]. Кроме того, при комнатной температуре жидкий водород достаточно быстро испаряется, что заметно затрудняет процесс заправки контейнера. В итоге, из-за массивности контейнеров достигнутая водородная емкость (~5 масс. %) хоть и больше, чем у контейнеров, работающих под высоким давлением, но все еще меньше требуемой [12].

В последнее время две рассмотренные выше технологии пытаются совместить в «комплексных» контейнерах, где сжиженный водород хранится под давлением или газообразный водород сжимается при температурах жидкого азота. Это позволяет немного улучшить водородные емкости и снизить стоимость хранилища, однако энергетическая эффективность таких хранилищ (~40 %) остается меньше требуемой (60 %) [13], а операционные термодинамические параметры (~77 К, 100 атмосфер) – далеки от желаемых.

Перспективной альтернативой может стать создание водородных хранилищ, где контейнер заполнен легким и прочным пористым материалом с большой удельной поверхностью, на которой происходит связывание водорода посредством адсорбции. По оценкам [14, 15] они способны обеспечить гораздо большую эффективную водородную емкость при требуемых условиях (230-350 К, 1-100 атмосфер), будут более безопасными и удобными в использовании.

В настоящее время поиск подобных материалов является предметом интенсивных исследований. Эффективность материала для накопления водорода определяется параметрами физико-химических процессов сорбции/десорбции водорода на его поверхности. Взаимодействие молекулярного водорода с адсорбентом можно условно разделить на три типа [9]: 1) физическая адсорбция, 2) хемосорбция, 3) квази-молекулярные взаимодействия (например, кубусовское). При физической адсорбции молекулы водорода не диссоциируют и связываются с поверхностью в основном посредством слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий (энергия связи 40-100 мэВ на молекулу H_2) без образования заметного активационного барьера. В процессе хемосорбции молекула водорода диссоциирует на атомы, которые затем связываются с поверхностью материала прочными химическими связями с энергией порядка 2-4 эВ на молекулу H_2 . Для протекания процесса хемосорбции молекуле H_2 необходимо сообщить некоторую энергию для ее диссоциации (4,48 эВ). Третий тип взаимодействия водорода с материалом обладает промежуточными энергетическими характеристиками (между физической адсорбцией и хемосорбцией). В этом случае связь водород-водород ослабляется, но молекула не диссоциирует (энергия связи 100-800 мэВ на молекулу H_2).

Рассмотрим подробнее характеристики материалов-накопителей в зависимости от типа взаимодействия их с водородом.

1.3. Материалы для водородных хранилищ

Массовые и объемные доли водорода, удерживаемого поверхностью материала, а также термодинамические и кинетические параметры процессов

сорбции/десорбции являются ключевыми параметрами, определяющими перспективность материала для водородных хранилищ. Эти параметры напрямую связаны с физическими (площадь поверхности, пористость, объем пор, размер частиц, атомная структура) и химическими (сродство к водороду, реакционные свойства поверхности, энергия связи) свойствами материала.

Предельные концентрации водорода в твердотельных хранилищах возрастают вместе с энергией связи водорода с сорбентом. Это значит, что максимальную водородную емкость можно получить в гидридах, где взаимодействие водорода с материалом происходит посредством хемосорбции. Например, до ~20 масс. % водорода содержится в бор-гидридах щелочных и щелочноземельных металлов (LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$), которые к тому же обладают некоторой многоцикловой стойкостью [16]. Однако, в большей части гидридов температуры десорбции слишком высоки (от 600-700 К), что ведет к замедлению процесса десорбции при более низких температурах, а существование потенциальных барьеров процессов сорбции/десорбции увеличивает общие затраты энергии при эксплуатации таких материалов [9, 17].

Существует несколько методов, позволяющих улучшить кинетику и термодинамику процессов сорбции/десорбции гидридов. Во-первых, это создание комплексных гидридов путем комбинации стабильных и нестабильных соединений. Однако получаемые таким образом структуры из-за использования в них тяжелых металлов, хотя и обладают меньшей температурой десорбции, имеют малую водородную емкость (менее 2 масс. %) [28]. Во-вторых, это нано-структурирование гидридов, которое включает в себя уменьшение размера частиц и контроль за морфологией образца, осуществляемый разными способами: от прямого химического синтеза до помещения наночастиц гидрида в пористый материал-основу. Как правило, для этого используются углеродные или кремниевые наноструктуры, поскольку каркасный материал должен быть химически инертным и устойчивым в условиях процессов сорбции/десорбции водорода и должен препятствовать процессам агломерации наночастиц гидрида. Такая стратегия позволяет ускорить кинетику сорбции/десорбции водорода и

понижить температуру десорбции (например, на нанопроволоках $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2@C$ можно получить температуру десорбции около 400 К [18]). В некоторых случаях удается стабилизировать комбинированные гидриды и снизить выделение токсичных веществ [29]. Однако, в каркасных материалах итоговые водородные емкости значительно падают по сравнению с некаркасными, а нано-структурирование хотя и позволяет приблизиться к желаемой температуре в ~350 К [8], дает температуры десорбции не менее 400 К (в большинстве случаев – близкие к 500 К) [17]. Таким образом, хранение водорода в виде химических соединений позволяет достичь значимых водородных емкостей, однако связь водорода с материалом слишком сильная, что значительно увеличивает гистерезис цикла сорбция/десорбция [6, 19, 20]. К настоящему времени уже созданы прототипы стационарных хранилищ на основе комплексных гидридов металлов [30, 31], однако до сих пор не найден способ ослабления связи водород-материал до уровня, когда необходимые термодинамических условия можно создать и в мобильных хранилищах транспортных средств.

Другой подход состоит в использовании наноматериалов с высокой удельной поверхностью и пористостью: структуры из органических полимеров, металлоорганические структуры, углеродные и бор-нитридные наноматериалы. Среди преимуществ металлоорганических структур – высокая упорядоченность и контролируемые характеристики синтеза. Структуры из органических полимеров также отличаются широким спектром возможных способов синтеза и меньшей (по сравнению с металлоорганическими структурами) плотностью из-за присутствия в составе только легких элементов [17]. Однако оба типа структур имеют достаточные для практических применений водородные емкости только при низких температурах (порядка 77 К) и высоких давлениях (от ~5 МПа). Металлоорганические структуры можно было бы использовать как каркас для гидридов, но существует проблема с их термической устойчивостью при температурах, необходимых для десорбции водорода [9]. Теоретические предсказания для бор-нитридных материалов обещают уникальную термическую стабильность и химическую устойчивость, что открывает возможности

для высокой многоциклового стойкости материала в процессах зарядки/разрядки хранилища водородом. К сожалению, многие из наиболее интересных предсказанных структур еще не синтезированы [9]. Вообще, материалы-накопители водорода путем его физической адсорбции удовлетворяют большинству требований, предъявляемых к материалам для водородных хранилищ (13-ти из 16-ти требований, сформулированных Министерством энергетики США [21]). Однако, функционирование водородных хранилищ при комнатной температуре требует, чтобы энтальпия адсорбции водорода лежала в интервале 155-259 мэВ/Н₂ [32], тогда как при физической адсорбции эта величина составляет около 100 мэВ/Н₂ [9] и значительно уменьшается при увеличении содержания водорода.

Таблица 1.1.

Водородные хранилища: сравнение технологий

Метод	Компрессия+сжижение	Физическая адсорбция	Хемосорбция
Материал контейнера	Сталь/алюминий/ углепластик	Материалы с высокой удельной поверхностью: металлоорганические структуры, углеродные наноматериалы и пр.	Гидриды (содержащие металл и не содержащие)
Водородная емкость, масс. %	5-6	до ~10	до ~20
Термодинамические параметры	$p > 100$ атмосфер $T < 77$ К	$p \sim 1-100$ атмосфер $T \sim 77$ К	$p \sim 1-100$ атмосфер $T > 400-500$ К

В таблице 1.1 обобщены характеристики различных методов хранения водорода из числа описанных выше. Более развитые традиционные технологии (компрессия и сжижение) позволяют достаточно легко извлекать водород из хранилищ, но итоговые водородные емкости малы, а операционные термодинамические параметры далеки от желаемых. С другой стороны, накопление водорода путем его хемосорбции в теории дает высокие водородные емкости, превышающие желаемую емкость (6,5 масс. %) в несколько раз, но требует значительных энергозатрат при десорбции водорода (приводит к значительному гистерезису водородного цикла). К тому же в настоящее время не найдено способов значительно уменьшить энергию связи водорода с сорбентом. Компромисс, видимо, может быть достигнут только в

середине таблицы 1.1, где располагаются материалы с высокой удельной поверхностью, удерживающие водород за счет физической адсорбции. Но для этого необходимо решить проблему с низкими температурами десорбции или, иначе говоря, с малыми энергиями связи молекулярного водорода с материалами. Таким образом, нужно найти способ создания между молекулярным водородом и структурой-основой взаимодействия квази-молекулярного типа.

Искомые взаимодействия могут наблюдаться в двух случаях: 1) кубусовское взаимодействие молекулы водорода и атома металла; 2) поляризация молекулы водорода в электрическом поле положительно заряженного иона металла. Перенос заряда и поляризация возможны и в случае, когда один атом металла взаимодействует с несколькими молекулами водорода, увеличивая тем самым водородную емкость материала [9]. Таким образом, увеличить энергии связи водорода с сорбентом можно за счет создания на поверхности последнего активных сорбционных центров из атомов металлов - путем декорирования поверхности атомами металла.

Выбор материала-основы диктуется требованиями химической и термической устойчивости, низкой плотности, высокой удельной поверхности и существованием разработанных методик синтеза. Как раз из-за этих свойств углеродные наноматериалы давно привлекают внимание исследователей в области водородных хранилищ [24]. Кроме того, многие углеродные материалы имеют относительно низкую стоимость при большом разнообразии их атомных структур, включая пространственную размерность [25]. Руководствуясь высказанными выше соображениями, в настоящей работе для исследования были выбраны наноматериалы на основе углерода. Рассмотрим их свойства подробнее.

1.4. Углеродные наноматериалы

Среди аллотропных форм углерода имеется множество уникальных пористых материалов с удельной поверхностью до 3500 м²/г: активированный углерод, аэрогели, выращенные на подложке структуры, нанотрубки, волокна, графен и родственные ему 2х-мерные углеродные структуры. Для большей части

этих материалов уже разработаны устойчивые методы синтеза, которые позволяют с высокой точностью контролировать/задавать свойства поверхности синтезируемого вещества (удельную поверхность, размер и общий объем пор и пр.). Однако, как было показано и в теоретических, и в экспериментальных работах, варьируя только поверхностные свойства углеродных материалов, можно получить высокие водородные емкости только при температуре жидкого азота, и, как правило, достаточно больших давлениях [33, 34]. Например, на углеродной структуре, выращенной на цеолитах, с удельной поверхностью $\sim 3200 \text{ м}^2/\text{г}$ была получена желаемая водородная емкость ~ 7 масс. % только при температуре 77 К и давлении 2 МПа [35] из-за слабости ван-дер-ваальсова взаимодействия молекулярного водорода с поверхностью [25]. При комнатной температуре даже материалы с высокой удельной поверхностью способны удержать только порядка 1 масс. % водорода. Например, многослойные углеродные нанотрубки при температуре 298 К и давлениях до 10 МПа имеют водородную емкость не более 0,2 масс % [36].

Увеличить энергию связи молекул водорода с материалом можно несколькими способами. Во-первых, можно создать избыток/недостаток электронной плотности на углеродной структуре (то есть, увеличить ее поляризованность), легируя ее атомами с близкими к углероду размерами и, желательно, массами. В большинстве случаев используют замещение атома углерода атомом бора или азота; первый создает вблизи включения недостаток электронной плотности, а второй – избыток. Как правило, такая функционализация требует дополнительных энергозатрат, т.к. используемые реакции замещения – эндотермические [37, 38]. Во-вторых, гетероатомы можно добавлять на поверхность углеродного материала без замещения ими атомов углерода – за счет рассмотренных выше механизмов адсорбции. При этом для максимизации водородной емкости материала желательно, чтобы эти адатомы образовывали на поверхности структуры двумерный газ, а не собирались в кластеры, так как атомы, находящиеся внутри кластера, не участвуют в сорбции водорода и тем самым только снижают его массовую долю [22, 23].

Декорирование углеродных материалов атомами металлов уже не раз доказало свою эффективность в увеличении энергий связи молекул водорода с сорбентом [17, 39]. Взаимодействие металлов и углеродных наноматериалов можно разделить на четыре типа [40]:

1. Слабая физическая адсорбция. В основном подобным образом с поверхностью взаимодействуют металлы с заполненной *d*-орбиталью (пример: Pb).

2. Ионная хемосорбция. Характерна элементам с небольшой энергией ионизации: щелочным (Li, Na, K) и щелочноземельным металлам (Be, Ca). При этом на углеродную структуру передается заряд.

3. Ковалентная хемосорбция, приводящая к регибридизации углеродного каркаса и образованию карбидов металла (пример: Ti).

4. Ковалентная хемосорбция, не вызывающая деструктивной регибридизации связей подложки (пример: Cr).

Во избежание образования кластеров добавляемые атомы должны иметь достаточно сильную связь с углеродной структурой. Поэтому первый тип взаимодействия адатома с материалом, физическая адсорбция, не представляет большого интереса. К тому же стоит помнить, что масса адатомов влияет на итоговую массовую водородную емкость материала. Соответственно, при выборе декорирующего элемента необходимо соблюдать баланс между его массой и сорбционными свойствами. Например, атомы переходных металлов достаточно массивные, но при этом могут адсорбировать с нужной энергией большее число молекул водорода, чем легкие щелочные металлы [41].

Увеличить водородную емкость материала можно и уменьшив плотность структуры-основы, используя, например, низкоразмерные материалы. Меньшая размерность материала означает увеличение удельной поверхности, что в свою очередь открывает возможность для создания большего количества активных сорбционных центров при малой итоговой плотности материала. При этом, разнообразные низкоразмерные углеродные структуры устойчивы в химическом и термическом отношениях и достаточно легко синтезируемы. По этим причинам для дальнейшего исследования были выбраны именно углеродные наноматериалы

низкой размерности (одномерные: нанотрубки и карбин, и двумерные: графдин и енин). Рассмотрим подробнее эти материалы.

1.4.1. 1D и квази-1D углеродные наноструктуры

Сначала рассмотрим одномерные (и квази-одномерные) углеродные наноматериалы, а именно, углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные цепочки – карбин. Начнем с нанотрубок, которые обладают высокой химической, термической и механической стабильностью, прекрасно проводят тепло и электрический ток (при подходящей хиральности). Однослойные УНТ обычно имеют две поверхности с различными физическими и химическими свойствами. Первая – боковая (цилиндрическая) часть трубки, вторая – закрытый торец, по форме напоминающий половину молекулы фуллерена. Боковую часть нанотрубки часто представляют как свернутый в цилиндр лист графена. Такое представление используется только для удобства описания геометрических характеристик УНТ и не имеет ничего общего с процессом образования нанотрубок. Такая структура описывается с помощью вектора \mathbf{C} (рис. 1.1), соединяющего две тождественные точки графенового листа (то есть точки, совпадающие при сворачивании этого листа в цилиндр).

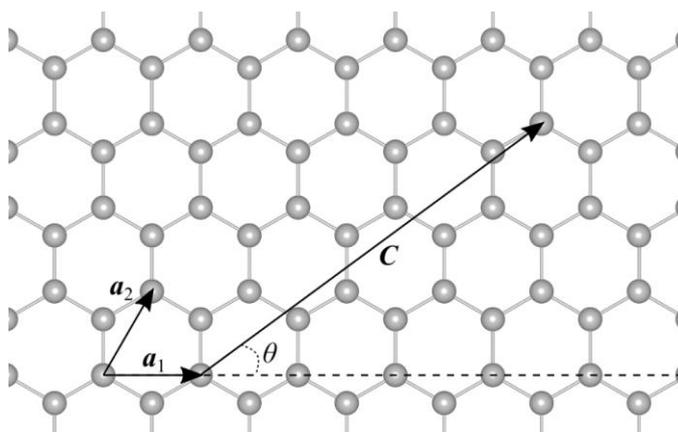


Рисунок 1.1. Представление структуры нанотрубки как свернутого листа графена

При разложении вектора \mathbf{C} по векторам трансляции элементарной ячейки графена \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 получим так называемые индексы хиральности нанотрубки (n, m) : $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$. Базисные векторы имеют следующие координаты: $\mathbf{a}_1 = a(\sqrt{3}, 0)$ и $\mathbf{a}_2 = a(\sqrt{3}/2, 3/2)$, где a – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке

($a = 1,421 \text{ \AA}$). Угол θ между векторами C и a_1 называется хиральным углом, $\theta = \tan^{-1} \sqrt{3}m/(2n + m)$. В зависимости от величины этого угла нанотрубки делятся на зигзаговидные ($m = 0$ и $\theta = 0^\circ$), кресловидные ($m = n$ и $\theta = 30^\circ$) и хиральные (все остальные случаи). Зигзаговидные и кресловидные УНТ отличаются от хиральных наличием зеркальной симметрии.

Индексы хиральности нанотрубки однозначно определяют ее радиус, $R = \frac{a}{2\pi} \sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)}$. В настоящее время могут быть синтезированы как широкие нанотрубки с диаметром от $\sim 14 \text{ \AA}$, так и довольно узкие трубки с диаметром около 3 \AA [42]. От геометрических характеристик сильно зависят электрические свойства УНТ: достаточно широкие изолированные однослойные УНТ обладают металлической проводимостью, если $n - m = 3k$, $k \in \mathbb{Z}$. В остальных случаях нанотрубки являются полупроводниками, причем ширина их запрещенной зоны уменьшается с ростом радиуса УНТ [43].

Из-за своей высокой удельной поверхности углеродные нанотрубки еще с момента открытия в 1991 году считались перспективным сорбентом, а значит, и материалом для хранения водорода. Экспериментальные результаты, полученные различными группами в разное время в отношении сорбционных свойств УНТ к водороду, весьма противоречивы, что объясняется сложностью процедуры измерений и наличием множества «побочных» эффектов, таких как присутствие в образцах паров воды [44]. Хотя в первых работах [45-47] констатировалась способность чистых углеродных нанотрубок адсорбировать большие количества молекулярного водорода, позднее первопринципное моделирование [48] и более точные эксперименты [36, 49, 50] показали, что совершенные углеродные нанотрубки способны удержать при комнатной температуре только незначительное количество водорода (~ 1 масс. %). Большую разницу в результатах моделирования и экспериментов объясняют тем, что в лабораторных условиях зачастую очень сложно получить нанотрубки без дефектов и примесей [25].

Невысокая способность чистых нанотрубок к адсорбции водорода как на внешней, так и на внутренней их поверхности объясняется слабой связью

(преимущественно ван-дер-ваальсовой) молекул водорода с углеродным каркасом трубки. Однако моделирование показало, что при адсорбции водорода на внутренней поверхности узких нанотрубок энергия связи в 2-3 раза больше, чем на внешней поверхности [51, 52], что объясняется большой кривизной поверхности: молекула H_2 внутри трубки эффективно взаимодействует с большим числом атомов углерода, чем снаружи трубки [52].

В таблице 1.2 представлены литературные данные о результатах первопринципных расчетов энергии связи молекулы водорода с совершенными углеродными нанотрубками.

Таблица 1.2.

Энергия связи водорода с поверхностью углеродных нанотрубок

Индексы хиральности	(2,2)	(8,0)	(5,5)	(9,0)	(10,0)	(7,7)	(17,0)	(10,10)
Радиус УНТ, Å	1,36	3,13	3,39	3,53	3,92	4,75	6,66	6,79
E_{bind} , мэВ/ H_2	внутренняя сорбция							
	-	-	GGA: 23 [53]	GGA: 47-53 [52] LDA: 186-193 [52]	GGA: 50-52 [52] LDA: 143-157 [52]	LDA: 114 [48]; 110-130 [51]	-	LDA: 111 [54]
	внешняя сорбция							
	vdW: 27-30 [55]	vdW: 57 [56]	GGA: 22 [51]; 10 [57] vdW: 40 [57] LDA: 84 [54]; 30-90 [58]	GGA: 10 [57]; 20-23 [52] vdW: 47 [57] LDA: 60-92 [52]	GGA: 20-22 [52] LDA: 113 [54]; 63-90 [52]	LDA: 60-100 [51]	LDA: 49 [54]	LDA: 94 [54]

В табл. 1.2 аббревиатуры GGA, LDA и vdW указывают на приближения в описании обменно-корреляционных эффектов, используемые в первопринципных расчетах. Подробно эти приближения рассматриваются ниже (см. раздел 2.2.4). Как видно из табл. 1.2, изменение радиуса влияет на адсорбцию на внутренней поверхности нанотрубки: чем больше кривизна поверхности (и меньше радиус, соответственно), тем сильнее водород связывается со структурой. На внешнюю адсорбцию этот фактор почти не влияет. Разница в несколько раз в результатах, полученных в приближениях LDA и GGA, объясняется тем, что оба приближения

не очень хорошо описывают ван-дер-ваальсовое взаимодействие: LDA завышает энергию связи, а GGA это взаимодействие почти не «замечает». Таким образом, истинные значения энергии связи водорода лежат в интервале значений, предсказываемых приближениями GGA и LDA. В любом случае, максимальные значения энергии связи водорода на чистых нанотрубках не достигают нижней границы желаемого интервала в 200-600 мэВ/H₂, необходимого для осуществления эффективного цикла сорбции/десорбции при умеренной температуре и нормальном давлении [48, 59]. Эти данные подтверждают высказанный выше тезис о целесообразности декорирования поверхности УНТ атомами металлов.

В таблице 1.3 представлены энергии связи молекулярного водорода и углеродных метананотрубок (нанотрубок, декорированных атомами различных металлов).

Таблица 1.3.

Энергии связи водорода с углеродными метананотрубками

Металл	Энергия связи, E_{bind} , мэВ/H ₂					
	(8,0)	(10,0)	(12,0)	(5,5)	(7,7)	(10,10)
Li	224 [60]			307 [61]	50-180 [51] 70-250 (in) [51]	180 [62]
Na				223 [61]		
K				136 [61]		
Al	201 [63]					
Sc		790 (c) [64]	450; 390 (in) [65]			
Ti	540 [66]		560; 270 (in) [65]			
V			400; 370 (in) [65]			
Co		2150 (c) [64]				
Ni		1930 (c) [64]				

По умолчанию все значения энергий в табл. 1.3 приведены для адсорбции на внешней поверхности нанотрубки. Встречающиеся оценки для E_{bind} на внутренней поверхности отмечаются как (in). В трех случаях расчеты велись для нанотрубок, закрытых на торцах (c). Если сравнивать представленные значения энергий связи с таковыми для чистых УНТ (табл. 1.2), то можно заметить увеличение энергии в несколько раз. В присутствии кобальта и никеля поменялась даже природа взаимодействия водород-УНТ: с физической на химическую

адсорбцию. Эти разрозненные данные подтверждают предположение о возможности настройки E_{bind} на нужный интервал энергий посредством выбора подходящего металла для декора УНТ.

Таким образом, пессимистические оценки перспективы использования УНТ как материала для водородных хранилищ могут оказаться несостоятельными в отношении УНТ, декорированных атомами металлов. Вместе с тем, такие протяженные, но «квазиодномерные» структуры имеют один врожденный недостаток: внутренняя поверхность УНТ труднодоступна для диффузии водорода даже при открытых торцах, не говоря уже о закрытых. Этому недостатка лишены истинно одномерные структуры, такие как карбин – цепочка из *sp*-гибридизированных атомов углерода. Хотя попытки синтезировать карбин начались еще в конце XIX века, устойчивые углеродные цепочки удалось получить только в 1959 году [67].

В идеализированном случае (изолированная бесконечная углеродная цепочка) карбин может иметь две структуры: кумулен, в котором все связи между атомами углерода двойные ($=C=C=C=C=$), и полиин (или α -карбин), в котором из-за пайерлсовской неустойчивости образуется чередование одинарных и тройных углеродных связей ($-C\equiv C-C\equiv C-$). Последний более устойчив, чем первый [68]. В структуре кумулена π -электроны равномерно распределены вдоль цепочки, что обуславливает металлическую проводимость карбина. В полииновой структуре π -электроны концентрируются на короткой (тройной) связи углерод-углерод, что приводит к образованию запрещенной зоны, т.е. α -карбин является полупроводником [69].

Помимо интересных электрических свойств, которые очень чувствительны к геометрии цепочки и могут быть модифицированы механическим путем, углеродные цепочки обладают выдающимися механическими свойствами: модуль Юнга оценивается в 32 ТПа, удельная жесткость – до 10^9 Н/(м·кг) [70]. Теплопроводность при комнатной температуре, 200-800 Вт/(м·К), в десятки раз выше теплопроводности графена (5 Вт/(м·К)) и нанотрубок (3,5 Вт/(м·К)) [71]. Наиболее выдающимся свойством карбина с интересующей нас точки зрения

является его высочайшая удельная поверхность – 13 000 м²/г, что в 4 раза больше теоретических оценок удельной поверхности графена [72].

Единственная проблема – синтез длинных изолированных углеродных цепочек, которому препятствует высокая реакционная способность карбина. Сейчас уже разрабатываются различные методы получения длинных изолированных цепочек при комнатной температуре: добавление объемных радикалов на концы цепочки [73] или выращивание карбина внутри углеродных нанотрубок [74]. На данный момент, рекордный размер синтезированной углеродной цепочки составляет ~6000 атомов углерода [75]. Однако, при всей привлекательности карбина как структуры с уникальной удельной поверхностью, только недавно ему стали уделять внимание как материалу для электрических батарей [76, 77] и водородных хранилищ [78].

Подводя итог анализу литературных данных, можно сказать, что одномерные (карбин) и квази-одномерные (УНТ) углеродные наноструктуры, легированные атомами металлов, являются перспективными материалами для создания водородных хранилищ из-за своих сорбционных и механических свойств. Ввиду огромного количества возможных структур и сложностей аккуратного выполнения экспериментов эффективным методом исследования адсорбции водорода на таких структурах является компьютерное моделирование. Если говорить об углеродных нанотрубках, то имеющийся массив работ по их компьютерному моделированию имеет следующие недостатки, препятствующие систематическому анализу закономерностей в полученных данных путем их сравнения: рассматриваются нанотрубки с различными индексами хиральности; расчеты выполняются в разных приближениях и с использованием различных параметров моделей и расчетных схем; не делается попыток выяснить, в какой мере полученный результат зависит от выбора упомянутых параметров, например, от размера модели; одновременно оцениваются один-два фактора, влияющие на параметры адсорбции (например, выбор металла для декора или кривизны поверхности трубки).

Для установления закономерностей, необходимых для поиска перспективных материалов водородных хранилищ, целесообразно комплексное

исследование адсорбции водорода на углеродных структурах, включающее рассмотрение всех существенных факторов: выбора металла для декора, кривизны поверхности УНТ, геометрических параметров модели, методов расчета и параметров вычислительных схем. Для карбина на данный момент известно очень мало данных - рассмотрена только адсорбция водорода на углеродных цепочках, декорированных кальцием [78], и получена многообещающая оценка водородной емкости - более 6,5 масс. %. Возможно ли ее увеличить при другом выборе металлов для декора, в первую очередь более легких, пока неизвестно. В данной работе будет рассмотрена адсорбция водорода на углеродных нанотрубках разного радиуса и карбине, декорированных литием – самым легким из металлов, хорошо связывающимся с поверхностью углеродных структур и несклонным к образованию кластеров. Последнее следует из работы [79], где показано, что на поверхности фуллерена C_{60} атомам Li энергетически выгодно изолироваться друг от друга. Кроме того, в работе [80] продемонстрировано, что в больших кластерах Li на графене поверхностная энергия столь велика, что приводит к возникновению барьера нуклеации. Поэтому при не слишком больших концентрациях этот металл на графене существует скорее всего в атомарном виде.

1.4.2. 2D наноструктуры на основе углерода

Следующий класс низкоразмерных углеродных материалов с высокой удельной поверхностью – двухмерные структуры. С момента открытия графена, первого «истинного» материала атомарной ширины, его уникальные свойства (механическая и химическая устойчивость, высокая теплопроводность и электронная проводимость) и высокая теоретическая удельная поверхность ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$) привлекали исследователей в области водородных хранилищ. Позже выяснилось, что для получения необходимых термодинамических условий сорбции/десорбции водорода графен, как и все остальные чистые углеродные материалы, необходимо модифицировать – легировать или декорировать гетероатомами [81]. Это стимулировало интенсивные исследования свойств монослоев иной природы: нитрида бора, халькогенидов и оксидов металлов и

пр. [82], с перспективой их применения в энергетике (для литий-ионных батарей, топливных ячеек, солнечных батарей). Параллельно продолжались исследования двумерных аллотропных форм углерода. В настоящее время исследования сфокусированы на синтезе двумерных структур с большой долей *sp*-гибридизированного углерода, поскольку присутствие углеродных цепочек в структуре может значительно увеличить ее удельную поверхность.

Согласно теоретическим предсказаниям, наиболее устойчивый двумерный аллотроп углерода с ацетиленовыми цепочками – графдиин (GDY) [83]. Структуру графдиина можно рассматривать как гибрид графена и карбина, так как она содержит фрагменты как с *sp*²-гибридизированным углеродом (углеродные гексагоны), так и с *sp*-гибридизированным углеродом (углеродные цепочки). Как показали теоретические исследования, устойчивыми могут быть структуры с разной длиной углеродных цепочек (т.е. с разным числом связей C≡C в цепочке). В графдиине цепочечные фрагменты содержат по 2 тройных связи углерод-углерод. Графдиин был успешно синтезирован уже в 2010 году [84].

Наличие у графдиина запрещенной зоны и возможность влиять на ее ширину путем механического воздействия на структуру, его высокая электропроводность в проводящем состоянии и термосопротивление вызывают большой интерес в связи с созданием разнообразных приложений в области электронных устройств и термоэлектрических материалов [85]. При меньшей плотности механические свойства графдиина близки к таковым у графена [85]. Наиболее интересными с точки зрения настоящей работы являются сорбционные свойства графдиина. Благодаря большему, чем у графена, размеру пор, графдиин, как правило, лучше связывает адатомы на своей поверхности, что открывает возможности его применения в катализе, элементах солнечных и литий-ионных батарей [86].

Высокая удельная поверхность и пористость графдиина не могли быть обойдены вниманием разработчиков водородных хранилищ. Оказалось, что чистый GDY, как и другие углеродные материалы, слишком слабо связывает молекулы водорода [87], поэтому для увеличения энергии связи водорода в нем также необходимо создавать более активные центры адсорбции. На этом этапе

работ целесообразно использовать компьютерное моделирование, чтобы найти наиболее подходящие элементы для декора и сократить затраты на проведение экспериментальных работ. Уже было промоделировано поведение графдиина, декорированного легкими металлами (Li, Na, K, Ca, Sc, Ti). При их адсорбции на GDY часть своего валентного заряда они передавали графдиину, а сами при этом ионизировались, что приводило к увеличению энергии связи водорода с GDY до ~ 300 мэВ/ H_2 [41, 88], если с атомом металла связывалось 1-2 молекулы водорода. При большем числе адсорбирующихся молекул H_2 подобного увеличения не наблюдалось. Декорируя графдиин более тяжелыми *d*-металлами можно получить как еще большие энергии связи водорода, так и большее число адсорбированных молекул, обладающих этой увеличенной энергией связи [89]. Это происходит за счет так называемого кубусовского взаимодействия между молекулами водорода и атомами переходного металла, возникающего вследствие передачи электрона со связывающей орбитали молекулы водорода на незаполненную *d*-орбиталь металла и последующей обратной передачи электрона с *d*-орбитали металла на разрыхляющую орбиталь молекулы водорода [90, 91]. Такое взаимодействие позволяет увеличить число молекул H_2 с энергией связи в нужном диапазоне и добиться требуемой водородной емкости, даже если для декора использовались тяжелые элементы. На данный момент методами компьютерного моделирования уже исследовался графдиин, декорированный тяжелыми металлами (Ag [92], V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni [93]). Стало известно, что среди рассмотренных элементов никель обладает наибольшей энергией связи с графдином, что снижает вероятность образования металлических кластеров на поверхности GDY. Поэтому именно этот элемент был выбран в данной работе для дальнейших исследований. Однако, даже для никеля энергия связи с GDY немного меньше его энергии когезии в кристаллическом состоянии, поэтому вероятность кластерообразования остается. Чтобы этого избежать, был рассмотрен вариант увеличения энергии связи атома никеля с основой за счет легирования GDY бором. Такой подход уже продемонстрировал свою эффективность для случая легких металлов на других 2D углеродных наноматериалах: графине [37] и пористом графене [38].

Второй материал с высокой долей *sp*-гибридизированного углерода, рассмотренный в данной работе – енин (SEY). Его структура похожа на структуру графдиина, но без углеродных гексагонов, то есть, представляет из себя «сетку» из углеродных цепочек [94]. Впервые существование этого 2D аллотропа углерода было предсказано теоретически еще в 1987 году [95], однако синтезировать енин удалось только недавно [96]. Компьютерное моделирование показало, что SEY устойчив при температурах до 1500 К, является полупроводником, а ширину его запрещенной зоны можно изменять путем механических воздействий (растягивая или сжимая материал), что открывает перспективы использования енина в области «гибкой» наноэлектроники [94].

Енин, подобно графдиину, обладает высокой пористостью и большой удельной поверхностью, чем уже привлек внимание создателей литий-ионных батарей. Теоретические расчеты показали, что среди всех исследованных 2D материалов SEY обладает наибольшей удельной емкостью по литию и натрию, что делает его перспективным материалом для анодов электрических батарей [97]. Недавно начались исследования енина и как материала для водородных хранилищ: в работе [98] показано, что декорирование SEY атомами лития позволяет получить энергии связи водорода на нижней границе желаемого для практических применений интервала. Кроме того, оценки водородной емкости получившейся структуры несколько превышают требования, предъявляемые к материалам водородных хранилищ [8]. Вместе с тем было не ясно, каковы будут характеристики енина при декорирование другими металлами, поскольку на момент настоящего исследования, никаких данных на этот предмет еще не было получено. В настоящей работе был исследован енин, декорированный щелочными и щелочноземельными металлами (Na, K, Ca), и адсорбция водорода на декорированных структурах.

Глава 2. Методы и параметры моделирования

2.1. Теоретические основы

2.1.1. Компьютерное моделирование в современных естественно-научных исследованиях

В настоящее время компьютерное моделирование прочно вошло в методологию научных исследований и стало также одним из важных инструментов инженерной деятельности. Еще в 1929 году Поль Дирак отмечал, что законы квантовой механики позволяют полностью описать поведение так называемых низкоэнергетических систем [99], к которым могут быть отнесены системы, рассматриваемые в физике конденсированного состояния, атомной и молекулярной физике, физике плазмы. Теперь мы знаем, что с помощью концепции квантов описываются все явления, происходящие в природе, в том числе и при высоких энергиях (ядерная физика, физика элементарных частиц и квантованных полей). На сегодняшний день исключение составляет явление гравитации, но, похоже, в обозримом будущем появится и ее квантовый вариант. Области, указанные Дираком, в наибольшей степени вовлечены в человеческую практику, и поэтому для них в первую очередь разрабатывались количественные методы квантовой механики, способные предсказать или объяснить их поведение с достаточной для инженерных целей точностью. В этих, низкоэнергетических, областях нет особой нужды углубляться в детали внутреннего строения частиц, слагающих данное вещество. Достаточно считать, что оно состоит всего из двух типов частиц, ядер и электронов, характеризуемых небольшим набором параметров (масса, заряд, спин, магнитный момент), которые в «низкоэнергетической» области могут считаться константами. Сразу выяснилось, однако, что исследование даже этой «простой» модели в квантовом случае встречает огромные трудности, связанные с необходимостью вычисления волновой функции системы – величины, несущей всю информацию о ее свойствах. Волновая функция зависит от координат и спинов всех частиц, входящих в систему, и их число даже для простых систем столь велико, что не оставляет

надежд на получение точного или даже приближенного решения, если его искать «в лоб» – теми методами решения многомерных задач, которые известны, например, в области механики сплошных сред или электродинамики, хотя и в них имеет место упомянутый «кризис размерности». Поэтому история развития методов квантового моделирования систем на атомном уровне – это история поиска приближений, помогающих преодолеть барьер размерности с одной стороны, и история развития вычислительной техники – с другой.

Компьютерное моделирование как метод познания природы существует в диалектическом единстве с двумя другими методами – натурным экспериментом и теорией. Оно всегда исходит из некоторой математической модели, которая формулируется на основании законов, принципов и представлений, развитых в соответствующей теории. И теория, и модель описывают некоторые идеализации реальных систем. Первая (теория) – из-за того, что не способна учесть все факторы, влияющие на поведение системы, а учитывает только некоторые из них, так называемые «существенные факторы». Вторая (модель) – идеализирует теорию, исходя из соображений «вычислимости» (необходимости получить результат с использованием только конечного и «разумного» объема вычислительных ресурсов). Что получилось в результате теоретического анализа, формулировки и исследования модели – оценивает эксперимент, в котором все учтено, но и он имеет свои недостатки: невозможность проследить все детали поведения системы или процесса, требование больших материальных, трудовых и временных ресурсов, иногда опасность для жизни экспериментаторов и окружающей среды. С момента появления компьютеров доля численных экспериментов в области материаловедения непрерывно увеличивается, если судить по числу публикаций. В настоящее время рост популярности этого вида исследований ускоряется в связи со все большей доступностью и производительностью вычислительной техники, а также с ростом доверия к результатам численных экспериментов. Компьютерное моделирование стало необходимым этапом при разработке новых материалов, оно вошло как составная часть национальных и международных программ по материаловедению. Так в середине 2011 года США объявили об инициативе

«Геном Материалов» (US Materials Genome Initiative [100]) – новой попытке развить инфраструктуру для ускорения поиска и развертывания производства современных материалов. Одним из основных компонентов этой инициативы является разработка инструментов, необходимых для новой исследовательской парадигмы, в которой численные эксперименты и моделирование уменьшат зависимость от традиционных экспериментов и испытаний. Ожидается, что если интегрировать вычислительные инструменты и информацию о материалах во всеобъемлющих базах данных, то можно сократить цикл разработки материалов от сегодняшних 10-20 лет до 1-2 лет, т.е. на порядок.

Можно выделить три основных направления, в которых использование компьютерного моделирования значительно повышает эффективность исследований:

1. Изучение возможностей существования и предсказание свойств новых материалов при условиях, которые сложно или даже невозможно получить в лаборатории. В частности, с помощью компьютерного моделирования можно безопасно исследовать поведение объектов при высоких температуре, давлении, уровне радиации, механических нагрузках и химической реактивности, на весьма малых пространственных и временных масштабах и пр. [101, 102].

2. Объяснение сложных и запутанных экспериментальных результатов. Моделирование позволяет оценить влияние различных факторов по отдельности и в их сочетании и соотнести результаты расчета с экспериментальными данными. Например, к компьютерному моделированию часто прибегают при анализе сложных спектров в спектроскопии [103], при исследовании точечных дефектов в полупроводниках [104] и во многих других ситуациях, когда моделирование позволяет напрямую проверить различные гипотезы, касающиеся строения материала или механизмов действия в нем тех или иных физических факторов.

3. Создание материалов с необходимыми свойствами. Как уже отмечалось выше, моделирование само по себе позволяет сократить как временные, так и материальные затраты на поиск новых материалов, а вкуче с современными информационными системами, массивными (в идеале – всеобъемлющими) базами

данных о материалах и методами обработки «больших данных» (искусственный интеллект, машинное обучение) способно уменьшить эти затраты на порядок.

В принципе, упомянутые инфраструктуры уже существуют, но только в области электронной коммерции и социальных сетей. Они созданы такими Интернет-гигантами, как Google, Amazon и Facebook. В области материаловедения процесс создания только начинается, хотя для него уже придумано название MUSE (Materials Ultimate Search Engine [105]). Первый этап – демонстрация полезности компьютерного моделирования в поиске и разработке новых материалов – уже пройден. Демонстрация состоялась во многих областях: материалы для катодов литий-ионных батарей, новые катализаторы [106], бор-нитридные нанотрубки [107, 108], стали и специальные магнитные материалы [109]. Этот перечень можно продолжать долго, проще отметить случаи, где обсуждаемый подход еще не применялся.

Особую роль компьютерное моделирование играет в исследованиях наноматериалов. Здесь экспериментальные средства и данные, получаемые с их помощью, весьма ограничены отсутствием удобных способов манипулирования наночастицами и трудностью или невозможностью выполнения над ними простых (в макромире) операций (растянуть, сжать, закрутить, соединить, сделать контакт и т.п.). В компьютерных моделях непреодолимых проблем такого рода не возникает. Компьютерное моделирование наноразмерных систем является одним из основных источников знаний об этих системах. Или, если выразаться осторожнее, – источником физически разумных оценок их свойств.

Эффективность разных методов компьютерного моделирования материалов зависит от размера модели исследуемой системы. Современная иерархия этих методов представлена на рис. 2.1.

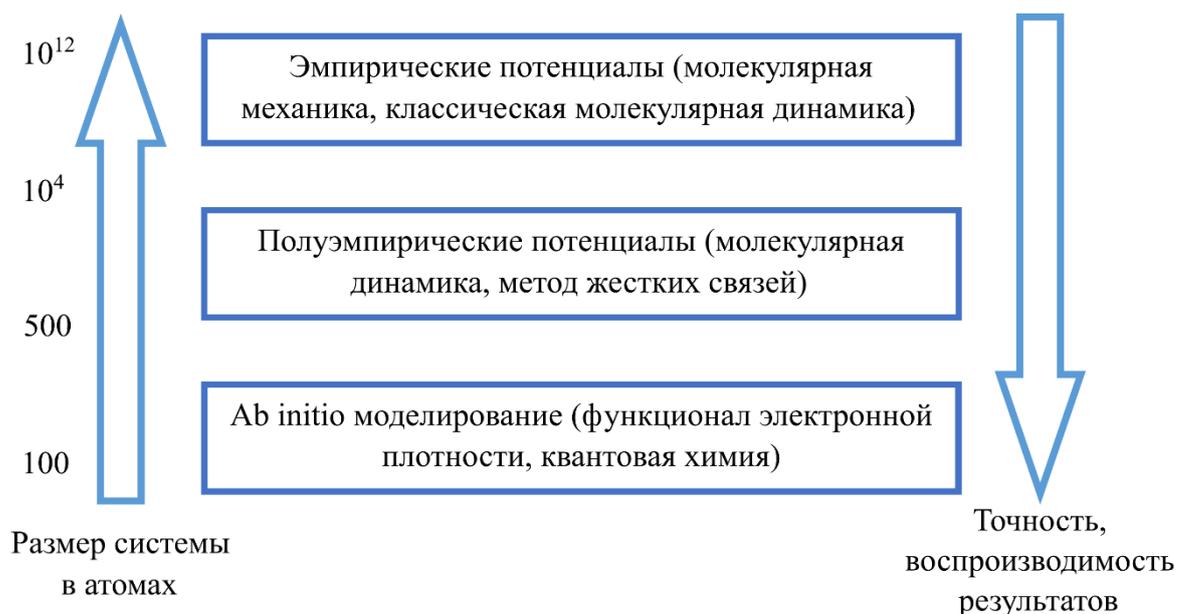


Рисунок 2.1. Иерархия методов компьютерного моделирования материалов по числу частиц в моделируемой системе.

Как видно из рис. 2.1, за фундаментальную обоснованность, высокую точность и воспроизводимость результатов первопринципные расчеты расплачиваются небольшим размером моделей (несколько сотен атомов). Это связано с драматическим ростом объема вычислений при движении сверху вниз по показанной на рисунке схеме. Если N – число атомов в модели, тогда ее вычислительная сложность P (количество элементарных операций, которое необходимо сделать для выполнения расчета) оценивается как $P \sim O(N)$ для методов, расположенных на верхнем уровне схемы, $P \sim O(N^3)$ – для середины и $P \sim O(N^5)$ или больше – для нижнего уровня. Таким образом, при удвоении размера модели объем вычислений на верхнем уровне увеличится в 2 раза, а на нижнем – в 32 раза. Поэтому даже при использовании высокопроизводительной вычислительной техники моделирование из первых принципов ограничивается системами порядка сотни атомов, если результат желательно получить за приемлемое время. Тем не менее, первопринципные методы приобретают все большую популярность, постепенно вытесняя полуэмпирические методы. Их главные преимущества перед последними заключаются в том, что они базируются на фундаментальных принципах квантовой механики, не требуют апелляции к опытным данным и в высокой степени универсальны – малочувствительны к

химической природе моделируемой системы. Последнее качество весьма привлекательно с прогностической точки зрения, когда изучаются малоисследованные или вовсе неисследованные системы, системы не существующие или пока не обнаруженные в природе. Именно такие системы привлекают наибольшее внимание, когда речь идет о создании новых материалов с уникальными свойствами, материалов, способных продвинуть те или иные приложения на новый уровень. Здесь огромное поле деятельности открывается, например, для приложений в области нанотехнологий, которые являются одним из главных компонентов зарождающегося технологического уклада.

Следует также отметить роль априорных методов в реализации мультискэйлингового подхода к моделированию свойств материалов. Для моделей следующих двух уровней этими методами рассчитывают параметры полуэмпирических моделей, эффективные потенциалы межчастичного взаимодействия, силовые поля и другие величины, служащие исходными данными на этих уровнях, но недоступные для определения внутри самих этих уровней. В свою очередь, методы моделирования на верхних уровнях позволяют рассчитывать свойства больших молекулярных систем или даже макроскопических тел, недоступные для первопринципных методов по причине, изложенной выше. К настоящему времени создана уже довольно развитая технология мультискэйлингового моделирования, с успехом применяющаяся в разнообразных областях науки и техники: биологии, медицине, химии, физике, электронике, материаловедении и пр. [110, 111].

Таким образом, на верхних уровнях моделирования возможно изучение разнообразных свойств больших систем, однако их структура и состояние должны быть достаточно близки к тем, что были рассмотрены на нижнем, первопринципном, уровне или к тем, что были реализованы в натуральных экспериментах, по результатам которых производилась подгонка параметров полуэмпирических моделей [112].

2.1.2. Моделирование наноструктур. Многочастичная проблема

Условной границей, отделяющей наноразмерные системы от мезо- и макроскопических является размер системы в 100 нм. В компактной частице такого размера содержится порядка 10^7 атомов, а частица с числом атомов, доступном для *ab initio* моделирования (порядка 10^3) имеет размер 2-3 нанометра, и около половины ее атомов располагаются на ее поверхности (что и является причиной отличия ее свойств от свойств частиц макроскопических размеров). Для плоских или линейных наноструктур с тем же числом атомов (10^3) размер вдоль «больших» измерений может быть увеличен на один-два порядка, соответственно. Таким образом, доступные методам *ab initio* молекулярные модели вполне пригодны сами по себе для изучения множества систем, привлекающих большой интерес в нанoeлектронике, где техпроцесс приблизился к размеру 1-2 нм (например, компания TSMC, Тайвань [113]), в зарождающейся молекулярной электронике [114], в нанокатализе [115] и ряде других областей. Уместно также напомнить, что такая обширнейшая область естествознания как химия уже давно и глубоко «проквантована», в том числе и с помощью первопринципных методов, проникших во все разделы этой науки, за исключением синтеза.

Когда одно из измерений изучаемой системы становится меньше нескольких нанометров, применение квантовомеханических методов к описанию ее свойств становится необходимым ввиду появления и развития сугубо квантовых эффектов (туннелирования, кулоновской блокады, баллистической проводимости, размерных и ряда других).

Подводя итог сказанному выше, можно сказать, что первопринципные методы моделирования материалов самодостаточны при изучении больших систем с трансляционной симметрией (кристаллов), где при наличии периодических граничных условий достаточно ограничиться рассмотрением одной элементарной ячейки, или малых систем без такой симметрии (молекул, кластеров, наноразмерных частиц). В прочих случаях они играют важную роль как стартовый этап в мультискэйлинговой технологии моделирования систем мезоскопического или даже макроскопического масштабов.

Рассмотрим теперь первопринципные методы моделирования более подробно. Первоочередной задачей обычно является расчет энергии системы и распределения в ней электронной плотности в основном состоянии. Поэтому главная задача состоит в решении стационарного уравнения Шредингера (2.1) – в определении минимального собственного значения E и принадлежащей ему собственной волновой функции Ψ :

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) &= E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N), \\ \hat{H} &= -\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона исследуемой системы; $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ – ее волновая функция, зависящая от положений всех ядер $\{\mathbf{R}_I\}$ и электронов $\{\mathbf{r}_i\}$; E – полная энергия; N и n – число ядер и электронов в системе, соответственно; M_I и Z_I – масса и заряд I -го ядра, m и e – масса и заряд электрона.

Аналитическое решение уравнения (2.1) возможно только для простейших случаев. Для случаев же, представляющих практический интерес, эта задача неразрешима даже при использовании численных методов: ее вычислительная сложность оценивается как $P \sim O(L!) \sim O(L^L)$, где $L = 3(N + n)$ – размерность конфигурационного пространства системы. Это означает, что кроме численных методов необходимо использовать какие-то приближения, позволяющие преодолеть обозначенный «кризис размерности». Как отмечалось выше, такие приближения были найдены и позволили снизить вычислительную сложность задачи хотя бы до обозримой величины $P \sim O(L^5)$.

Поиск приближений для решения задач квантовой механики начался почти одновременно с ее появлением – с 1926 года. Одним из первых (1927 г.) было предложено адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера (Макс Борн, Роберт Оппенгеймер). Оно основано на том, что масса ядер гораздо больше массы электронов, поэтому характерное время изменения конфигурации ядерного остова гораздо больше, чем время перераспределения электронов, вызванное движением ядер. Электроны «мгновенно» чувствуют изменения силового поля ядер,

а последние «чувствуют» только усредненное поле электронов, следовательно, можно считать, что электроны движутся в поле неподвижных ядер, а ядра медленно релаксируют в квазистационарном электронном газе [116]. При этом задача (2.1) разделяется на задачу о движении электронов в поле неподвижных ядер и задачу о движения ядер в создаваемом ими кулоновском поле и эффективном поле, создаваемом электронами. В первом приближении движением ядер пренебрегают (слагаемое в гамильтониане, описывающее кинетическую энергию ядер, опускают) или описывают их движение с помощью классической механики. Волновая функция системы в этом приближении может быть представлена в виде произведения ядерных и электронных волновых функций [117]. Таким образом, приближение Борна-Оппенгеймера позволяет свести задачу (2.1) к задаче о состояниях только электронной подсистемы. В принципе, это не очень помогает преодолеть кризис размерности, поскольку ядерных степеней свободы на порядок-два меньше, чем электронных. Ради справедливости отметим, что известен и интенсивно изучается круг явлений, лежащих за пределами адиабатического приближения – неадиабатические взаимодействия в молекулах и твердых телах [118-121].

Радикальный способ преодоления кризиса размерности был предложен Дугласом Хартри в 1928 году, когда он в связи с вычислениями волновых функций атома высказал идею о самосогласованном поле электронов [122]: самосогласованный потенциал создает такое распределение электронной плотности, которое в свою очередь ведет к тому же самому (самосогласованному) потенциалу. В этом подходе в качестве приближенной волновой функции n -электронной системы выступает произведение n функций, каждая из которых зависит от координат только одного электрона, а сами эти функции образуют декартов базис в пространстве состояний одного электрона:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \Psi_1(\mathbf{r}_1)\Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_n(\mathbf{r}_n).$$

В таком случае задачу о разыскании состояния $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ n -электронной системы можно свести к разысканию состояний $\Psi_i(\mathbf{r})$ одного электрона в эффективном (самосогласованном) поле, создаваемом ядром и остальными

электронами. Самосогласованный потенциал заранее неизвестен и находится методом последовательных приближений. Для не слишком тяжелых изолированных атомов и ионов такие потенциалы и отвечающие им собственные функции $\Psi_i^H(\mathbf{r})$ (хартриевские орбитали) были вычислены самим Хартри еще в докомпьютерную эпоху.

Таким образом, идея Хартри о самосогласованном поле (ССП) открыла дорогу для изучения многоэлектронных систем. Однако тут же выяснилось, что эта идея находится в противоречии с одним из фундаментальных принципов квантовой механики – принципом неразличимости частиц и следующим из него требованием антисимметрии волновой функции системы взаимодействующих фермионов (принцип Паули). Необходимые изменения в метод SSP были внесены Владимиром Александровичем Фоком, и возникший в результате метод, удовлетворяющий всем канонам квантовой механики, стал называться методом Хартри-Фока (ХФ). Этот метод до сих пор является рабочим инструментом в расчетах многоэлектронных систем, но за его точность и фундаментальную обоснованность пришлось заплатить присутствием в одноэлектронном гамильтониане нелокальных слагаемых, называемых обменно-корреляционными потенциалами. Прямое вычисление этих слагаемых оказалось настолько затратным, что метод ХФ обычно применяют для моделирования систем из небольшого числа атомов и часто в качестве эталона для проверки точности других методов. Дальнейшее развитие методов SSP в направлении «вычислительной доступности» происходило путем поиска эффективных приближений для описания обменно-корреляционных взаимодействий в многоэлектронных системах. В этом поиске участвовало много исследователей, и продолжался он много лет. Не закончился он и сейчас, как будет видно, в частности, и из настоящей работы. Состояние проблемы на конец «досуперкомпьютерной эпохи» описано в книге Джона Слэтера [123], одного из основных идеологов SSP-подхода.

Описанный выше подход обеспечил существенный прогресс в моделировании многоэлектронных систем и продвинул границу вычислительной

доступности до ~100 атомов. В то же время было ясно осознано, что методы, основанные на расчете волновой функции таких систем, не имеют больших перспектив в дальнейшем продвижении этой границы хотя бы потому, что функцию, определенную на конфигурационном пространстве требуемой размерности, очень скоро становится невозможным ни рассчитать, ни даже просто запомнить (катастрофа Ван-Флека [124]). Для решения этой проблемы необходим принципиально новый подход.

2.1.3. Теория функционала электронной плотности

Идея заменить расчет многоэлектронной волновой функции расчетом функции, характеризующей электронную систему, но зависящей от небольшого числа переменных, возникла еще на заре квантовой механики (в 1927 г.) и была реализована в виде метода Томаса-Ферми (Люэлин Томас, Энрико Ферми), в котором в качестве «малоразмерной» функции выступала электронная плотность $n(\mathbf{r})$ системы. Этот метод получил ограниченное применение из-за сделанных при его количественной формулировке допущений и использовался в основном для качественных оценок свойств многоэлектронных систем. Его несомненным достоинством явилась простота расчетов, допускающих даже ответ в аналитическом виде. Позднее метод был усовершенствован Дираком, Слэтером, Фейнманом (Поль Адриен Морис Дирак, Ричард Фейнман) и другими исследователями [125]. Но только спустя почти 40 лет, в 1964 году, возможность замены волновой функции на электронную плотность в расчете свойств была строго обоснована и конструктивно оформлена в виде теории функционала электронной плотности благодаря работам Кона и Хоэнберга (Уолтер Кон, Пьер Хоэнберг). К 2000-ным годам уже можно было говорить о появлении «приближенного практического метода по применению квантовой механики» [99], а к настоящему времени метод DFT (Density Functional Theory) стал тотально популярным в сообществе исследователей, занимающихся компьютерным моделированием материалов, т.к. он позволяет моделировать достаточно большие системы (до 1000 атомов в «стандартных» расчетах и до 2 миллионов атомов

в расчетной ячейке при специальной модификации алгоритмов [126]) с точными и воспроизводимыми результатами.

В основе метода DFT лежат две доказанные Коном и Хоэнбергом теоремы и следующие рассуждения. Пусть \hat{H} гамильтониан многоэлектронной системы:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

где m, e – масса и заряд электрона, а $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$ – потенциальная энергия i -го электрона во внешнем поле, создаваемом, например, ядрами. Тогда теорема 1 утверждает, что потенциал $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (потенциальную энергию электрона часто называют потенциалом) однозначно определяется распределением $n_0(\mathbf{r})$ электронной плотности в системе, находящейся в основном состоянии. В свою очередь, знание $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ полностью определяет гамильтониан системы и, следовательно, его собственные функции и собственные значения. Наконец, знание (высокоразмерной) собственной функции Ψ_0 основного состояния целиком определяет распределение электронной плотности $n_0(\mathbf{r})$ в этом состоянии. Таким образом, благодаря теореме 1, цепочка рассуждений замкнулась, и можно утверждать, что все свойства системы определяются плотностью $n_0(\mathbf{r})$ электронов в основном состоянии, поскольку по канонам квантовой механики вся информация, которую можно получить о свойствах системы, содержится в спектре и собственных функциях оператора \hat{H} [127].

Приведенное утверждение не является конструктивным, поскольку не дает конкретных рецептов по поводу того, как реализовать описанные выше связи, избегая решения уравнения (2.1). Некоторую ясность в этот вопрос вносит вторая теорема Кона-Хоэнберга, утверждающая, что на множестве возможных распределений $n(\mathbf{r})$ для всякого потенциала $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ существует универсальный функционал энергии $E[n(\mathbf{r})]$, достигающий своего минимума, равного энергии основного состояния системы E_0 , когда $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$. Таким образом, наряду с известным вариационным принципом квантовой механики, утверждающим, что $E_0 \leq E[\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n)] \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ и $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, когда $\Psi = \Psi_0$, существует

ограниченный снизу функционал $\tilde{E} = \tilde{E}[n(\mathbf{r})]$, такой что $\min \tilde{E}[n(\mathbf{r})] = E_0$, если $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$.

Таким образом, энергию основного состояния E_0 и отвечающую ей электронную плотность $n_0(\mathbf{r})$ можно найти с помощью вариационного принципа, избегая определения волновой функции основного состояния Ψ_0 .

Осталось ответить на последний вопрос: как определить функционал $\tilde{E}[n(\mathbf{r})]$ явно? Хоэнберг и Кон показали, что он имеет вид:

$$\tilde{E}[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}),$$

где $F[n(\mathbf{r})]$ – «универсальный» функционал, который описывает кинетическую энергию электронов и их обменно-корреляционное взаимодействие (одинаков для всех электронных систем). Установление вида этого функционала составляет одно из направлений исследований в области DFT – orbital-free DFT [128-130]. С использованием предлагаемых в этих работах аппроксимаций для $F[n(\mathbf{r})]$ можно получить результаты за относительно малое время, иногда даже быстрее, чем с применением эмпирических подходов, однако, эти результаты, как правило, менее точные, чем в традиционных неэмпирических подходах [131].

Кон и Шэм в 1965 г. [132], следуя Хартри, заменили систему взаимодействующих электронов системой невзаимодействующих фермионов (электронов Кона-Шэма) в эффективном самосогласованном потенциале, переписав при этом функционал энергии в следующем виде:

$$\tilde{E}[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \Phi(\mathbf{r}) \right] + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})],$$

где $T_0[n(\mathbf{r})]$ – кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов, $\Phi(\mathbf{r})$ – потенциал Хартри, описывающий электростатическое отталкивание электронов, $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$ – обменно-корреляционная поправка. В этом случае неизвестное слагаемое (E_{XC}) оказывается малым, и задача сводится к задаче о невзаимодействующих электронах во внешнем поле вида:

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \Phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

Решать задачу о невзаимодействующих частицах сравнительно легко, однако вышеупомянутые теоремы не предлагают никакого точного метода определения

вида обменно-корреляционной поправки. Поэтому был предпринят ряд попыток оценить обменно-корреляционный потенциал приближенно:

1. Приближение локальной электронной плотности. Строго говоря, обменно-корреляционный потенциал $V_{XC} = \delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]/\delta n(\mathbf{r})$ является нелокальным – его величина в данной точке \mathbf{r} зависит от распределения плотности заряда по всей системе. Однако в этом приближении считается, что потенциал V_{XC} зависит только от электронной плотности в точке \mathbf{r} , т.е. $V_{XC} = V_{XC}(n(\mathbf{r}))$ (потенциал теперь является не функционалом, а функцией от $n(\mathbf{r})$). Обменно-корреляционная поправка обычно вычисляется с помощью метода квантового Монте-Карло для простой системы: однородного электронного газа – газа с равномерным распределением электронной плотности n в пространстве. Этим методом выясняется зависимость $V_{XC}(n)$, которая затем используется для оценки этого потенциала в точке \mathbf{r} неоднородно распределенного газа электронов, имеющего в этой точке плотность $n = n(\mathbf{r})$.

2. Приближение локальной спиновой плотности (LSDA). Это приближение есть обобщение предыдущего приближения на случай спин-поляризованных систем, содержащих неспаренные электроны, например, радикалов. Если таких электронов нет, то LSDA эквивалентен LDA.

3. Приближение обобщенных градиентов (GGA). В отличие от предыдущего приближения, здесь делается попытка учесть неоднородности в электронной плотности путем введения в V_{XC} зависимости не только от электронной плотности, но и от ее градиента: $V_{XC} = V_{XC}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$. При этом учитывается также эффект «обменной дырки», возникающий из-за принципа Паули.

4. Функционалы, включающие поправки на ван-дер-ваальсовое взаимодействие (подробнее см. раздел 2.2.4).

5. Гибридные функционалы. Все приведенные выше приближения для обменно-корреляционного функционала являются локальными, и в них электрон взаимодействует с электронной плотностью всей системы, а значит – сам с собой. Такая ошибка «самовзаимодействия» приводит к завышению энергии

электронов в валентной зоне, что, в свою очередь, вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны [133]. Для уменьшения этой ошибки используют аппроксимации для точного (нелокального) обменного потенциала Хартри-Фока. В зависимости от включаемой в расчет доли этого потенциала и вида корреляционного потенциала, различают несколько типов гибридных функционалов: PBE0 [134], HSE [135-137] и др.

В настоящее время процесс усовершенствования приближений для описания обменно-корреляционного потенциала продолжается: вносятся новые поправки в существующие методы и разрабатываются новые подходы [138, 139].

2.1.4. Псевдопотенциалы

В интересующих нас низкоэнергетических системах, где возможны химические, но невозможны ядерные превращения, основную роль в образовании химических связей играют валентные электроны. Электроны остова сильно связаны с ядром и поэтому довольно устойчивы к воздействию каких-либо внешних факторов. Их вклад в полную энергию системы почти не изменяется при формировании/разрушении связей между атомами. Основным эффектом от их присутствия заключается в экранировании кулоновского заряда ядра. Волновые функции остовных электронов сильно локализованы вблизи ядра и поэтому вызывают быстрые осцилляции волновых функций валентных электронов из-за требования их ортогональности к волновым функциям электронов остова. Это сильно затрудняет моделирование низкоэнергетических систем.

С другой стороны, поскольку нас интересует не весь энергетический спектр системы, а только его узкий интервал, в котором происходят химические превращения, то можно заменить сильный кулоновский потенциал ядра на потенциал более слабый, но хорошо воспроизводящий собственные значения сильного потенциала в узком интервале энергий. Эта идея была впервые высказана в середине 30-х годов Хеллманном (Ганс Хеллманн) и вскоре реализована Ферми, правда, в связи с теорией рассеяния нейтронов веществом. В физике конденсированного состояния этот подход в 60-е годы оформился в виде весьма

эффективного расчетного метода, называемого методом псевдопотенциала. Этот метод может быть сформулирован как из первых принципов [140], так и с помощью модельных соображений [141]. Сейчас он существует во множестве версий и применяется в самых разных ситуациях.

Метод псевдопотенциала использует также то обстоятельство, что в химических превращениях участвуют только внешние, слабосвязанные с ядром (валентные) электроны, в то время как электроны внутренних оболочек (электроны остова) практически не изменяют своих состояний. Состояния остовных электронов могут быть определены заранее и достаточно точно, например, методом Хартри-Фока. Тогда задача сводится к расчету состояний только валентных электронов, что существенно сокращает объем вычислений.

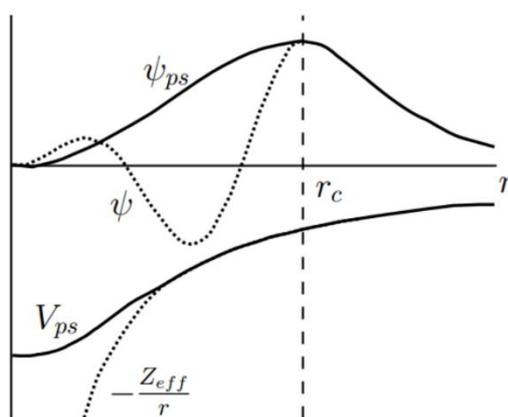


Рисунок 2.2. Истинный потенциал и волновая функция электрона (пунктирные кривые) в сравнении с псевдопотенциалом и псевдо-волновой функцией (сплошные кривые) [142]

Схематически взаимоотношения между истинным потенциалом и волновой функцией, с одной стороны, и псевдопотенциалом и псевдо-волновой функцией, с другой стороны, показаны на рис. 2.2 на примере модельного псевдопотенциала. Этот потенциал имеет конечную глубину и определенный радиус, r_c , имеющий порядок радиуса остова (core radius), за пределами которого он полностью совпадает с истинным потенциалом остова (рис. 2.2). Псевдо-волновые функции при $r = r_c$ гладко сопрягаются с истинными волновыми функциями электрона в поле остова. В отличие от последних, псевдо-волновые функции не имеют узлов в области остова и поэтому могут быть аппроксимированы небольшим числом плоских волн [143].

Чем меньше модельный радиус r_c , тем ближе псевдопотенциал к истинному ядерному потенциалу и тем больше кривизна псевдо-волновых функций, а значит и число плоских волн, необходимое для корректного описания этих функций. Выбор величины r_c является ответственной операцией, поскольку определяет требуемые вычислительных ресурсы и влияет на трансферабельность псевдопотенциала (возможность перенесения его параметров от одной системы к другой).

Важной характеристикой псевдопотенциала является его способность сохранять норму псевдо-волновой функции. Сохраняющие норму псевдопотенциалы являются трансферабельными, но при этом, как правило, используемые в них величины r_c оказываются меньше, чем других версиях этого метода (за что их называют «жесткими» псевдопотенциалами [112]). Именно такие псевдопотенциалы используются в пакете SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [144, 145], с помощью которого выполнена большая часть расчетов настоящей работы. Если не требовать сохранения нормы, это приведет к созданию «ультрамягких» псевдопотенциалов. Такие псевдопотенциалы часто используются в тех расчетных методах, где в качестве базисного набора берутся плоские волны, поскольку это позволяет уменьшить необходимый размер базиса. В частности, ультрамягкие псевдопотенциалы применяются в пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [146-148], который также использовался в настоящей работе.

Подобным псевдопотенциальному подходу является метод проектора присоединенных волн, в котором волновые функции остовных электронов используются, но в измененном виде («вспомогательные» волновые функции). Эти видоизмененные волновые функции остовных электронов гораздо проще раскладываются в базисе плоских волн, именно поэтому данный подход распространен в пакетах, использующих базис плоских волн.

2.1.5. Базисные наборы и ошибка суперпозиции

Для численного решения задачи в приближении Кона-Шэма необходимо перейти от дифференциальных уравнений к матричным. С этой целью волновую функцию системы аппроксимируют линейной комбинацией конечного числа функций из некоторого ортонормированного набора (базиса). Существует множество рецептов для выбора базиса. Наиболее популярными являются представление волновой функции в виде плоских волн и атомноподобных орбиталей. При выборе базиса обычно стремятся к тому, чтобы базисные функции отвечали характеру электронных состояний в изучаемой системе (при моделировании систем с делокализованными электронами, например, металлов, выгодно использовать базис плоских волн, а для моделирования систем с ковалентными связями – базис из функций, хорошо описывающих локализованные электронные орбитали [142]). Этому рецепту следуют не всегда, многое зависит от доступности вычислительных ресурсов и соответствующего программного пакета DFT. В табл. 2.1 приведено сравнение упомянутых базисных наборов.

Для достижения высокой точности за разумное время счета, что необходимо при моделировании достаточно больших систем со значимым объемом пустот (например, углеродных нанотрубок), больше подходит базис атомноподобных орбиталей. Однако в интересующей нас ситуации – при расчете энергий связи в слабосвязанных системах, где важную роль играет дисперсионное взаимодействие – использование такого базиса может привести к существенной погрешности, известной как ошибка суперпозиции базисного набора [149]. Эта ошибка возникает из-за несоответствия размеров базисных наборов системы в целом (адсорбат + адсорбент) и ее частей – адсорбат и адсорбент по отдельности. Это приводит к завышению полных энергий частей системы и, следовательно, к переоценке энергии связи между этими частями. Для уменьшения этой ошибки используют так называемые уравнивающие поправки Бойса-Бернарди [150]. Для этого полные энергии частей системы вычисляются в том же базисе, что и для целой системы, путем добавления недостающих базисных функций введением так

называемых атомов-призраков – ghost atoms. Подробнее об этой процедуре будет рассказано ниже, в разделе 2.2.3. Заметим, что базис плоских волн не подвержен такой ошибке, поскольку не зависит от атомного состава модели в расчетной ячейке, а зависит только от ее размеров и выбранного энергетического порога.

Таблица 2.1.

Методы представления базисного набора [151]

Метод	Достоинства	Недостатки
Плоские волны	<ul style="list-style-type: none"> • Упрощает применение быстрого преобразования Фурье (FFT) • Простая теория • В пределе дает полный базис • Систематическая сходимость (более высокая точность достигается путем использования волн больших энергий) • Не зависит от положения атомов в системе 	<ul style="list-style-type: none"> • Для хорошей точности требуются сотни волн на атом • Плоские волны не затухают во всем пространстве, что делает расчеты более громоздкими • Описание пустот требует таких же вычислительных затрат, как и областей, занятых веществом • Плохая сходимость для локализованных (d, f) орбиталей • Требуют внимательности при расчетах с изменением объема ячейки: напряжение Пьюли (Pulay stress)
Атомноподобные орбитали	<ul style="list-style-type: none"> • Для эффективного описания требуется сравнительно небольшое число базисных функций • Сравнительно малые затраты времени и памяти CPU • Простая и ясная физическая интерпретация (анализ электронных популяций, плотности состояний и пр.) • Описание пустот почти не вызывает вычислительных затрат • Может быть достигнута высокая точность при малом размере базиса 	<ul style="list-style-type: none"> • Нет систематического пути к повышению точности • Зависит от положения атомов в системе • Необходим предварительный поиск подходящих параметров базиса для корректного описания исследуемой системы • Требуют внимательности при расчете сил, действующих на ионы: силы Пьюли (Pulay forces)

2.1.6. Первопринципная молекулярная динамика

Стандартные подходы функционала электронной плотности позволяют точно вычислить свойства системы в основном состоянии (т.е. при температуре 0 К). Однако в большинстве случаев исследователям интересно поведение системы при конечной температуре или в некотором диапазоне рабочих температур. Моделирование верхнего уровня (классическая молекулярная динамика) в таких случаях оказывается не очень надежным, если изменение температуры

сопровождается химическими превращениями – образованием/разрушением связей или, иначе, изменением характера и параметров межчастичных взаимодействий. Кроме того, при исследовании новых материалов классическую молекулярную динамику нельзя применять до тех пор, пока не появятся опытные данные, под которые можно будет подогнать параметры межчастичного взаимодействия, или не будут сделаны *ab-initio* расчеты силовых полей. Молекулярная динамика, исходящая из первых принципов (AIMD – Ab Initio Molecular Dynamics), лишена этих ограничений.

В отличие от DFT, где и ионы, и силы, действующие на них, трактуются квантово-механически, в AIMD для упрощения расчетов либо ионы, либо силы, действующие между ними, трактуются классически. Более распространен подход, в котором ионы описываются классически, а силовое поле рассчитывается с помощью функционала энергии, полученного из DFT.

В любом случае, динамика атомов описывается вторым законом Ньютона:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla_i E, \quad (2.2)$$

где \mathbf{r}_i – положение i -го атома с массой m_i , \mathbf{F}_i – сила, действующая на этот атом, E – полная энергия системы (зависит от положения атомов и электронной плотности). Для интегрирования системы уравнений (2.2) существует несколько подходов, имеющих свои плюсы и минусы: алгоритм Эйлера, алгоритм Верле и др. [112]. Основным параметром, определяющим точность расчетов по этим алгоритмам, является шаг интегрирования по времени. Как обычно, выбор этого шага представляет собой компромисс между точностью расчета и вычислительными затратами. Увеличением шага можно сократить затраты, но накапливающаяся при этом ошибка численного интегрирования может увести систему в «необитаемые» области фазового пространства. На рис. 2.3 представлены результаты моделирования системы из 108 атомов, иллюстрирующие значение выбора временного шага. Из зависимости $E_{\text{tot}}(t)$ (рис. 2.3a) видно, что при $\Delta t = 0,25$ фс спустя $\sim 3,4$ пс происходит скачок полной энергии системы, а температура при этом начинает скакать в интервале от 0 К до

10^6 К (рис. 2.3б). При уменьшении шага интегрирования до $\Delta t = 0,20$ фс скачки исчезают, по крайней мере на исследованном временном интервале.

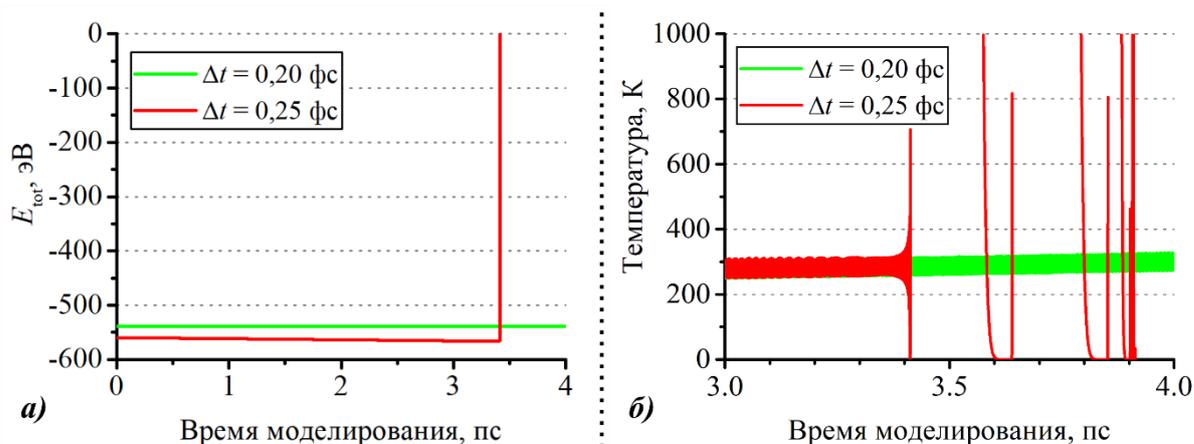


Рисунок 2.3. AIMD моделирование нагрева от 200 К до 300 К системы из 108 атомов (адсорбция водорода на декорированном Са монослое SiC_8): зависимость от времени моделирования а) полной энергии (термостат + исследуемая система) и б) температуры исследуемой системы

Во всех расчетах, приведенных в данной работе, использовался канонический ансамбль (с постоянным числом частиц, объемом ячейки и температурой – NVT-ансамбль). Наиболее простой способ поддержания необходимой температуры системы – масштабирование скоростей через каждые несколько временных шагов. При этом, однако, не сохраняется полная энергия системы и теряется обратимость ее поведения во времени (вытекающая из вида уравнений Ньютона (2.2)). Другой способ поддержания температуры – добавление в систему термостата (тела с настолько большой теплоемкостью, что его обмен теплом с моделируемой системой не влияет на его температуру). Взаимодействие термостата с исследуемой системой может задаваться разными способами. Наиболее популярны термостаты Андерсона [152], Нозе-Гувера [153, 154] и Ланжевена [155, 156]. В данной работе использовался термостат Нозе-Гувера.

При расчетах AIMD важно предварительно привести систему в равновесие с термостатом. Если начальная структура берется из DFT расчетов при 0 К, то сначала необходимо плавно довести систему до необходимой температуры (иначе модель испытает тепловой «шок»), а затем дать ей некоторое время, чтобы прийти в тепловое равновесие с термостатом при этой температуре. Только после такой процедуры можно запускать расчет интересующих свойств (так называемый production run), в котором результаты не будут зависеть от предыстории системы.

Хотя в теории при использовании термостата Нозе-Гувера полная энергия системы (термостат + исследуемая структура) должна оставаться постоянной, на практике численные алгоритмы могут нарушать это требование. Приемлемой считается скорость изменения энергии (дрифт) не более чем 10 мэВ/пс/атом. В противном случае стоит проверить сходимость расчетов электронной плотности или уменьшить временной шаг интегрирования. На рис. 2.4 представлен пример оценки скорости изменения энергии для системы из 104 атомов. Хорошо видно, что полная энергия моделируемого NVT ансамбля почти линейно растет со временем со скоростью 0,71 мэВ/пс/атом, то есть, вполне приемлемым образом. Зависимость скорости изменения полной энергии от шага интегрирования по времени можно проиллюстрировать следующим примером. В NVT ансамбле из 99 атомов (силиграфен, декорированный атомами кальция) при шаге интегрирования 0,5 фс дрифт полной энергии составил 0,91 мэВ/пс/атом, а при шаге интегрирования 0,25 фс – только 0,61 мэВ/пс/атом.

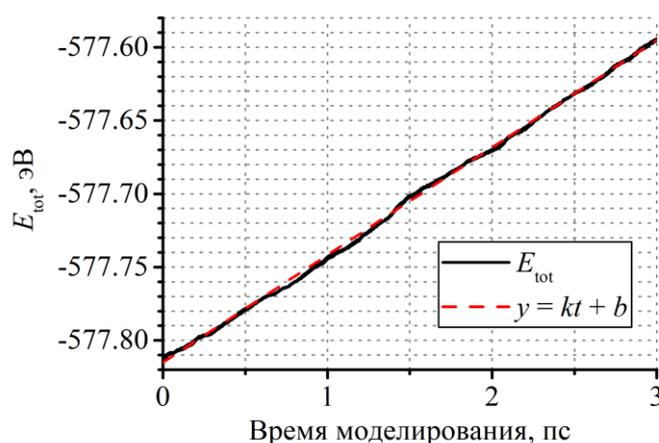


Рисунок 2.4. Зависимость полной энергии канонического ансамбля (термостат Нозе-Гувера + исследуемая система из 104 атомов) от времени моделирования. Шаг интегрирования $\Delta t = 0,25$ фс. Параметры аппроксимирующей прямой (красный пунктир): $k = 0,073$ эВ/пс, $b = -577,815$ эВ

2.2. Выбор параметров моделирования

2.2.1. Погрешность вычислений

Погрешность вычисления энергии связи зависит от точности определения полной энергии системы, и чем меньше ожидаемое значение энергии связи, тем более аккуратными должны быть вычисления полной энергии. На точность оценки полной энергии существенное влияние оказывает выбор параметров

моделирования, часть которых определяет схему вычислений (например, тип базисного набора, приближение для обменно-корреляционного функционала, тип термостата, граничные условия, наличие корректирующих поправок), а часть – точность вычислений в рамках принятой схемы (параметры дискретизации интегралов, энергия обрезки базиса плоских волн, параметр сходимости по энергии в самосогласованном шаге, параметр трансляции расчетной ячейки). При оптимизации геометрии полная энергия системы зависит также от выбора силового критерия сходимости (максимальной силы, действующей на атом): выбор грубого параметра ведет к завышению полной энергии системы, поскольку процесс оптимизации остановится на структуре, не достигшей минимума на энергетическом ландшафте системы, выбор слишком малого параметра может привести к попаданию в локальный минимум, далекий от оптимальной геометрии системы, и/или к многократному увеличению времени счета (особенно, если стартовая конфигурация была далека от оптимальной).

В данной работе использовались два пакета, основанные на теории функционала электронной плотности: SIESTA [144, 145] и VASP [146-148]. В обоих пакетах реализованы периодические граничные условия. На точность вычисления полной энергии влияет разбиение обратного пространства на k -точки. Общий рецепт выбора необходимого количества k -точек состоит в том, чтобы увеличивать их количество в нужных направлениях и сохранять минимальное их число в «ненужных» направлениях. Например, если моделируется слой атомов, то число k -точек в направлении, перпендикулярном слою, должно быть минимальным, а вдоль слоя – увеличиваться до тех пор, пока колебания полной энергии системы не станут достаточно малыми. Далеко за этот предел заходить не следует из соображений экономии компьютерных ресурсов. Опыт настоящей работы показывает, что при определении энергий связи водорода (которые могут быть весьма малыми), разумный порог погрешности в определении полной энергии составляет около 1 мэВ. На рис. 2.5 представлены зависимости полной энергии от числа k -точек для модели чистого графдиана (18 атомов углерода в расчетной ячейке), полученные в пакетах SIESTA и VASP. Видно, что начиная с $k = 9$

(т.е. с разбиения обратного пространства сеткой $9 \times 9 \times 1$) колебания полной энергии графдиана становятся меньше 1 мэВ в обоих пакетах. Поэтому значение $k = 9$ было выбрано как оптимальное по критерию точность/ресурс и использовалось везде далее при моделировании ячейки графдиана.

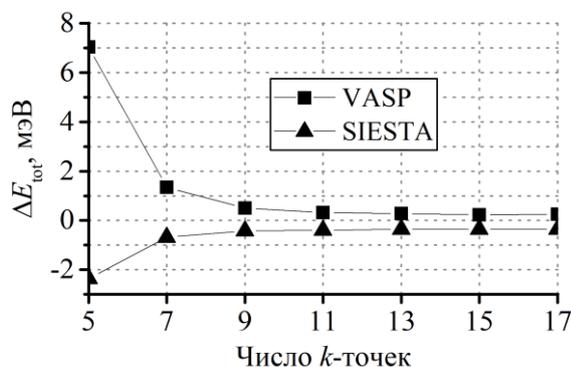


Рисунок 2.5. Зависимость полной энергии графдиана, вычисленной в пакетах SIESTA и VASP в приближении GGA, от числа k -точек. Для расчетов в SIESTA $\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}} + 2775,159$ эВ; для расчетов в VASP $\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}} + 152,357$ эВ

Численное значение интегралов, встречающихся в пакете SIESTA, зависит от разбиения пространства (густоты трехмерной сетки). Чем меньше шаг сетки, тем выше точность вычислений (мелкая сетка «видит» плоские волны, соответствующие кинетической энергии и эффективному потенциалу, из более широкого диапазона, чем крупная). Параметром, регулирующим густоту разбиения, является MeshCutoff, представляющий собой энергетический порог для используемого набора плоских волн:

$$E_{\text{cutoff}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e (\Delta x)^2},$$

где m_e – масса электрона, Δx – интервал разбиения пространства.

На рис. 2.6 представлены зависимости полной энергии модельной системы УНТ(5,5)@Li+N₂ (4 элементарные ячейки нанотрубки, один атом лития и одна молекула водорода, всего 83 атома) от параметра MeshCutoff для двух приближений (LDA и GGA). Для заданного значения MeshCutoff погрешность вычисления энергии определяется по ее колебаниям для значений MeshCutoff, близких к выбранному. Соответственно, для достижения точности вычисления полной энергии порядка 1 мэВ в приближении GGA необходимо взять энергетический порог разбиения пространства не меньше 360 Рб. В приближении

LDA сходимость к такой точности достигается гораздо быстрее, при 210 Рб. Заметим, что при использовании параметра MeshCutoff по умолчанию (100 Рб) в приближении обобщенных градиентов ошибка в вычислении полной энергии составляет почти 400 мэВ, что может быть даже больше, чем вычисляемая энергия связи, а в приближении локальной электронной плотности может возникнуть «эффект яичной коробки» (egg box effect): неестественная зависимость полной энергии системы от положения ядер относительно точек расчетной сетки [142]. Таким образом, для получения точных результатов в пакете SIESTA необходимо для каждой исследуемой системы проверять сходимость полной энергии по параметру MeshCutoff.

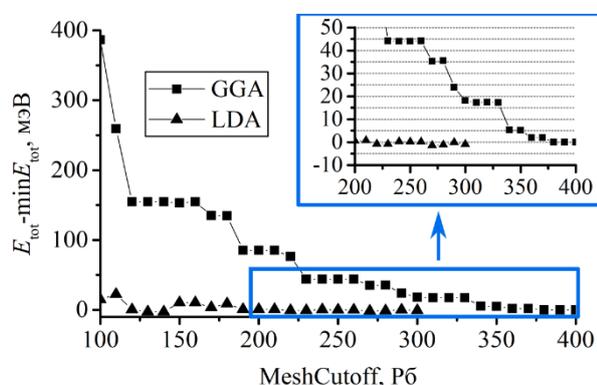


Рисунок 2.6. Зависимость полной энергии комплекса УНТ(5,5)@Li+H₂ в приближениях GGA и LDA от параметра разбиения пространства MeshCutoff. В GGA $\min E_{\text{tot}} = 13030,367$ эВ, в LDA $\min E_{\text{tot}} = 12465,600$ эВ

В пакете VASP, в котором волновая функция раскладывается по базису плоских волн, точность вычислений полной энергии также зависит от энергии обрезки этого базиса и задается параметром ENCUT. На рис. 2.7 представлены зависимости от ENCUT полной энергии графдиина и энергии связи молекулы водорода с GDY, рассчитанной по формуле $E_{\text{bind}} = E_{\text{GDY}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{GDY+H}_2}$, где E_{GDY} – полная энергия чистого графдиина, E_{H_2} – полная энергия изолированной молекулы водорода, $E_{\text{GDY+H}_2}$ – полная энергия графдиина с адсорбированной молекулой H₂.

Как видно из рис. 2.7, хотя полная энергия сходится достаточно медленно, энергия связи достигает нужной точности (менее 1 мэВ) при ENCUT ~ 600 эВ. Из-за того, что увеличение параметра ENCUT значительно «утяжеляет» расчет,

следует выбирать для него минимально возможное значение, совместимое с требуемой точностью вычислений энергии связи. Общее правило – для обеспечения высокой точности вычислений разницы энергий величина ENCUT должна быть не меньше, а лучше в $\sim 1,5$ раза больше максимального значения ENMAX (если моделируемая система состоит из атомов нескольких типов), приведенного в файлах псевдопотенциалов (POTCAR).

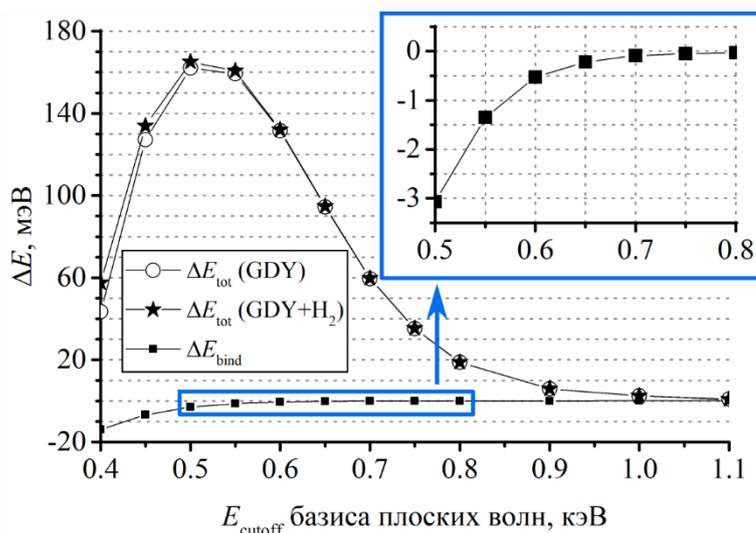


Рисунок 2.7. Зависимость от ENCUT величин $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{GDY}} = E_{\text{GDY}} + 152,488$ эВ и $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{GDY+H}_2} = E_{\text{GDY+H}_2} + 159,276$ эВ. На выноске – $\Delta E_{\text{bind}} = E_{\text{bind}} - 15$ мэВ

Наконец, для обеспечения точности расчетов необходимо оптимизировать также геометрические параметры расчетной ячейки модели. Во-первых, при использовании периодических граничных условий размеры ячейки должны быть такими, чтобы можно было пренебречь взаимодействием структуры со своими изображениями в соседних ячейках. Например, при моделировании двухмерной структуры нужно подобрать достаточно большой параметр трансляции в направлении, перпендикулярном слою. Особенно тщательно нужно выбирать этот параметр при расчетах в пакетах, использующих базис плоских волн, так как увеличение размера ячейки приводит к быстрому росту потребляемых компьютерных ресурсов. В табл. 2.2 представлены значения полной энергии фрагмента графдиана, вычисленной в пакете VASP ($\text{ENCUT} = 600$ эВ, разбиение k -пространства – $9 \times 9 \times 1$), в зависимости от размера ячейки вдоль направления, перпендикулярного слою. Видно, что 20 \AA достаточно, чтобы считать слои графдиана изолированными друг от друга. В случае расчетов в пакете,

используемым в качестве базиса локальные атомные орбитали, можно спокойно брать сразу большие расстояния, так как в этом случае объем вакуума гораздо слабее влияет на потребляемые ресурсы. Однако, в пакете SIESTA все же можно встретить ошибку, вызываемую слишком большой ячейкой моделирования (расчет останавливается до начала первого шага расчета электронной плотности с ошибкой «killed with signal 9»). В этом случае необходимо уменьшить параметр трансляции в одном или сразу в нескольких направлениях.

Таблица 2.2.

Зависимость полной энергии фрагмента графдиена E_{GDY} от размера d расчетной ячейки в направлении, перпендикулярном его плоскости

$d, \text{Å}$	5	10	15	20	25	30	35
$E_{GDY}, \text{эВ}$	-151,488	-152,355	-152,356	-152,357	-152,357	-152,357	-152,357

Во-вторых, необходимо определить равновесное значение параметра трансляции l и в направлениях вдоль моделируемой структуры, линейной или плоской. Соответствующая процедура заключается в расчете зависимости $E_{\text{tot}}(l)$ и определении l , отвечающего ее минимуму. Само значение E_{tot} при каждом (фиксированном) значении l находится путем оптимизации геометрии системы в целом (по всем оставшимся степеням свободы и до достижения критерия сходимости по силе). Для примера на рис. 2.8 представлены результаты оптимизации параметра трансляции вдоль оси нанотрубки УНТ(7,7) с атомом Li, адсорбированным на ее внешней поверхности. Расчетная ячейка содержала 112 атомов углерода и 1 атом лития, было выбрано 32 k -точки вдоль оси трубки, параметры MeshCutoff составляли 360 Рб для расчетов в приближении GGA и 210 Рб для расчетов LDA.

Для удобства на рис. 2.8 энергия отсчитывается от дна потенциальной ямы, тогда как абсолютное значение энергии в этой точке зависит от выбора модели и параметров расчета. Например, приближения GGA и LDA для рассматриваемого комплекса дают существенно разные абсолютные значения E_{tot} : $\min E_{\text{tot}} = -18201,212 \text{ эВ}$ и $-17414,032 \text{ эВ}$ для GGA и LDA, соответственно. Как правило, в приближении GGA величина равновесного параметра трансляции примерно на 1 % больше, чем в LDA [157]. Из рис. 2.8 видно, что этот параметр в

приближении обобщенных градиентов составляет 9,86-9,87 Å, а в приближении локальной плотности 9,78-9,79 Å. Таким образом, для трубки (7,7) разница в параметрах трансляции, соответствующих минимуму полной энергии комплексов, для приближений GGA и LDA получилась около 0,08 Å ($\approx 0,8\%$).

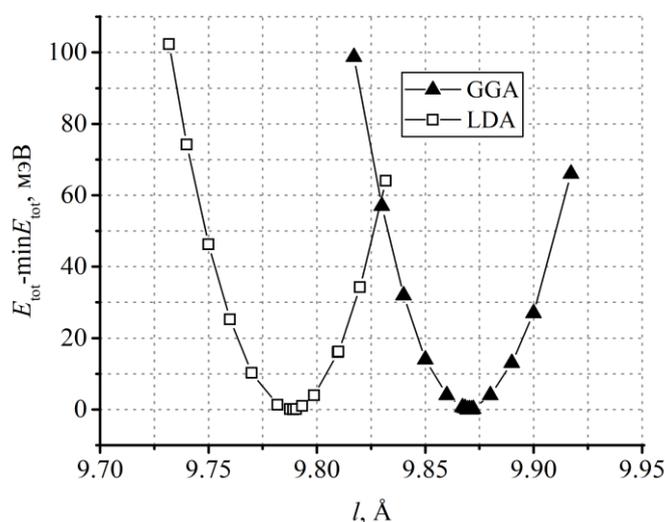


Рисунок 2.8. Зависимость полной энергии комплекса УНТ(7,7)@Li при внешней адсорбции лития от параметра трансляции l вдоль оси трубки

2.2.2. Оптимизация базисного набора

Если при оптимизации базиса в пакете VASP, где волновая функция раскладывается по плоским волнам, все делается относительно просто, то расчеты в пакете SIESTA, где реализован подход атомноподобных орбиталей, требуют довольно большой подготовительной работы. В самом пакете к базисным наборам предъявляются только два требования: представимость функций в виде произведения радиальной и сферической частей и локализация в ограниченной области пространства, позволяющая ввести радиус обрезания, за пределами которого функцию можно считать равной нулю. Поэтому как таковых стандартных базисных наборов в SIESTA не существует, наоборот, пользователь может самостоятельно задавать профиль базисной функции, радиус ее обрезания, количество функций в базисе и даже положение относительно центра атома [144]. Кроме того, в данном пакете реализован метод, основанный на численном решении уравнения Кона-Шэма с использованием атомных псевдопотенциалов, который позволяет генерировать атомноподобные базисные наборы по схеме Санки

(Sankey) [144]. С помощью этого метода пользователь может регулировать различные параметры, определяющие конкретный вид базиса, наиболее эффективного для исследуемой системы:

1. Размер базиса. Минимальный набор – single- ζ (SZ), в котором каждой орбитали атома отвечает одна базисная функция. Число базисных функций на орбиталь может увеличиваться за счет добавления модифицирующих функций: double- ζ (DZ), triple- ζ (TZ) и т.д. [158], однако слишком большой базис может привести к существенному увеличению времени расчета, а иногда и сделать его невозможным [157].

2. Поляризация орбиталей. Добавление в базис функций, получающихся при наложении на изолированный атом небольшого внешнего электрического поля: SZ \rightarrow SZP, DZ \rightarrow DZP, TZ \rightarrow TZP и т.д. [158].

3. Радиус обрезания орбиталей (r_{cut}).

4. Splitnorm (для базисов размера DZ и больше). Определяет радиус модифицированных орбиталей исходя из доли в норме орбиталей базиса SZ. Этот и предыдущий параметр можно задавать отдельно для каждого типа атомов в системе с помощью блока PAO.Basis.

Для получения точных результатов достаточно взять базис размера DZP, более широкие базисы незначительно уменьшают погрешность, при этом существенно увеличивают время расчета [157]. Радиус базисных функций и их модификаций, напротив, необходимо подбирать для каждой отдельной задачи. Если исследуемая система состоит из атомов одного типа, то при оптимизации базиса необходимо отслеживать полную энергию системы и какую-либо ее геометрическую характеристику, например, длину характерной связи (или, если ячейка моделирования очень маленькая, то параметр P , имеющий размерность давления и показывающий, насколько далеки геометрические параметры ячейки от оптимальных). При этом необходимо выбрать минимальный радиус обрезки орбитали, при котором и полная энергия системы, и геометрический параметр принимают установившиеся значения (колеблются в допустимых пределах). Параметр SplitNorm, как правило, выбирают по минимуму полной энергии (следа

при этом за характерным расстоянием). Для примера на рис. 2.9 представлена процедура оптимизации параметров базиса для орбиталей H^{1s} в случае молекулы водорода и C^{2p} в случае структуры енина. Все расчеты проводились в приближении обобщенных градиентов с $\text{MeshCutoff} = 360$ Рб. В случае водорода моделировалась изолированная молекула H_2 (размер ячейки $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$, 1 k -точка), в случае енина параметры моделирования представлены в разделе 4.2.1.

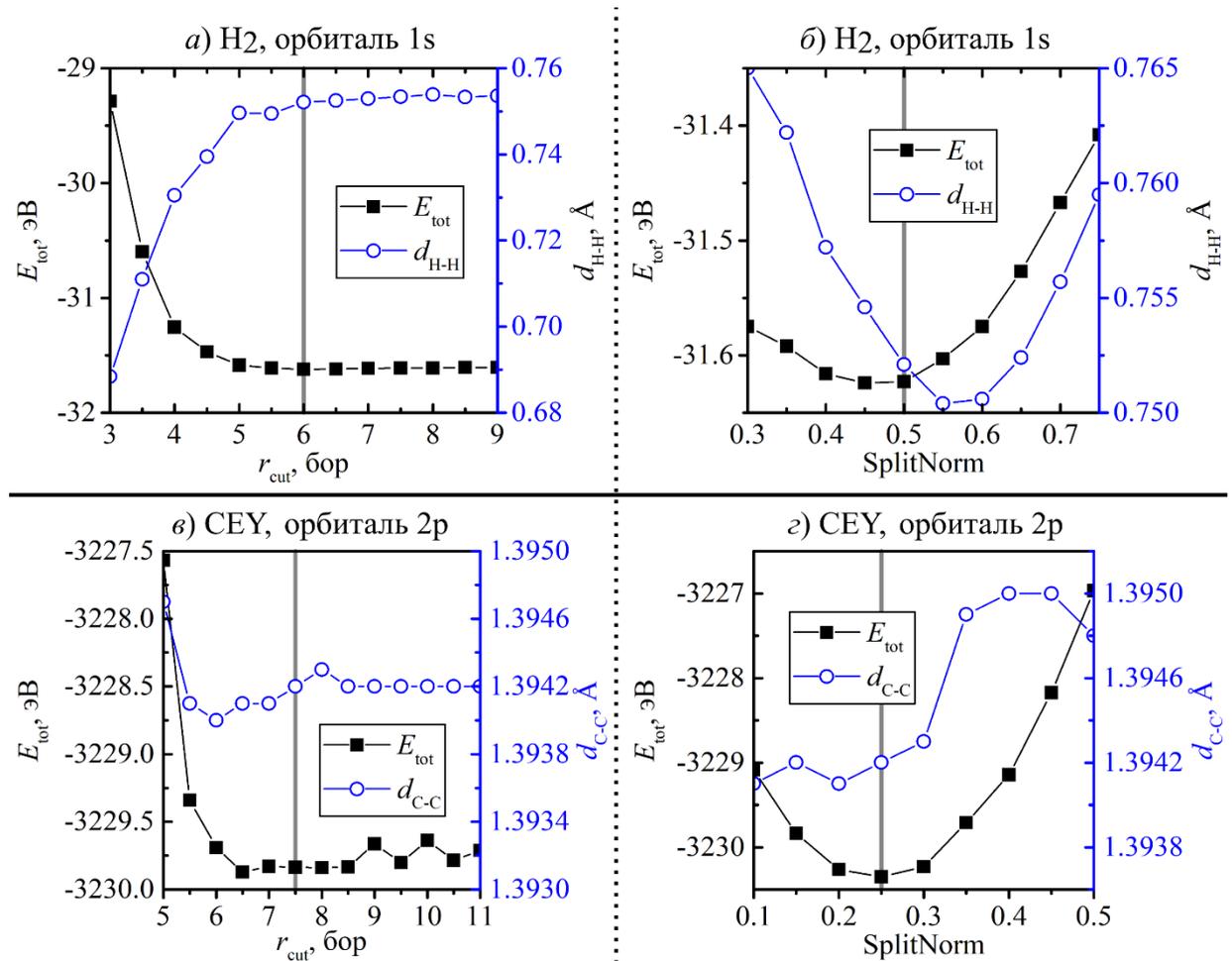


Рисунок 2.9. Зависимость полной энергии системы и характеристического расстояния от а) и в) радиуса обрезки орбитали; б) и г) параметра SplitNorm орбитали. Серая линия указывает на выбранные значения параметров. (1 бор \equiv радиус Бора $\approx 0,529 \text{ \AA}$)

Как видно из рис. 2.9а, зависимости $E_{\text{tot}}(r_{\text{cut}})$ и $d_{H-H}(r_{\text{cut}})$ существенны только при $r_{\text{cut}} < 6$ бор, а далее эти зависимости практически исчезают, достигнув значений $-31,622 \text{ эВ}$ и $0,755 \text{ \AA}$, соответственно. Заметим, что расстояние d_{H-H} для основного состояния молекулы H_2 известно с хорошей точностью из экспериментов и прецизионных расчетов. Согласно [159] оно составляет $0,741 \text{ \AA}$, что на 1,9 % меньше, чем величина, приведенная выше. Если добавить в базис для H^{1s} модифицирующую орбиталь (см. рис. 2.9б) и оптимизировать ее

радиус обрезания r_{mcut} (через параметр SplitNorm) по критерию полной энергии, тогда получим $d_{\text{H-H}} \cong 0,752 \text{ \AA}$, а если оптимизировать r_{mcut} по критерию минимальности расстояния H-H, то получим чуть меньшее значение ($0,750 \text{ \AA}$). Таким образом, добавление модифицирующей орбитали не слишком помогло улучшению предсказательной способности метода в отношении длин связей, разница с опытными данными уменьшилась всего на 0,7 %. Из рис. 2.9б видно, что уменьшить эту погрешность не удастся ни при каком выборе r_{mcut} . Таким образом, для дальнейших вычислений было выбрано значение SplitNorm = 0,5, соответствующее минимуму энергии.

Из рис. 2.9в видно, что при варьировании радиуса обрезки орбитали после достижения $r_{\text{cut}} = 7,5$ бор $d_{\text{C-C}}$ устанавливается на одном уровне ($1,3942 \text{ \AA}$). Так как больший радиус обрезки орбитали требует больших компьютерных ресурсов, именно величина $r_{\text{cut}} = 7,5$ бор была выбрана в качестве оптимальной. При выборе параметра SplitNorm зависимость полной энергии имеет выраженный минимум при значении SplitNorm = 0,25, которое было взято в качестве оптимального.

В таблице 2.3 представлены оптимизированные параметры орбиталей для углерода в тех аллотропных формах, которые были исследованы в данной работе (дополнительно указаны параметры для углерода, которые используются по умолчанию в пакете SIESTA при задании DZP базиса и псевдопотенциала из [160]).

Таблица 2.3.

Оптимальные параметры орбиталей C^{2s} и C^{2p} для разных аллотропных форм углерода

Система		УНТ	карбин	енин	графдиин	графит	по умолчанию
C^{2s}	r_{cut} , бор	8,03	8,03	8,66	8,03	7,64	4,09
	SplitNorm	0,27	0,35	0,35	0,35	0,35	0,15
	r_{mcut} , бор	3,03	2,81	2,81	2,81	2,81	3,35
C^{2p}	r_{cut} , бор	10,06	7,64	7,64	9,57	8,66	4,87
	SplitNorm	0,26	0,24	0,24	0,20	0,24	0,15
	r_{mcut} , бор	3,18	3,26	3,27	3,52	3,27	3,48

Из табл. 2.3 видно, что, во-первых, для разных систем оптимальные параметры немного различаются. Во-вторых, для всех систем оптимизированные

параметры достаточно сильно отличаются от параметров, используемых в пакете SIESTA по умолчанию, особенно это заметно в случае параметра r_{cut} . Таким образом, параметры по умолчанию нужно использовать с осторожностью, и для каждой новой системы желательно оптимизировать базисный набор.

Особого внимания требует оптимизация базиса для системы, состоящей из атомов разного типа. В [161] на примере карбида тантала было показано, что в этом случае в процессе оптимизации параметров базисного набора необходимо следить за дополнительными физическими свойствами системы (например, за зарядами на атомах). Выбирать следует такой базис, при котором эти свойства моделируются корректно, даже если этот базис не соответствует минимуму полной энергии системы, как это произошло с параметром SplitNorm при моделировании TaC.

2.2.3. Оценка ошибки суперпозиции базисного набора

Как уже было упомянуто в разделе 2.1.5, при использовании атомноподобного базисного набора в расчетах энергий связи необходимо помнить об ошибке суперпозиции базисного набора и делать поправку к вычисляемой энергии. Покажем, насколько сильно может влиять эта поправка на результат в случае адсорбции водорода на некоторых углеродных наноструктурах (УНТ, графдиин (GDY), енин (CEY)). Расчеты проводились с использованием двух приближений для обменно-корреляционного функционала – GGA и LDA, конфигурации базисных наборов можно посмотреть в табл. 2.3, параметры моделирования (размер ячейки, сходимость по силе, разбиение обратного пространства и т.д.) приведены в разделах 3.1.1 (для УНТ), 4.1.1 (для GDY) и 4.2.1 (для CEY). Энергия связи водорода рассчитывалась по следующей формуле:

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{bind}}^{\text{BSSE}} + E_{\text{CP}} = E_{\text{base}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{base+H}_2} + E_{\text{CP}}, \quad (2.3)$$

где $E_{\text{base+H}_2}$ – полная энергия комплекса (углеродный наноматериал + молекула водорода), E_{base} – энергия того же комплекса без водорода, E_{H_2} – энергия изолированной молекулы H_2 , E_{CP} – поправка Бойса-Бернарди. Заметим, что для более удобного графического представления результатов при расчете энергий связи во всей работе использовался порядок слагаемых, обратный традиционному

(когда из полной энергии получившейся структуры вычитаются полные энергии исходных структур). Соответственно, если $E_{\text{bind}} > 0$, это говорит о связывании молекулы водорода адсорбентом, и чем больше значение E_{bind} , тем сильнее эта связь.

Поправки Бойса-Бернарди рассчитывались следующим образом:

$$E_{\text{CP}} = E_{\text{base-ghost}} - E_{\text{base}}^0 + E_{\text{add-ghost}} - E_{\text{add}}^0, \quad (2.4)$$

где $E_{\text{base-ghost}}$ – полная энергия материала-основы, вычисленная в полном базисе (материал-основа + декорирующий элемент), E_{base}^0 – полная энергия основы, вычисленная в базисе только материала-основы, $E_{\text{add-ghost}}$ – полная энергия декорирующего компонента, вычисленная в полном базисе, E_{add}^0 – полная энергия декорирующего компонента, вычисленная в базисе этого компонента. В данном случае, материал-основа – углеродная структура, декорирующий компонент – молекула водорода. При расчете всех этих энергий бралась геометрия соответствующей структуры «углеродный материал + молекула водорода» после оптимизации, дальнейшей релаксации не производилось (single-point calculation). Данная поправка всегда должна быть отрицательной. Результаты расчета энергии связи молекулы водорода с углеродной структурой, а также величина поправки Бойса-Бернарди для разных материалов и разных параметров базиса представлены в таблице 2.4.

Из табл. 2.4 видно, что почти во всех случаях после оптимизации базиса величина «уравновешивающей» поправки значительно падает (почти в 8 раз в случае большой поры графдиина). При этом даже в случае оптимального базиса поправка Бойса-Бернарди часто вносит заметный вклад в значение энергии связи (особенно в случае GGA расчетов, где $|E_{\text{CP}}|$ может в несколько раз превышать E_{bind}). Как правило, в LDA расчетах $|E_{\text{CP}}|$ больше, чем в GGA, но при этом, ожидаемо, E_{bind} тоже больше, поэтому получающееся отношение $|E_{\text{CP}}|/E_{\text{bind}}$ в LDA расчетах оказывается меньше, чем в расчетах GGA. Вместе с тем, нельзя однозначно заявить о том, что E_{bind} существенно изменяется после оптимизации базисного набора: в ряде случаев, например, при внешней сорбции на УНТ(5,5) или

при сорбции в большой поре графдиина в приближении LDA, E_{bind} почти не изменяется после оптимизации базиса, тогда как в других случаях это изменение может быть очень значительным.

Таблица 2.4.

Энергия связи водорода (E_{bind} , мэВ) и величина поправки Бойса-Бернарди ($|E_{\text{CP}}|$, мэВ)

Базисный набор	УНТ(5,5)				Енин		Графдиин			
	внешняя		внутренняя				большая пора		малая пора	
	E_{bind}	$ E_{\text{CP}} $								
GGA										
оптимальный	5	44	35	231	12 (18)	43	8 (15)	47	10 (14)	57
по умолчанию	-15	205	22	318	40	230	-34	369	-17	184
LDA										
оптимальный	70	71	238	234	104 (105)	44	120 (122)	86	91 (87)	110
по умолчанию	69	233	168	345	112	301	127	428	169	117

Для сравнения, энергии связи водорода с 2D материалами были также посчитаны с использованием базиса плоских волн в пакете VASP. Напомним, что упомянутый базис не подвержен ошибкам суперпозиции базисного набора. Результаты этих расчетов также приведены в табл. 2.4 (в скобках). Видно, что после оптимизации базиса и внесения поправок Бойса-Бернарди все результаты, полученные с помощью атомноподобного базиса, согласуются с таковыми в базисе плоских волн с точностью до погрешности вычислений. Этого нельзя сказать о результатах, полученных в атомноподобном базисе с параметрами, установленными по умолчанию. Таким образом, чтобы получить быстрые и точные результаты по энергии связи водорода с углеродными материалами, используя атомноподобные орбитали, необходимо оптимизировать базисный набор и учесть поправку Бойса-Бернарди.

2.2.4. Выбор приближения для обменно-корреляционного функционала

Во всех системах, исследованных в данной работе, значимый вклад во взаимодействие молекулярного водорода и углеродной структуры вносит ван-дер-ваальсовое (дисперсионное) взаимодействие. Это взаимодействие не является

локальным и вызывается квантовомеханическими флуктуациями электронной плотности, а не самой плотностью. Поэтому корректный учет такого взаимодействия в стандартных приближениях для обменно-корреляционного функционала (GGA и LDA) составляет некоторую проблему, которая пока находится в стадии решения. Вместе с тем, использование приближений GGA и LDA самих по себе позволяет оценить эффекты дисперсионных взаимодействий сверху и снизу [162]. Приближение локальной электронной плотности, LDA, дает результаты, близкие к MP2 [163] и экспериментальным данным [164], однако, часто завышает энергии связи [165] (MP n – априорные методы расчета электронной структуры, основанные на использовании теории возмущений n -го порядка; отличаются точностью и выдающейся вычислительной трудностью). С другой стороны, в приближении обобщенных градиентов энергия связи, как правило, недооценивается из-за недооценки дисперсионных взаимодействий [52, 166]. Расчеты с использованием более совершенных (и гораздо более затратных) методов [165] дают значения энергий связи молекулы водорода с углеродными структурами (графен и молекула бензена), лежащие между предсказаниями GGA и LDA.

В настоящее время известны попытки учесть дисперсионное взаимодействие с помощью поправок, полученных полуэмпирическим [167, 168] или аналитическим способом [169]. В данной работе были протестированы разные рецепты для описания дисперсионного взаимодействия. Сравним результаты их применения на примере адсорбции водорода на нанотрубках УНТ(7,7) и УНТ(7,7)@Li. Для моделирования использовались пакет SIESTA, стандартные приближения для обменно-корреляционного потенциала, GGA [170] и LDA [171], полуэмпирические поправки Гримме второго поколения DFT-D2 [167] для дисперсионного взаимодействия и аналитический ван-дер-ваальсовый функционал vdW-ВН [169] с исправленной обменной частью [172]. Все параметры моделирования представлены в разделе 3.1.1.

Сначала рассмотрим адсорбцию одной молекулы водорода на чистой УНТ(7,7). Энергия связи рассчитывалась по формуле (2.3), в данном случае

материалом-основой является УНТ(7,7), а поправки Бойса-Бернарди – по формуле (2.4). Помимо энергий связи водорода сравнивались и геометрические характеристики: ближайшее расстояние между центром молекулы водорода и поверхностью нанотрубки, $d_{\text{H}_2\text{-УНТ}}$. Результаты расчета E_{bind} и $d_{\text{H}_2\text{-УНТ}}$ представлены в табл. 2.5. Погрешность вычисления энергии составляла ~ 7 мэВ.

Таблица 2.5.

Энергии и длины связей одной молекулы водорода, адсорбированной на УНТ(7,7), рассчитанные в разных приближениях для обменно-корреляционного функционала

Приближение	GGA [170]	vdW-ВН [169,172]	DFT-D2 [167]	LDA [171]
Внешняя сорбция				
E_{bind} , мэВ	4	43	54	84
$d_{\text{H}_2\text{-УНТ}}$, Å	2,99	2,94	2,72	2,62
Внутренняя сорбция				
E_{bind} , мэВ	5	133	95	129
$d_{\text{H}_2\text{-УНТ}}$, Å	2,94	2,91	2,76	2,67

Видно, что минимальные оценки энергии связи водорода с трубкой, как и ожидалось, получились в приближении обобщенных градиентов, а максимальные – в приближении локальной электронной плотности. Учет различных поправок на ван-дер-ваальсовое (vdW) взаимодействие привел к величине E_{bind} в интервале между оценками GGA и LDA, причем ближе к предсказаниям LDA, чем GGA. Известно, что приближение локальной электронной плотности предсказывает, как правило, «укороченные» длины связей. Из табл. 2.5 видно, что рассматриваемый нами случай не стал исключением: минимальное расстояние между молекулой H_2 и УНТ получилось в расчетах LDA, максимальное – в приближении GGA, а использование поправок vdW привело к промежуточным значениям. Интересно заметить, что расстояние $d_{\text{H}_2\text{-УНТ}}$ слабо зависит от того, с какой стороны от стенки нанотрубки находится молекула водорода: $d_{\text{H}_2\text{-УНТ}}$ при внешней и внутренней сорбции отличаются не более, чем на 0,05 Å.

Рассмотрим теперь адсорбцию нескольких молекул водорода на комплексе УНТ@Li. Энергия связи H_2 рассчитывалась как $E_{\text{bind}} = E_{k-1} + E_{\text{H}_2} - E_k + E_{\text{CP}}$, где E_k – полная энергия комплекса УНТ(7,7)@Li с k адсорбированными молекулами водорода, E_{H_2} – энергия молекулы водорода, E_{CP} – поправка Бойса-

Бернарди, рассчитанная по формуле (2.4). В данном разделе рассматривались структуры с $k \leq k_{\max} = 4$, выбор структур для каждого k осуществлялся по процедуре, описанной в разделе 3.1.3. В качестве геометрической характеристики, характеризующей комплекс $\text{Li} + k\text{H}_2$, было выбрано среднее расстояние между центрами молекул H_2 и атомом лития, рассчитанное как $\langle d_{\text{Li}-\text{H}_2} \rangle = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k d_{\text{Li}-\text{H}_2}^i$. Результаты расчетов E_{bind} и $\langle d_{\text{Li}-\text{H}_2} \rangle$ для внешней и внутренней сорбции на комплексе $\text{УНТ}(7,7)@\text{Li} + k\text{H}_2$ представлены на рис. 2.10.

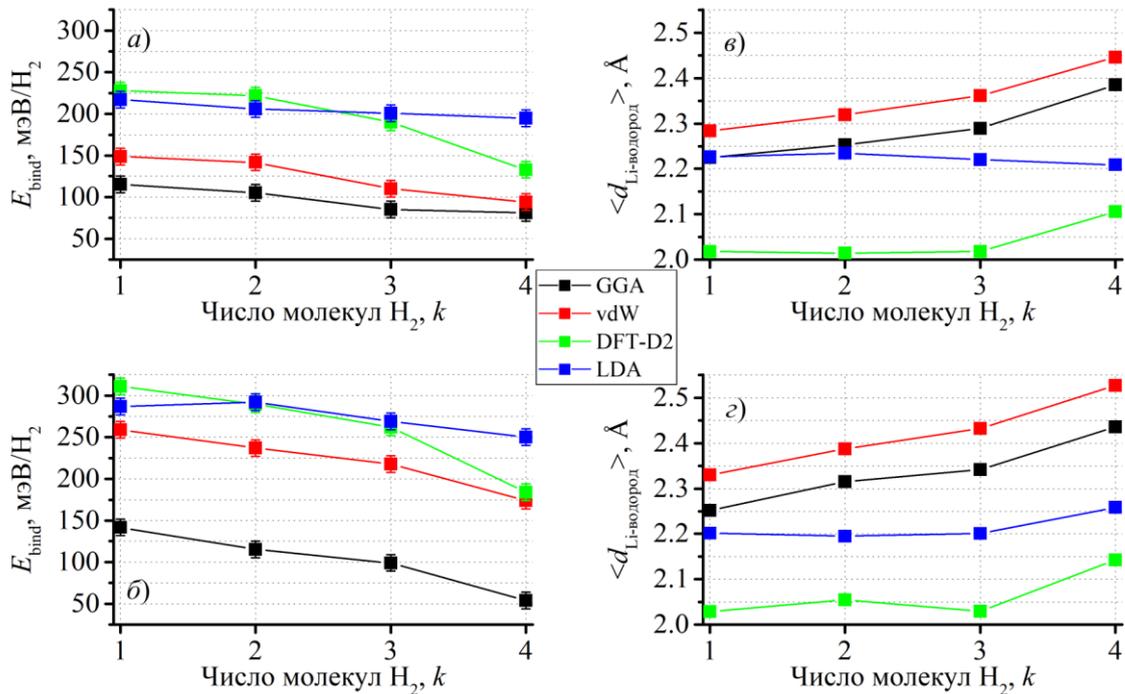


Рисунок 2.10. Зависимость энергии связи водорода (*a* и *б*) и среднего расстояния между водородом и литием (*в* и *г*) при: *a*) и *в*) внешней сорбции; *б*) и *г*) внутренней сорбции

Видно, что декорирование трубки литием не особо повлияло на взаимоотношения между предсказаниями E_{bind} , сделанными с помощью разных приближений: максимальная энергия E_{bind} для водорода получилась в приближении LDA, минимальная – в приближении GGA, а расчеты с использованием vdW функционала дали энергии связи в интервале между GGA и LDA. Отметим, что оценки E_{bind} , полученные с помощью поправок Гримме DFT-D2, при $k \leq 3$ практически почти совпадают с предсказаниями LDA. Результаты для геометрического параметра, $\langle d_{\text{Li}-\text{H}_2} \rangle$, однако, отличаются от таковых, полученных для чистой нанотрубки: на $\text{УНТ}@\text{Li}$ минимальный

геометрический параметр получается при использовании поправок Гримме, максимальный – при использовании ван-дер-ваальсового функционала.

В итоге, можно сказать, что в ситуации, рассматриваемой в данной работе (адсорбция водорода на низкоразмерных углеродных структурах и комплексах), использование поправок на ван-дер-ваальсовое взаимодействие действительно приводит к энергиям связи водорода, находящимся внутри интервала величин, предсказываемых с помощью GGA и LDA. Поэтому для быстрой оценки перспективности исследуемого материала как материала для водородных хранилищ можно провести расчеты с использованием стандартных приближений, GGA и LDA, и сравнить их результаты с границами желаемого интервала энергий связи водорода (200-600 мэВ). Если оценки LDA окажутся меньше нижней границы интервала, или оценки GGA выше верхней границы, тогда, скорее всего, материал не подходит для указанной цели. Если же результаты GGA/LDA попадают в нужный интервал значений – необходима более тщательная проверка с применением ван-дер-ваальсовых поправок и оценкой температур десорбции.

2.2.5. Сравнение DFT пакетов (дельта-тест)

В настоящее время существует большое число программных реализаций метода функционала электронной плотности, которые, вообще говоря, должны давать идентичные результаты (при прочих равных условиях, таких как, например, вид используемого приближения для обменно-корреляционных взаимодействий). Однако каждая из программных реализаций опирается на свою расчетную схему и алгоритм ее выполнения, что приводит к некоторому разбросу результатов вычислений. Этот разброс имеет место даже в хорошо сходящихся расчетах и может быть вызван как разными способами представления волновых функций и псевдопотенциалов, так и разными алгоритмами выполнения рутинных процедур типа преобразования Фурье. Для оценки неопределенностей такого рода был создан специальный тест, дельта-тест [173]. В нем рассматриваются наиболее устойчивые кристаллические структуры для каждого элемента и сравниваются их уравнения состояния (т.е. зависимости $E_{\text{tot}}(V)$, где V – объем ячейки

моделирования), рассчитанные с помощью различных реализаций метода. Для данной кристаллической структуры сравнение происходит с помощью так называемого дельта-параметра (Δ), являющегося мерой энергетического «расстояния» между зависимостями $E_{\text{tot}}(V)$, полученными в разных реализациях метода. Подробнее о методике вычисления Δ можно прочитать в разделе 4.2 статьи [173].

В данной работе сравнивались данные VASP [174] и полученные нами данные SIESTA. На примере углерода покажем, как дельта-параметр зависит от выбора параметров атомноподобного базисного набора в SIESTA. Для этого сначала оптимизировались параметры базисного набора для нескольких аллотропных форм углерода, а затем проводился дельта-тест на кристаллическом углероде (графит) с использованием каждого из полученных базисных наборов. Для расчетов в пакете SIESTA использовался псевдопотенциал из базы FHI [160], а оптимальные базисные наборы для графита, УНТ, енина и графдиина, как и параметры, используемые для углерода в пакете SIESTA по умолчанию (default), представлены в табл. 2.3. Результаты проведенного теста представлены в табл. 2.6.

Таблица 2.6.

Δ_c , полученные с базисными наборами для различных аллотропных форм углерода

Форма углерода	УНТ	Енин	Графдиин	Графит	default
Δ_c , мэВ/атом	1,88	1,47	0,32	0,36	2,86

Как видно из этой таблицы, при разных настройках базисного набора углерода получаются заметно разные дельта-параметры. Наибольшую величину (а значит, наихудшее согласие с результатами VASP) параметр Δ_c имеет, если используется базисный набор, предлагаемый по умолчанию. Наименьшую величину этот параметр принимает, когда базис настроен по графдиину или графиту. Небольшая величина Δ_c для графита соответствует ожиданиям, поскольку означает, что наилучшее согласие между двумя реализациями DFT (SIESTA и VASP) достигается, если базис в SIESTA был специально оптимизирован под графит. Это еще раз говорит о том, что оптимизация базисного набора атомноподобных орбиталей – процедура не лишняя для получения надежных,

не зависящих от реализации DFT результатов. Базисный набор, оптимизированный под графдин, получился близким к оптимальному набору для графита (см. табл. 2.3), поэтому и для графдина дельта-параметр весьма мал.

Рассмотрим теперь, как на исход дельта-теста влияет выбор псевдопотенциала. Ранее был рассмотрен псевдопотенциал для углерода из базы данных FHI. Не так давно появилась более свежая версия такого псевдопотенциала [175]. Базисный набор в расчетах с ним заново оптимизировался. Результаты расчета дельта-параметра представлены в табл. 2.7

Таблица 2.7.

Δ_c , полученные с разными псевдопотенциалами для углерода

Псевдопотенциал	Старый [160]		Новый [175]	
	default	графит	default	графит
Δ_c , мэВ/атом	2,86	0,36	1,92	0,83

Из табл. 2.7 видно, что при использовании модифицированного псевдопотенциала для углерода без оптимизации базиса дельта-параметр получается меньше, чем в аналогичном случае для «старого» базиса. Однако, «старый» псевдопотенциал вместе с оптимальным базисом в итоге дает лучший результат. Строго говоря, существующую версию дельта-теста некорректно использовать для тестирования псевдопотенциалов, поскольку для анализа используется только уравнение состояния для трехмерных кристаллических структур (а не для множества аллотропных форм элемента). Однако стоит помнить, что плохой результат дельта-тестирования может быть вызван существенными различиями в псевдопотенциалах, использованных в сравниваемых версиях DFT. Если сравнение происходит с пакетом VASP, обладающим тщательно протестированной базой псевдопотенциалов, высокое значение Δ может означать плохое качество псевдопотенциала в тестируемой версии DFT, например, в пакете SIESTA.

В таблице 2.8 представлены результаты дельта-теста SIESTA относительно VASP для некоторых металлов. Базисные параметры оптимизировались для кристаллической структуры, используемой в дельта-тесте; псевдопотенциалы для расчетов в SIESTA брались из базы FHI [160]. Видно, что для ряда элементов

(Na, Mg и K) дельта-параметр получился меньше 1 мэВ/атом и, следовательно, можно ожидать хорошего согласия между результатами моделирования в VASP и SIESTA (при используемых псевдопотенциалах). А вот большие значения Δ (особенно у Ca) могут свидетельствовать о плохом качестве псевдопотенциала в одном из пакетов или в обоих сразу.

Таблица 2.8.

Дельта-параметр для щелочных и щелочноземельных металлов

Элемент	Li	Na	Mg	K	Ca
Δ , мэВ/атом	5,90	0,69	0,50	0,73	34,01

2.2.6. План моделирования

Основываясь на результатах выполненных выше предварительных численных экспериментов, можно наметить следующую технологию моделирования интересующих нас систем, обеспечивающую необходимую точность и достоверность результатов:

1. Поскольку ожидаемые значения энергий связи молекул водорода с чистыми или декорированными металлами углеродными структурами имеют порядок $10\text{-}10^2$ мэВ, необходимый уровень точности вычислений по энергии должен иметь порядок 1 мэВ, и его достижение с помощью современных инструментов моделирования требует тщательной их настройки.

2. В приближении сильной связи, реализованном в пакете SIESTA, требуемая точность достигается за счет следующих мероприятий:

а) Сначала создается достаточно подробное разбиение прямого и обратного пространств путем подбора параметров MeshCutoff и количества k -точек, соответственно. Подгонку параметра MeshCutoff следует производить для каждого из используемых приближений для обменно-корреляционного функционала.

б) Затем оптимизируются параметры базисного набора для каждой новой системы, даже если известны оптимальные параметры для другой аллотропной формы адсорбента того же состава.

с) Наконец, для исследуемой структуры определяются оптимальные параметры расчетной ячейки (параметр трансляции и размеры вакуумной

прослойки) для каждого используемого приближения для обменно-корреляционного функционала. После этого получившийся набор параметров моделирования готов для исследования энергетики процессов взаимодействия молекул водорода с рассматриваемой структурой.

3. В приближении слабой связи (пакет VASP) выполняются те же мероприятия, за исключением пункта 2.b. Оптимизированные здесь структуры далее целесообразно использовать в качестве стартовых для AIMD тех же систем средствами того же пакета VASP.

4. При изучении больших серий моделей разной структуры (типа карбин – графдиин – енин) удобно комбинировать вычисления с помощью пакетов SIESTA и VASP. Пакет SIESTA, где используется базис атомноподобных орбиталей, позволяет быстро и с небольшими затратами памяти моделировать даже открытые системы с большим объемом вакуума. Его целесообразно использовать для предварительной оптимизации геометрии множества стартовых конфигураций, возникающих в процессах декорирования углеродного наноматериала атомами металлов с адсорбированными на них молекулами водорода. Более «медленный» и точный пакет VASP выгодно использовать для последующего исследования наиболее устойчивых структур. Заметим, что «гладкий» старт пакета VASP с конфигураций, приготовленных в пакете SIESTA, обеспечивается путем согласования результатов, достигаемого вследствие проведения перечисленных выше мероприятий. Качество согласования при использованных псевдопотенциалах формально можно проверить путем дельта-тестирования. Такой подход позволяет заметно сократить временные и вычислительные затраты на перебор конфигураций в пакете VASP.

Глава 3. 1D и квази-1D наноструктуры на основе углерода как материалы для водородных хранилищ

3.1. Чистые и легированные литием углеродные нанотрубки

3.1.1. Модели и параметры моделирования

В данной работе рассматривались чистые и легированные литием кресловидные углеродные нанотрубки (m, m) , $m = 5, 7$ и 9 , имеющие диаметры $6,75; 9,46$ и $12,20$ Å, соответственно. Пример структуры УНТ(5,5)@Li приведен на рис. 3.1. Элементарная ячейка таких трубок содержит количество атомов $n_{\text{cell}}(m) = 4m$, следовательно, моделируемые фрагменты рассматриваемых УНТ при использовании периодических граничных условий (ПГУ) должны содержать количества атомов N_{calc} в расчетной ячейке, кратные n_{cell} : $N_{\text{calc}} = N_c \cdot n_{\text{cell}}$, где N_c – число элементарных ячеек в модели. Для трубок (5,5), (7,7) и (9,9) $n_{\text{cell}} = 20, 28$ и 36 , соответственно. Чтобы выявить размерные эффекты, рассматривались модели, в которых $N_c = 4, 5$ и 6 . При $N_c < 4$ будет присутствовать нефизическое взаимодействие атома лития с его изображением [176], а при $N_c > 6$ время счета одной структуры с необходимой точностью становится слишком большим (порядка недели и больше). Таким образом, размер исследованных нами моделей (вместе с литием и водородом) не превышает 200 атомов, что позволяет выполнить один вариант расчета за приемлемое время при имеющихся в нашем распоряжении вычислительных возможностях [177]. В случае легированных литием трубок водород располагался с той же стороны, что и атом лития.

Моделирование проводилось с использованием метода функционала электронной плотности, реализованного в пакете SIESTA [144, 145]. Предварительные расчеты показали, что полные энергии комплексов УНТ(m, m), УНТ(m, m)@Li, УНТ(5,5)+H₂ и УНТ(5,5)@Li+H₂ с точностью до 0,1 мэВ равны в спин-поляризованных и не спин-поляризованных расчетах, поэтому в дальнейшем для экономии машинного времени везде далее спиновая поляризация

не учитывалась. Параметры моделирования, позволившие получить высокую точность вычисления энергий связи, представлены в табл. 3.1.

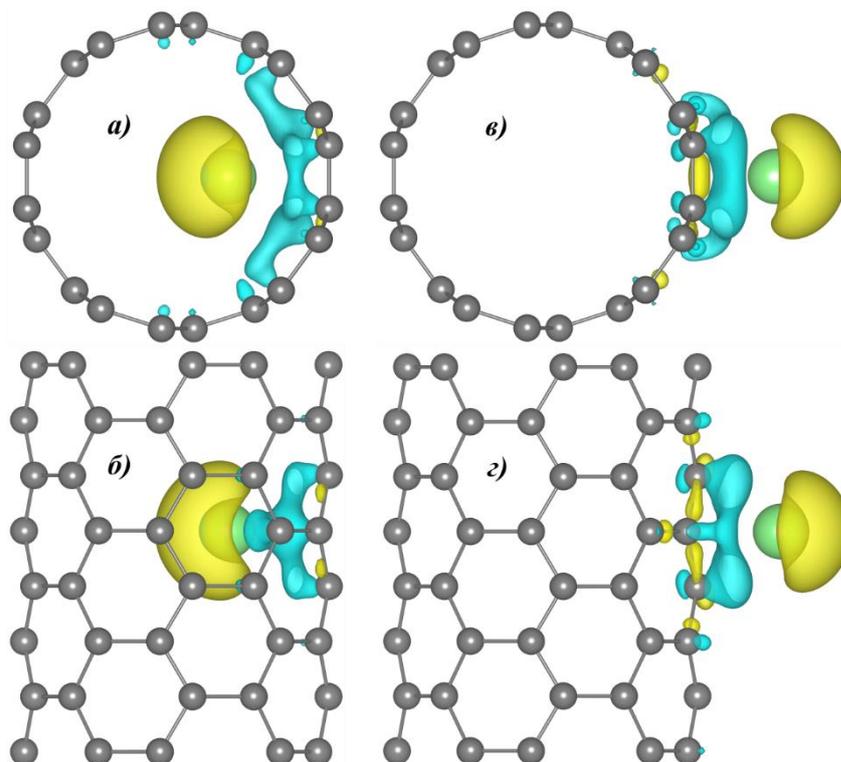


Рисунок 3.1. Оптимизированная геометрия и изоповерхности ($0,0025e$) разности зарядовой плотности комплексов УНТ(5,5)@Li ($N_c = 4$): *a*) поперечное сечение нанотрубки и *б*) вид сбоку на атом лития, адсорбированный внутри; *в*) сечение нанотрубки и *г*) вид сбоку на атом лития, адсорбированный снаружи. Углерод и литий обозначены соответственно серым и зеленым цветом. Желтые и голубые поверхности обозначают области с недостатком и избытком электронной плотности, соответственно. Все изображения структур были получены с помощью пакета VESTA 3 [178]

Таблица 3.1.

Параметры моделирования

Параметр	Значение
Приближение для ХС функционала	PBE-GGA [170], CA-LDA [171]
Базисный набор (оптимальный базис приведен в формате «орбиталь – радиус обрезки (бор)– параметр SplitNorm»)	DZP, оптимальные параметры орбиталей: Li ^{2s} –10,0–0,15; H ^{1s} –6,0–0,50; C ^{2s} –8,0–0,30; C ^{2p} –10,1–0,25
Псевдопотенциалы и валентные электроны	Из базы [160]: 1s для H, 2s ² 2p ² для C, 2s для Li
Разбиение обратного пространства	1×1×32
MeshCutoff	GGA: 360 Pб, LDA: 210 Pб
Критерий сходимости электронного шага	10 ⁻⁶ эВ
Критерий сходимости силы	10 ⁻⁴ Pб/бор
Погрешность вычисления энергии связи	~7 мэВ

Оптимизация геометрии производилась методом сопряженных градиентов. Перед моделированием сорбции водорода находилось равновесное значение параметра трансляции всех базисных структур (чистые и легированные литием

УНТ). Эти равновесные параметры трансляции для GGA (LDA) расчетов составили 9,87 (9,79) Å, 12,34 (12,23) Å и 14,80 (14,67) Å для $N_c = 4, 5$ и 6, соответственно. В направлениях, перпендикулярных оси нанотрубки, размеры расчетной ячейки составляли не менее 70 Å, что оказалось достаточным, чтобы пренебречь взаимодействием нанотрубки со своим изображением, созданным из-за использования периодических граничных условий.

3.1.2. Адсорбция одиночных молекул водорода на поверхности чистой и легированной литием УНТ(5,5)

Сначала рассмотрим, как длина моделируемого фрагмента влияет на энергию связи одной молекулы водорода снаружи и внутри чистой и легированной нанотрубки (5,5). Энергия связи водорода E_{bind} определялась по формуле (2.3), где материал-основа – это УНТ(5,5) или УНТ(5,5)@Li. Результаты расчетов E_{bind} для каждого из восьми рассмотренных случаев (на чистой трубке УНТ(5,5) и в присутствии лития УНТ(5,5)@Li, при внешней адсорбции ($E_{\text{bind}}^{\text{ext}}$) и внутренней ($E_{\text{bind}}^{\text{in}}$), в приближении GGA и LDA) представлены в табл. 3.2. Полученные значения энергии связи одной молекулы водорода с комплексом УНТ(5,5)@Li согласуются с предыдущими исследованиями такого же комплекса [179] или комплекса на основе нанотрубки с близким радиусом (6,26 Å), УНТ(8,0) [180, 181].

Таблица 3.2.

Энергия связи одной молекулы водорода на внешней ($E_{\text{bind}}^{\text{ext}}$) и внутренней ($E_{\text{bind}}^{\text{in}}$) поверхности УНТ(5,5) и комплекса УНТ(5,5)@Li, мэВ

N_c	УНТ(5,5)				УНТ(5,5)@Li			
	$E_{\text{bind}}^{\text{ext}}$		$E_{\text{bind}}^{\text{in}}$		$E_{\text{bind}}^{\text{ext}}$		$E_{\text{bind}}^{\text{in}}$	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
4	5	82	35	238	112	209	139	370
5	4	79	35	242	115	210	136	370
6	2	77	34	237	116	210	137	371

Видно, что при оценке E_{bind} способ описания обменно-корреляционных эффектов, легирование и знак кривизны сорбционной поверхности являются весьма существенными. При прочих равных условиях E_{bind} : 1) в приближении локальной электронной плотности, как и ожидалось, всегда заметно выше, чем

в приближении обобщенных градиентов; 2) в присутствии лития выше, чем в его отсутствии; 3) на внутренней поверхности УНТ выше, чем на внешней. Это хорошо видно из таблицы 3.3. В ней ΔE_{L-G}^{ext} - разница в предсказаниях E_{bind}^{ext} в приближениях LDA и GGA, ΔE_{L-G}^{in} - та же величина при внутренней адсорбции; ΔE_{GGA}^{ext} - разница в предсказаниях E_{bind}^{ext} в присутствии Li и без него, найденная в приближении GGA; величины ΔE_{LDA}^{ext} , ΔE_{GGA}^{in} , ΔE_{LDA}^{in} имеют аналогичный смысл; ΔE_{GGA}^{in-ext} - разница между E_{bind}^{in} и E_{bind}^{ext} в приближении GGA, ΔE_{LDA}^{in-ext} - та же величина, найденная в приближении LDA. Приведенные в таблице интервалы значений указывают пределы, в которых изменяются расчетные величины в зависимости от выбора N_c .

Таблица 3.3.

Изменение E_{bind} вследствие выбора: (I) приближения LDA/GGA; (II) легирования литием; (III) знака кривизны адсорбирующей поверхности

(I) LDA vs GGA			
УНТ(5,5)		УНТ(5,5)@Li	
ΔE_{L-G}^{ext}	ΔE_{L-G}^{in}	ΔE_{L-G}^{ext}	ΔE_{L-G}^{in}
75-77	203-207	94-97	231-234
(II) УНТ(5,5)@Li vs УНТ(5,5)			
ΔE_{GGA}^{ext}	ΔE_{LDA}^{ext}	ΔE_{GGA}^{in}	ΔE_{LDA}^{in}
107-114	127-133	101-104	128-134
(III) Внутренняя vs внешняя сорбция			
УНТ(5,5)		УНТ(5,5)@Li	
ΔE_{GGA}^{in-ext}	ΔE_{LDA}^{in-ext}	ΔE_{GGA}^{in-ext}	ΔE_{LDA}^{in-ext}
30-32	156-163	21-27	160-161

Из таблицы 3.3 видно, что, во-первых, разница в предсказаниях E_{bind} с использованием приближений LDA и GGA сильно зависит от знака кривизны поверхности-сорбента (ΔE_{L-G}^{in} более чем в 2 раза больше, чем ΔE_{L-G}^{ext}). При этом ΔE_{L-G} гораздо слабее зависит от присутствия лития, изменяясь по этой причине примерно на 20-27 мэВ, что в случае внутренней сорбции составляет ~12 %, а в случае внешней - около 20 %. Во-вторых, оба приближения для обменно-корреляционного потенциала дают близкие оценки для изменения E_{bind} , вызванного присутствием Li (~110 мэВ в случае GGA и ~130 мэВ в случае LDA). Интересно заметить, что изменение величины энергии связи водорода, вызванное адатомом лития практически не зависит от знака кривизны поверхности ($\Delta E_{GGA}^{ext} \approx$

ΔE_{GGA}^{in} и $\Delta E_{LDA}^{ext} \approx \Delta E_{LDA}^{in}$). В итоге, с точки зрения практического применения материала, внутренняя поверхность УНТ более привлекательна, чем внешняя, но количественная степень этой привлекательности сильно зависит от выбора приближения для учета обменно-корреляционных эффектов и присутствия лития.

Однако, несмотря на все вышеупомянутые различия в значениях энергии связи молекулы, можно с уверенностью сказать, что с точностью до погрешностей расчета ни в одном из этих случаев не обнаруживается какой-либо зависимости от длины моделируемого фрагмента, оцениваемой параметром N_c . Следовательно, при малом размере сорбционного комплекса (одна молекула H_2) во всех случаях (внешняя/внутренняя адсорбция, чистые/легированные УНТ) можно ограничиться рассмотрением фрагмента УНТ минимальной длины, выбрав, например, $N_c = 4$.

3.1.3. Внешняя адсорбция водорода на УНТ(5,5)@Li

Тот факт, что свойства водородной оболочки минимального размера не меняются при увеличении длины моделируемого фрагмента УНТ, является вполне ожидаемым. Однако рост числа молекул водорода в комплексе УНТ(5,5)@Li + kH_2 может привести к растягиванию водородной оболочки вдоль оси трубки, и для корректного описания потребуется больший параметр трансляции. Рассмотрим этот вопрос, начиная со случая внешней адсорбции.

Стартовые конфигурации для больших комплексов строились с помощью следующей процедуры. Во время тестовых расчетов было замечено, что при увеличении количества молекул водорода около атома лития до $k = 4$ эти молекулы располагаются симметрично относительно атома лития. Это обусловлено симметрией кулоновского потенциала, создаваемого ионом Li^+ (см. рис. 3.1), поскольку при адсорбции атома Li от него на трубку переносится заряд, почти равный заряду электрона [176]. Поэтому при $k \geq 5$ рассматривались симметричные начальные конфигурации молекул водорода, располагающиеся компактно около атома лития.

Однако, уже при $k = 6$ после оптимизации стартовых структур водородная оболочка иногда расплзлась по трубке так, что некоторые молекулы H_2 уже не

удовлетворяли критерию геометрической близости к Li и, можно предположить, не испытывали его влияния. Например, стартовая конфигурация из молекул водорода, образующих вокруг лития почти правильный шестиугольник, (конфигурация G) перешла в конфигурацию S+2, в которой атом Li находится в центре квадрата, образованного четырьмя соседними молекулами H₂, а две оставшиеся молекулы H₂ симметрично лежат в его плоскости во второй координационной сфере. Аналогично, начальная конфигурация, где 4 молекулы H₂ располагаются вокруг атома лития в одной плоскости, а 2 молекулы H₂ – над ними (R+2u), перешла в конфигурацию R+2, где атом Li находится в центре ромба, а две «верхние» молекулы H₂ спустились на поверхность трубки и удалились от атома Li. Наиболее выгодной по энергии оказалась конфигурация P+1, где пять молекул H₂ образуют почти правильный пятиугольник с атомом Li в центре, а шестая молекула располагается выше над ним (рис. 3.2). После оптимизации эта конфигурация существенно не изменяется и оказывается наиболее выгодной энергетически. Поэтому во всех дальнейших численных экспериментах конфигурация P+1 выбиралась в качестве стартовой.

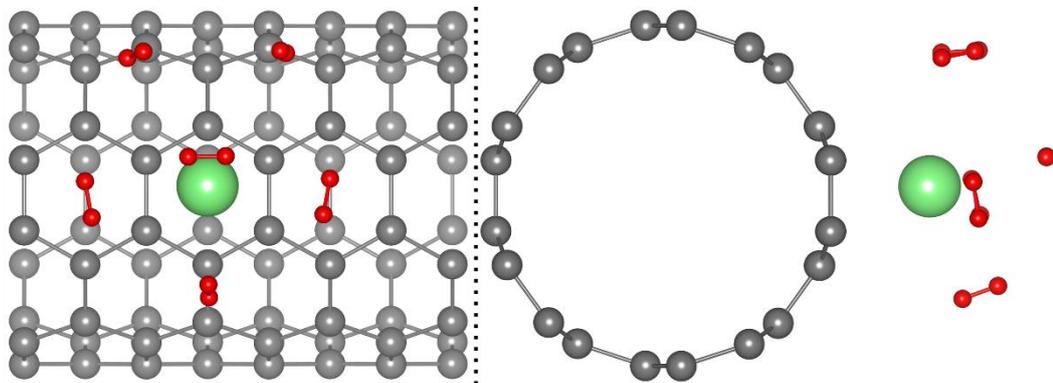


Рисунок 3.2. Начальная конфигурация комплекса УНТ(5,5)@Li+6H₂. (внешняя адсорбция, $N_c = 4$). Атомы углерода обозначены серым цветом, атом лития – зеленым, водород – красным

После выбора стартовой конфигурации с $k = k_{\max} = 6$ моделировалась десорбция водорода: при фиксированной длине фрагмента из этой начальной конфигурации шаг за шагом удалялось по одной молекуле водорода с дальнейшей оптимизацией геометрии всей структуры на каждом шаге. При этом окончательно решался вопрос об ассоциации молекулы водорода с атомом Li: если энергия связи рассматриваемой молекулы водорода, $E_{\text{bind}}^{\text{Li}}$, больше энергии связи водорода

с поверхностью чистой трубки, $E_{\text{bind}}^{\text{pure}}$, тогда считалось, что данная молекула принадлежит к рассматриваемому комплексу. При минимальной длине модели, $N_c = 4$, на каждом шаге десорбции рассматривалось удаление одной молекулы водорода из всех геометрически неэквивалентных позиций и для следующего шага выбиралась та из возникающих конфигураций комплекса, которая отвечала его минимальной полной энергии. В результате находился «оптимальный» путь полной десорбции водорода. При дальнейшем увеличении N_c до 5 и 6 при каждом k рассматривались только конфигурации, отобранные указанным способом при $N_c = 4$.

Энергия связи молекулы водорода определялась по формуле:

$$E_{\text{bind}}(k) = E_{\text{base}+(k-1)\cdot\text{add}} + E_{\text{add}} - E_{\text{base}+k\cdot\text{add}} + E_{\text{CP}} \quad (3.1)$$

где $E_{\text{base}+k\cdot\text{add}}$ – полная энергия комплекса с k адсорбированными элементами (в данном случае, материал-основа – УНТ(5,5)@Li, а адсорбируются молекулы H_2), E_{add} – энергия адсорбированного элемента (изолированная молекула водорода), E_{CP} – поправка Бойса-Бернарди, рассчитанная по уравнению (2.4). На рис. 3.3 показаны зависимости энергии связи молекулы H_2 от размера k комплекса на «оптимальном» пути десорбции.

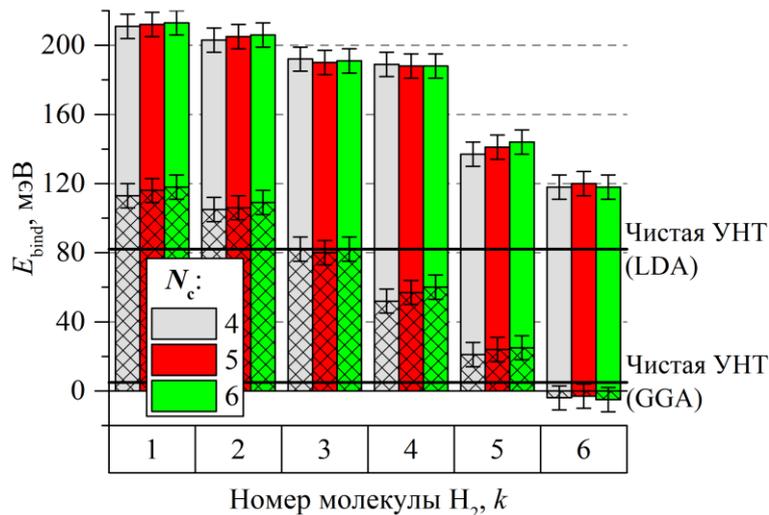


Рисунок 3.3. Энергии связи молекулы водорода в комплексах УНТ@Li + $k\text{H}_2$ (внешняя адсорбция) при $N_c = 4$ (серые столбцы), 5 (красные столбцы) и 6 (зеленые столбцы) в приближении GGA (штриховка) и LDA (сплошной цвет)

Видно, что предсказания энергии связи H_2 практически не зависят от размера модели N_c при всех k , однако существенно зависят от выбора приближения для

обменно-корреляционного потенциала. В частности, эти приближения по-разному оценивают максимальный размер k_{\max} водородной оболочки комплекса по критерию $E_{\text{bind}}^{\text{Li}} > E_{\text{bind}}^{\text{pure}}$ (величины $E_{\text{bind}}^{\text{pure}}$ в этих приближениях взяты из таблицы 3.2 и показаны на рис. 3.3 горизонтальными прямыми). В GGA $k_{\max} = 4 \div 5$, а в LDA $k_{\max} = 6$, как показали дополнительные численные эксперименты: энергия связи 7-ой молекулы составляет 21 мэВ, что уже гораздо меньше $E_{\text{bind}}^{\text{pure}} = 82$ мэВ. Это не удивительно из-за особенностей описания ван-дер-ваальсового взаимодействия этими приближениями, о которых мы упоминали ранее (см. раздел 2.2.4). Однако в обоих приближениях только 4 молекулы водорода имеют значительный выигрыш в энергиях связи в присутствии атома лития. Средняя энергия связи этих четырех молекул в ~ 17 раз больше в GGA и в ~ 2 раза больше в LDA, чем энергия связи одной молекулы водорода с чистой УНТ(5,5), что согласуется с результатами предыдущих работ по исследованию комплексов УНТ(8,0)@Li [60, 182].

Таким образом, для моделирования процессов сорбции на внешней поверхности углеродной нанотрубки (5,5) и более широких трубок достаточно рассмотреть 4 элементарные ячейки УНТ. Дальнейшее увеличение длины моделируемой нанотрубки не приводит к заметному изменению результатов вычисления энергии связи молекул H_2 в рассматриваемых комплексах.

3.1.4. Внутренняя адсорбция водорода на УНТ(5,5)@Li и УНТ(7,7)@Li

В данном случае процесс моделирования происходил по той же схеме, как и при внешней адсорбции, за исключением того, что молекулы водорода не могли покинуть внутренней полости трубки (5,5), т.к. из-за периодических граничных условий фактически моделируются «бесконечные» трубки. В них молекулярный водород не может выйти через торцы (из-за их отсутствия) или стенку нанотрубки (из-за большого потенциального барьера [183]).

Стартовые комплексы УНТ(5,5)@Li+6H₂ строились тем же способом, что и при внешней адсорбции – рассматривалось несколько симметричных конфигураций молекул водорода, G, R+2u и P+1, которые в результате оптимизации геометрии этих комплексов в приближении LDA привели к трем

конфигурациям I, II и III, соответственно. Первые две конфигурации (рис. 3.4*а,б*) обладают близкими энергиями (II выгоднее I на 17 мэВ – порядка погрешностей расчета), а полная энергия конфигурации III (рис. 3.4*в*), генетически связанной с R+1, оказалась больше энергии конфигурации II на 241 мэВ, поэтому мы исключили ее из дальнейшего рассмотрения. В приближении GGA конфигурация II не образовывалась, стартовые конфигурации G и R+2*и* перешли в конфигурацию I. При этом конфигурация III имеет такую же геометрию, как и в случае LDA, и большую на 250 мэВ полную энергию, чем конфигурация I, поэтому для $N_c = 5$ и 6 она не рассматривалась.

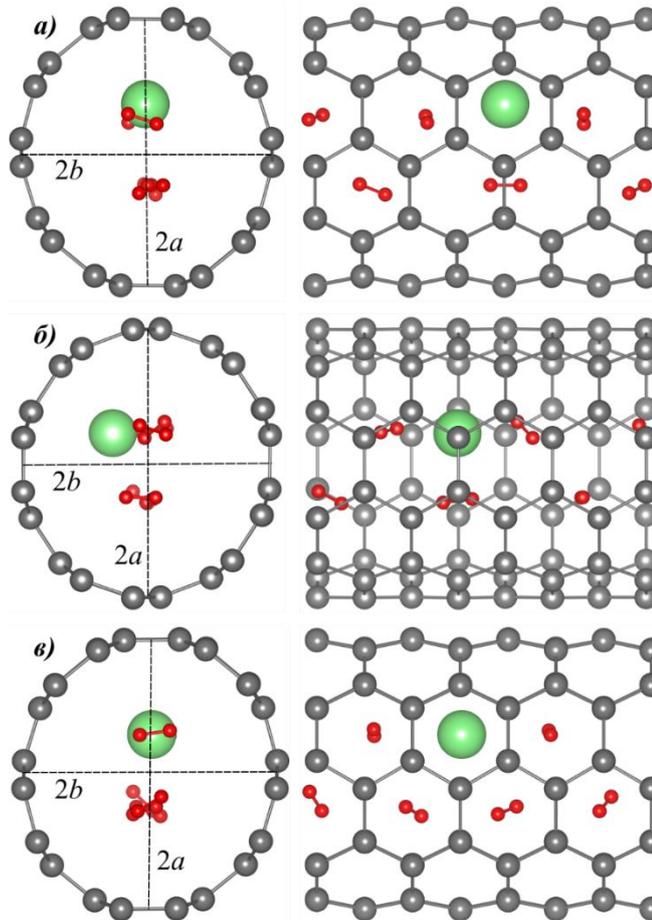


Рисунок 3.4. Стартовые конфигурации комплекса УНТ(5,5)@Li+6H₂ при внутренней адсорбции после оптимизации геометрии. $N_c = 4$. Значения в скобках получены в приближении GGA. *а*) Конфигурация I. Энергия деформации УНТ@Li: 107 (100) мэВ. $2a = 7,09$ (7,14) Å, $2b = 6,51$ (6,60) Å, $e = 0,39$ (0,38); *б*) конфигурация II. Энергия деформации УНТ@Li: 106 мэВ. $2a = 7,08$ Å, $2b = 6,58$ Å, $e = 0,37$. В GGA данная конфигурация не образовывалась; *в*) конфигурация III. Энергия деформации УНТ@Li: 133 (116) мэВ. $2a = 7,08$ (7,12) Å, $2b = 6,52$ (6,61) Å, $e = 0,39$ (0,37)

Рассмотрим немного подробнее конфигурации I и II в приближении LDA. На рис. 3.4*а,б* видно, что распределение молекул H₂ по координационным сферам

лития в них одно и то же: $3+2+1$ и вытянуто в пространстве вдоль оси трубки. На проекциях вдоль оси трубки видно также, что 6 молекул H_2 разбиваются на две линейные группы по 3 молекулы, вытянутые вдоль оси и располагающиеся по отношению к ней симметрично. Протяженность адсорбированного трубкой комплекса $\text{Li}+6\text{H}_2$ вдоль трубки (расстояние вдоль оси трубки между центрами крайних молекул H_2 $\sim 8,3$ Å) практически совпадает с длиной моделируемого фрагмента ($\sim 8,56$ Å). Это означает, что при $N_c = 4$ этот комплекс имеет максимальный размер, совместимый с ПГУ. Атом Li примыкает к одной из групп, имея в ней два ближайших соседа. Разница между конфигурациями I и II заключается, как видно, в некотором различии в расположении атома Li относительно треугольника его ближайших соседей. По-видимому, это свидетельствует о том, что при формировании комплекса $\text{Li}+6\text{H}_2$ в условиях внутренней адсорбции литий играет не слишком важную роль по сравнению со стерическими ограничениями, создаваемыми углеродным каркасом трубки. Заметим к тому же, что после удаления двух молекул H_2 конфигурации I и II приводят к одной и той же конфигурации комплекса $\text{УНТ}@Li+4\text{H}_2$. Поэтому для расчетов на более длинных нанотрубках была выбрана только конфигурация I, обладающая такой же геометрией, как и конфигурация I в случае GGA.

В обоих приближениях для обменно-корреляционного потенциала в конфигурации I (рис. 3.4a) поперечное сечение трубки слегка деформировано. Если в месте расположения атома Li это сечение аппроксимировать эллипсом, то в конфигурации, предсказываемой GGA, его большая и малая оси оказываются равными $2a \cong 7,14$ Å и $2b \cong 6,60$ Å, соответственно, а эксцентриситет $e = (1 - (a/b)^2)^{1/2} \cong 0,38$. В конфигурации, предсказываемой LDA, деформация практически такая же и составляет $e \cong 0,39$. Если посчитать энергию деформации, вызванной присутствием водорода, как $E_{\text{def}} = E_{\text{tot}}^0 - E_{\text{tot}}$, где E_{tot}^0 – полная энергия комплекса $\text{УНТ}(5,5)@Li$ в его равновесном состоянии, а E_{tot} – энергия того же комплекса, но в конфигурации, отвечающей равновесному состоянию комплекса $\text{УНТ}@Li+6\text{H}_2$, то она оказывается равной $\cong 0,1$ эВ. Следует заметить,

что в конфигурации I большая полуось эллипса лежит в плоскости, где располагаются центры тяжести молекул H_2 . Кроме того, при $N_c = 4$ эллиптичность имеет место не только в сечении, где располагается литий, но и по всей длине трубки с примерно одинаковым эксцентриситетом. Это еще раз свидетельствует о том, что за деформацию трубки отвечает по большей части водород, а не литий. Однородность деформации трубки может быть также связана с тем, что при $N_c = 4$ длина фрагмента слишком мала и поэтому вследствие ПГУ водород равномерно заполняет «бесконечно длинную» трубку. Мы проверили, так ли это в действительности, выполнив расчеты для более длинных моделей с $N_c = 5$ и 6. На рис. 3.5 продемонстрирована зависимость $E_{def}(N_c)$. Из рисунка видно, что деформация, вызванная присутствием водорода, действительно может быть локализована в окрестности комплекса $Li+6H_2$, т.к. энергия деформации убывает с увеличением длины моделируемого фрагмента, но, при этом, механические напряжения, вызванные присутствием водорода, являются дальнедействующими и распространяются на расстояния заметно большие, чем продольный размер элементарной ячейки.

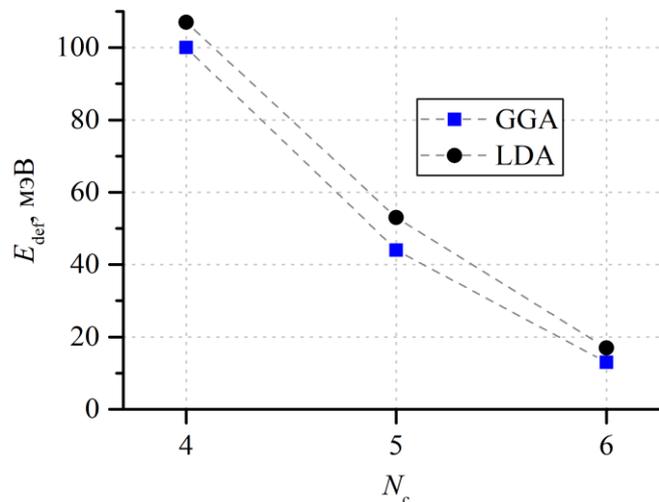


Рисунок 3.5. Зависимость энергии деформации комплекса УНТ(5,5)@Li, вызванной присутствием внутри шести молекул H_2 , от числа N_c элементарных ячеек в модели

На рис. 3.6a показано поведение энергии связи E_{bind} молекулы H_2 при внутренней сорбции как функции числа молекул водорода в комплексе УНТ(5,5)@Li + kH_2 для моделей с $N_c = 4, 5$ и 6. Энергии связи рассчитывались с помощью уравнения (3.1). Как и при внешней адсорбции, приближение LDA

предсказывает существенно большие значения E_{bind} , чем приближение GGA. При этом, в приближении LDA функция $E_{\text{bind}}(k) > 0$ при $k \leq 5$ и всех рассмотренных N_c . В GGA это условие выполняется при $k \leq 3$ ($N_c = 4$ и 5) и $k \leq 4$ ($N_c = 6$). $E_{\text{bind}}(k = 5 \text{ и } 6) > 0$ для всех рассмотренных значений N_c . Все это означает, что, в принципе, в рассмотренных системах можно удержать водород, если его доля не больше примерно 1,02 масс. % по оценкам LDA (для 5-ти молекул водорода и $N_c = 4$) и не превышает 0,62 масс. % по оценкам GGA (для 3-х молекул водорода и $N_c = 4$). При большем содержании водорода его внутренняя адсорбция становится энергетически невыгодной из-за стерических ограничений.

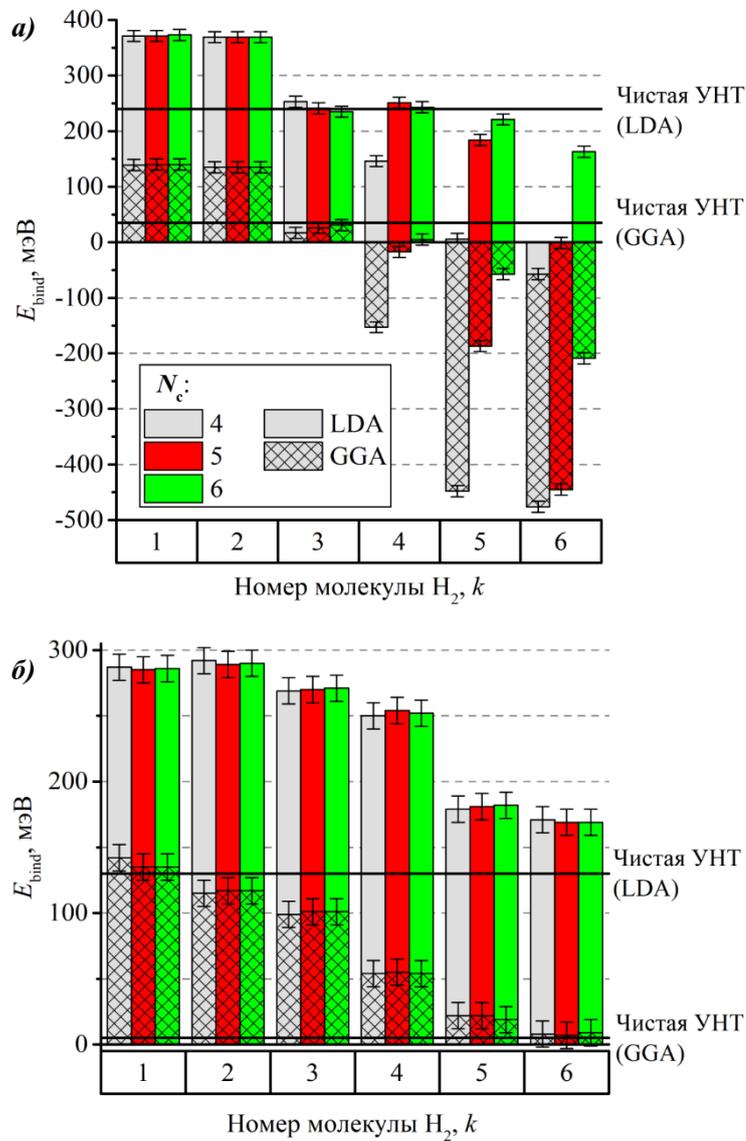


Рисунок 3.6. Энергия связи молекулы водорода в зависимости от размера k комплекса УНТ(m,m)@Li+ kH_2 для моделей при $N_c = 4$ (серые столбцы), 5 (красные столбцы) и 6 (зеленые столбцы) в приближении GGA (штриховка) и LDA (сплошной цвет) при внутренней сорбции: а) $m = 5$; б) $m = 7$

Еще меньшее число молекул водорода обладает энергиями связи, попадающими в интервал 200-600 мэВ, их массовая доля составляет 0,69 масс. % по оценкам LDA (5 молекул водорода и $N_c = 6$). По оценкам GGA этот интервал энергий недостижим. Наконец, из рис. 3.6 видно, что присутствие лития меньше влияет на адсорбцию водорода по сравнению с внешней сорбцией: величины E_{bind} при $k \leq 2$ превышают $E_{\text{bind}}^{\text{pure}}$ почти в 4 раза в GGA (17 раз при внешней сорбции) и примерно на 55 % – в LDA (более 2 раз при внешней сорбции).

Продемонстрированные выше заметные отличия в параметрах внутренней и внешней адсорбции водорода на легированных литием УНТ(5,5) связаны, очевидно, с большой кривизной их поверхности и малым удельным (на единицу длины) объемом. Следует ожидать, что с уменьшением кривизны некоторые из эффектов «тонкой трубки» уменьшатся или пропадут вовсе. Для выяснения этого вопроса мы повторили расчеты внутренней адсорбции на трубке (7,7) (рис. 3.6б). Ее радиус в 1,4 раза, а удельный объем почти в 2 раза больше, чем у трубки (5,5).

Видно, что размерные эффекты на трубке (7,7) в исследованном диапазоне k практически исчезли независимо от выбора приближения для обменно-корреляционного потенциала. Энергии деформации нанотрубок не превышают 22 мэВ в случае GGA и 21 мэВ в случае LDA, что свидетельствует о минимальных изменениях в геометрии УНТ после адсорбции водорода. Величины E_{bind} уменьшились, для небольших k – на ~10 мэВ в приближении GGA и на ~80 мэВ в LDA. Выигрыш в энергии связи водорода от присутствия лития заметен при всех k в приближении LDA и при $k \leq 5$ – в GGA. Величина этого выигрыша составляет теперь ~2 раза при $k \leq 4$ в приближении LDA, и почти 24 раза – при $k \leq 3$ в приближении GGA. Предсказания E_{bind} в приближении LDA попадают в желаемый интервал энергий при $k \leq 4$.

3.1.5. Зависимость энергии связи водорода от диаметра нанотрубки

В предыдущем разделе было показано, что длина моделируемого фрагмента УНТ заметно влияет на энергию связи водорода в случае внутренней сорбции на УНТ(5,5)@Li. Но другой геометрический параметр, диаметр нанотрубки, также

может играть важную роль. Для того, чтобы выяснить, какова зависимость энергии связи водорода от радиуса трубки, дополнительно была промоделирована десорбция водорода (по схеме, описанной в разделе 3.1.3) на чистой и легированной литием УНТ(7,7) (внешняя сорбция) и чистой и легированной литием УНТ(9,9) (внешняя и внутренняя сорбция). Эти нанотрубки обладают достаточно большим радиусом, поэтому для расчетов был выбран минимально возможный размер системы, $N_c = 4$. Результаты расчетов представлены на рис. 3.7.

В случае внешней сорбции энергетические характеристики водородных комплексов схожи на всех рассмотренных чистых и легированных нанотрубках, УНТ(5,5), УНТ(7,7) и УНТ(9,9) (см. рис. 3.3 и рис. 3.7а,б). В случае внутренней сорбции выделяется только наиболее тонкая из рассмотренных УНТ(5,5). Энергии связи водорода внутри УНТ(9,9) почти не отличаются от УНТ(7,7) (см. рис. 3.6б и рис. 3.7в). Результаты расчета энергий связи водорода с УНТ(7,7)@Li и УНТ(9,9)@Li согласуются с предыдущими работами, исследующими такие же или подобные (с близкими диаметрами УНТ) комплексы [184-186].

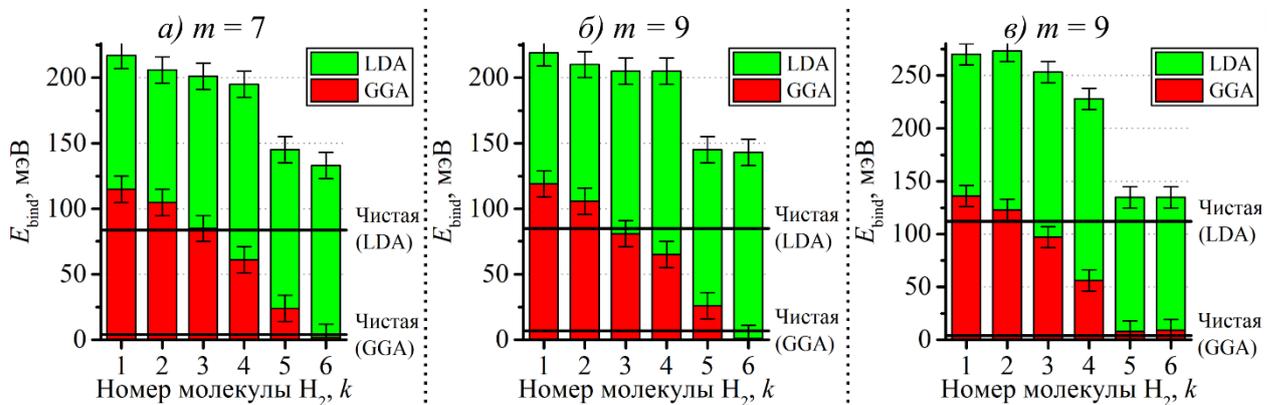


Рисунок 3.7. Энергия связи молекулы водорода в зависимости от размера k комплекса УНТ(m,m)@Li+ k H₂: а) и б) внешняя сорбция; в) внутренняя сорбция

Для того, чтобы сравнить энергии связи водорода с нанотрубками разного радиуса, были построены зависимости E_{bind} от диаметра нанотрубки, d (см. рис. 3.8), для внешней и внутренней сорбции на УНТ(m,m) и УНТ(m,m)@Li ($m = 5, 7$ и 9 ; $N_c = 4$). В случае чистых нанотрубок рассматривалась энергия связи одной молекулы, в случае легированных литием нанотрубок – средняя энергия связи 3-х молекул водорода около адатома лития. При сорбции внутри УНТ(5,5)@Li рассматривалась средняя энергия связи 2-х молекул H₂, т.к. ранее

было показано, что при таком числе молекул водорода присутствие лития сильнее всего сказывается на их энергии связи. Средняя энергия связи k адсорбированных элементов (молекул водорода, в данном случае) рассчитывалась по следующей формуле:

$$\text{av}E_{\text{bind}}(k) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k E_{\text{bind}}(i), \quad (3.2)$$

где $E_{\text{bind}}(i)$ – энергия связи i -ого адсорбированного элемента (молекулы водорода в этом случае), полученная из уравнения (3.1).

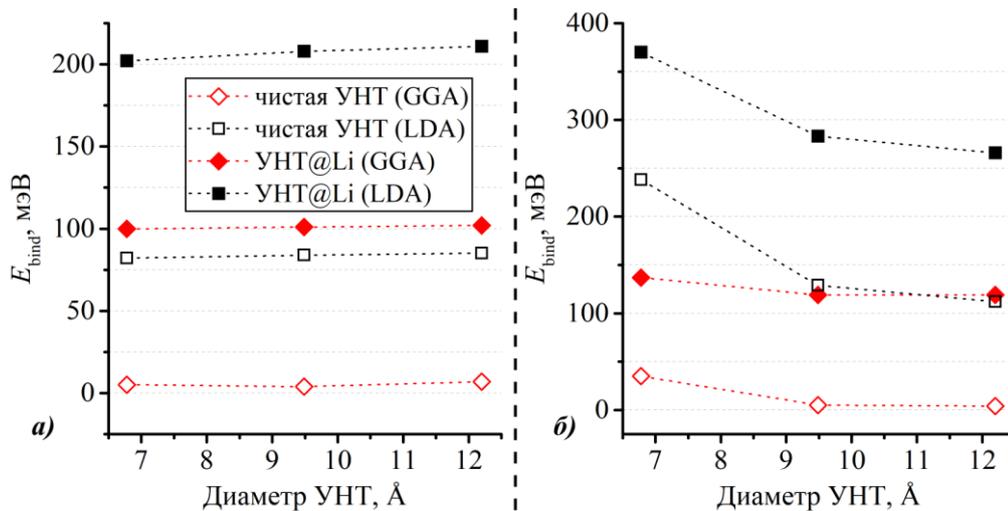


Рисунок 3.8. Зависимость $E_{\text{bind}}(d)$ при а) внешней и б) внутренней сорбции

Из рис. 3.8 видно, что для всех рассмотренных случаев GGA и LDA дают близкие оценки для изменения энергии связи в присутствии адатома лития (100-110 мэВ в GGA и 120-150 мэВ в LDA). Одинаковы в этих приближениях и общие тренды зависимости $E_{\text{bind}}(d)$: при внешней сорбции энергии связи водорода почти не изменяются с ростом диаметра УНТ, при внутренней сорбции E_{bind} уменьшаются, особенно при переходе от самой узкой УНТ(5,5) к УНТ(7,7), приближаясь к значениям при внешней сорбции. В итоге, ожидаемо, приближение GGA дало низкие значения энергии связи водорода, и ни в одном из рассмотренных случаев эти значения не попали в интервал 200-600 мэВ на молекулу H_2 , необходимый для осуществления эффективных циклов сорбции/десорбции [59]. Оценки LDA более оптимистичны: при сорбции на легированных литием УНТ энергии связи водорода как внутри, так и снаружи нанотрубки больше 200 мэВ/молекула H_2 . Также, в этот интервал попали и энергии связи H_2 в случае чистой УНТ(5,5). Однако, как было показано в разделе 3.1.4, внутренняя полость

этой трубки слишком мала, чтобы адсорбировать достаточное для практических применений количество водорода.

3.1.6. Выводы к разделу 3.1.

Выполненные численные эксперименты позволяют констатировать, что в исследованном диапазоне параметров N_c , k и m моделей комплексов УНТ(m,m)@Li + kH_2 имеют место следующие закономерности:

1. При внешней адсорбции энергия связи молекулы водорода при любом размере k водородной оболочки практически не зависит от размера N_c моделируемого фрагмента в рамках выбранного приближения для обменно-корреляционных эффектов (LDA или GGA). Приближение LDA дает довольно оптимистические оценки в отношении попадания E_{bind}^{Li} в интервал энергий (200-600 мэВ), желательный с точки зрения приложений: при внешней адсорбции в него попадают до 4-х молекул H_2 на атом Li. Атом лития при этом играет исключительно важную роль. В его присутствии энергии связи молекул H_2 из комплексов с $k \leq 4$ увеличиваются более чем на 100 мэВ по сравнению с $E_{bind}^{pure} \cong 80$ мэВ. В приближении GGA увеличение энергии связи водорода за счет лития также составляет около 100 мэВ, однако этого все равно не хватает, поскольку в GGA $E_{bind}^{pure} \cong 5$ мэВ, так что до нижней границы желаемого интервала остается минимум 80 мэВ при любом k .

2. При внутренней адсорбции на трубке (5,5) ситуация существенно иная. В приближении GGA размерные эффекты на энергии связи H_2 здесь начинают сказываться уже при $k > 3$. Кроме того, присутствие внутри трубки комплекса из лития с водородом приводит к заметной при $N_c = 4$ деформации сечения трубки, распространяющейся достаточно далеко от атома Li. При увеличении длины моделируемой нанотрубки геометрия УНТ после помещения в ее полость комплекса с водородом меняется заметно меньше (эксцентриситет e уменьшается с $e \cong 0,4$ при $N_c = 4$ до $e \cong 0,2$ при $N_c = 6$). В присутствии лития энергия связи водорода возрастает на ~ 100 мэВ, как и в случае внешней адсорбции. Вследствие кривизны поверхности УНТ энергии связи молекул H_2 на внутренней поверхности

чистой трубки существенно увеличились, составляя теперь $\cong 35$ и $\cong 240$ мэВ в приближениях GGA и LDA, соответственно.

3. Большие различия в сорбционных свойствах внешней и внутренней поверхности УНТ (5,5) связаны с ее большой кривизной. Это подтверждается расчетами параметров внутренней адсорбции водорода на трубках (7,7) и (9,9). Здесь по сравнению с трубкой (5,5) энергия $E_{\text{bind}}^{\text{pure}}$ заметно уменьшилась, так что качественно теперь внутренняя адсорбция по характеру стала похожа на внешнюю, в том числе и в отношении наблюдаемости размерных эффектов. Таким образом, размер трубки (5,5) лежит на границе, отделяющей область тонких трубок, где при адсорбции водорода определяющую роль играют стерические эффекты, от области толстых трубок, где характер внутренней адсорбции при малых концентрациях лития подобен таковому при внешней адсорбции.

3.2. Чистый и легированный литием карбин

3.2.1. Модели и параметры моделирования

Рассматривались изолированные углеродные цепочки, в моделируемой ячейке размещалось $2n$ атомов углерода ($2 \leq n \leq 20$). В направлениях, перпендикулярных цепочке, размеры расчетной ячейки составляли не менее 20 Å, что оказалось достаточным, чтобы пренебречь взаимодействием системы со своим изображением. При DFT моделировании карбина, легированного литием, рассматривались расчетные ячейки, содержащие один или два атома лития. Основные моделируемые конфигурации лития – s-Li карбин (атомы лития помещались с одной стороны) и o-Li карбин (атомы лития помещались с разных сторон от углеродной цепочки). На длинной цепочке (40 атомов углерода) были также рассмотрены конфигурации с литием, отличные от s- и o-Li карбина. Адсорбция водорода моделировалась путем добавления 1-5 молекул водорода на один атом лития.

Расчеты были проведены в рамках теории функционала электронной плотности, реализованной в пакетах SIESTA [144, 145] и VASP [146-148].

Параметры моделирования представлены в табл. 3.4. Из-за своего быстрого действия, пакет SIESTA использовался для предварительной оптимизации геометрии как расчетных ячеек с чистыми и легированными цепочками, так и систем с адсорбированным водородом. В расчетах SIESTA для экономии машинного времени спиновая поляризация не учитывалась, т.к. предварительные расчеты показали, что полные энергии рассмотренных комплексов (чистый и легированный литием карбин с водородом и без него) с точностью до 0,1 мэВ совпадают в спин-поляризованных и не спин-поляризованных расчетах. Оптимальные параметры трансляции и отрелаксированные структуры, полученные в SIESTA в приближении GGA, впоследствии использовались для дальнейших спин-поляризованных расчетов в пакете VASP.

Таблица 3.4.

Параметры моделирования

Пакет	SIESTA	VASP
Приближение для XC функционала	PBE-GGA [170] CA-LDA [171]	PBE+D3 [187]
Базисный набор (для расчетов в SIESTA данные приведены в формате «орбиталь – радиус обрезки (бор)– параметр SplitNorm»)	DZP: Li ^{2s} –13,5–0,35; C ^{2s} –8,0–0,35; C ^{2p} –7,5–0,25; H ^{1s} –6,0–0,50	Энергия обрезки плоских волн – 800 эВ
Псевдопотенциалы и валентные электроны	Из базы [160] 1s для H 2s ² 2p ² для C 2s для Li	Версия 2012 года: 1s для H 2s ² 2p ² для C 1s ² 2s для Li
Разбиение обратного пространства	1×1×32	1×1×15 1×1×17 (8 C в ячейке) 1×1×19 (4 C в ячейке)
MeshCutoff	GGA: 350 Pб LDA: 210 Pб	–
Релаксация геометрии	Метод обобщенных градиентов	
Критерий сходимости электронного шага	10 ⁻⁶ эВ	10 ⁻⁷ эВ
Критерий сходимости по силе	5·10 ⁻⁵ Pб/бор	10 ⁻³ эВ/Å
Параметр трансляции для PBE (в скобках для LDA в SIESTA)	4 C в ячейке: 5,15 Å 8 C в ячейке: 10,30 (10,22) Å 10 C в ячейке: 12,85 (12,77) Å 12 C в ячейке: 15,44 (15,33) Å 14 C в ячейке: 18,02 (17,90) Å 16 C в ячейке: 20,59 (20,44) Å 40 C в ячейке: 51,44 Å	
Погрешность вычисления энергии связи	7-10 мэВ	3-5 мэВ

Подобная схема с предварительной оптимизацией структур в пакете SIESTA оказалось возможной из-за хороших результатов дельта-теста SIESTA и VASP (см. раздел 2.2.5). Небольшой параметр $\Delta_C = 0,4$ мэВ/атом свидетельствует о высокой точности полученных в SIESTA оптимальных параметров трансляции ячеек моделирования карбина: дальнейшей оптимизации размеров моделируемой ячейки в VASP не требовалось (полная энергия структуры, вычисленной в VASP с параметрами трансляции из расчетов SIESTA, с точностью до 1 мэВ соответствовала минимальной полной энергии структуры в VASP).

Для исследования температурной стабильности декорированного литием карбина (с адсорбированным водородом и без него) были проведены расчеты с помощью метода первопринципной молекулярной динамики (AIMD) с использованием канонического ансамбля NVT и термостата Нозе-Гувера, реализованного в пакете VASP. В этих расчетах использовался функционал PBE с DFT-D3 поправками для дисперсионных взаимодействий, энергетический порог плоских волн составлял 600 эВ, временной шаг интегрирования – 0,25 фс. В случае систем с адсорбированным водородом частота Нозе выбиралась так, чтобы она соответствовала экспериментально наблюдаемой частоте колебаний молекулы водорода. Расчеты выполнялись в отсутствие внешнего давления.

Известно, что наиболее устойчивый из линейных полимеров углерода α -карбин имеет структуру с чередующимися тройными и одинарными связями углерод-углерод ($-C\equiv C-C\equiv C-$), возникающими вместо двойной кумулированной связи ($=C=C=C=C=$) вследствие пайерлсовской неустойчивости [68]. Это наблюдение согласуется с результатами выполненного в работе моделирования: для чистых углеродных цепочек наиболее устойчивой оказалась именно структура α -карбина с длиной связи $C\equiv C$, равной 1,27 Å (1,27 Å) в расчетах с помощью VASP (SIESTA), и с длиной связи $C-C$, равной 1,31 Å (1,30 Å).

3.2.2. Сорбция лития на карбине

SIESTA. При моделировании сорбции лития сохранялись параметры трансляции чистого карбина. Сначала рассматривалась расчетная ячейка,

содержащая 40 атомов углерода и 1-2 атома лития, в приближении GGA. Для двух атомов Li, расположенных на расстоянии $\sim 10,3 \text{ \AA}$ друг от друга, было рассмотрено несколько стартовых конфигураций, не имеющих симметрии s- и o-Li карбина (рис. 3.9). Однако, при достижении критерия сходимости по силе в процессе оптимизации структуры эти конфигурации перешли в конфигурацию o-Li карбина. Если расстояние Li-Li удвоить ($\sim 20,5 \text{ \AA}$), то взаимное расположение атомов Li сохраняется, однако полная энергия таких несимметричных конфигураций оказывается немного больше (на $\sim 10 \text{ мэВ}$), чем в конфигурации o-Li карбина.

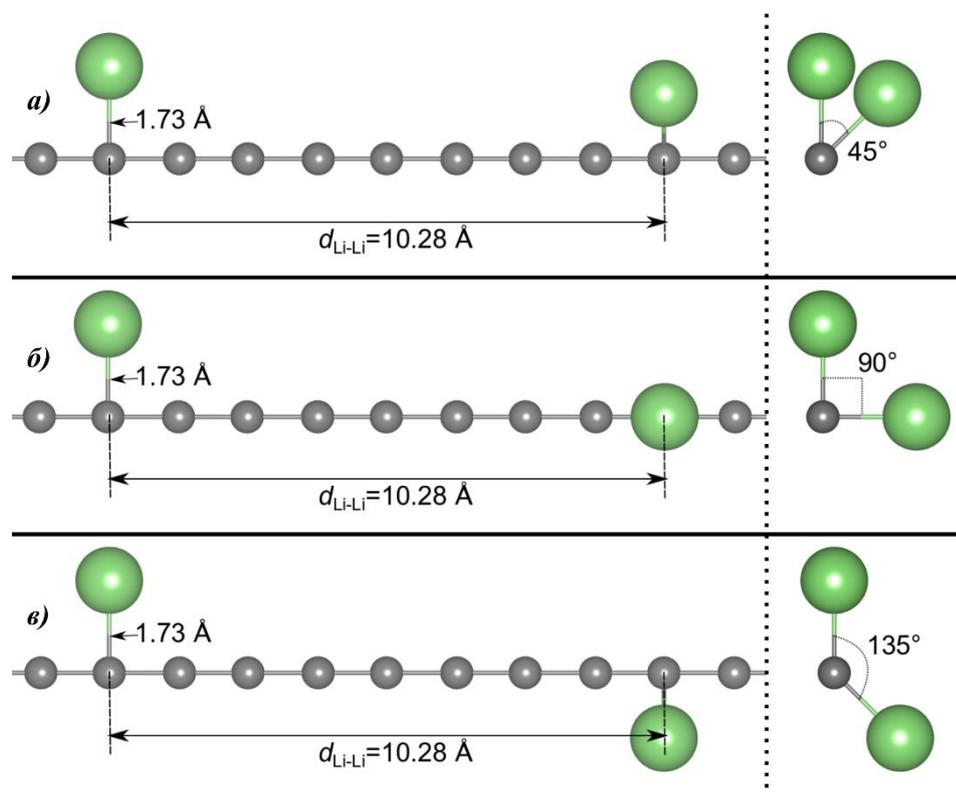


Рисунок 3.9. Стартовые конфигурации с двумя атомами лития в расчетной ячейке, отличающиеся от s- и o-Li карбина. Атомы углерода – серые, лития – зеленые. Позиция второго атома Li транслирована на $d_{\text{Li-Li}}$ вдоль цепочки и повернута на а) 45° ; б) 90° ; в) 135° вокруг оси карбина. Данные конфигурации моделировались в пакете SIESTA в ячейке, содержащей 40 атомов С

Энергия связи атома лития с углеродной цепочкой рассчитывалась по формуле (3.2). В этом случае карбин был материалом-основой, а атомы лития – адсорбированными элементами. При $n = 1$ наиболее устойчивая позиция атома лития – над атомом углерода. В этой позиции $E_{\text{bind}} = 1,89 \text{ эВ}$ в приближении GGA. При $n = 2$ для s- и o-Li карбинов были рассмотрены 37 стартовых конфигураций, в которых расстояние между атомами лития, $d_{\text{Li-Li}}$, изменялось от 1,30 до 24,45 \AA .

При этом один атом лития помещался над атомом углерода, а второй – над атомом углерода, связью C–C или связью C≡C. Однако, после релаксации минимальное расстояние между атомами лития составило 13,52 Å для s-Li карбина и 9,45 Å для o-Li карбина; на отрезках такой длины размещаются 10 и 7 атомов углерода, соответственно. Интересно, что после оптимизации геометрии второй атом Li вновь располагается над атомом углерода. Таким образом, в o-Li карбине атомы лития могут образовывать устойчивые конфигурации на меньшем расстоянии $d_{\text{Li-Li}}$ друг от друга, что позволяет ожидать большей водородной емкости по сравнению с s-Li карбином. Существование нижней границы $d_{\text{Li-Li}}$ свидетельствует об отталкивании атомов лития, которое возникает из-за электростатического взаимодействия между ними (анализ распределения зарядовой плотности по Милликену показывает, что литий передает углеродной цепочке 96 % заряда своего валентного электрона).

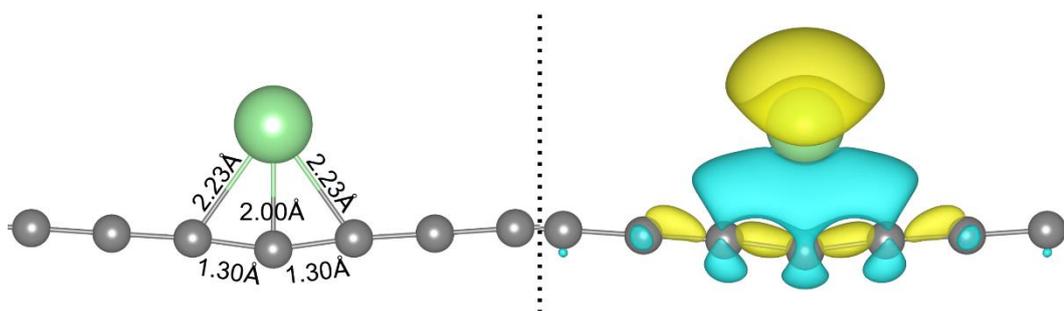


Рисунок 3.10. Оптимизированная структура (слева) и распределение зарядовой плотности (справа) s-Li карбина (14 атомов углерода в моделируемой ячейке). Атомы углерода – серые, лития – зеленые. Желтые и голубые изоповерхности (0,0025 e) показывают недостаток и избыток зарядовой плотности

VASP. Для дальнейших расчетов с учетом дисперсионных поправок были выбраны ячейки моделирования с 8-16 атомами углерода. Кроме того, для исследования высоких концентраций лития (до концентрации, отвечающей соединению LiC_2) был смоделирован o-Li карбин в ячейке с 4-мя атомами углерода. В расчетах с использованием плоских волн наиболее устойчивая позиция для атома лития – опять над атомом углерода (рис. 3.10). Интересно заметить, что из-за вызванного литием искривления карбина длины одинарных и тройных связей углерод-углерод почти полностью выровнялись (1,30 Å для связей между 3-мя ближайшими к литию атомами углерода и 1,29 Å для всех остальных связей).

Средняя энергия связи атомов лития вычислялась следующим образом:

$$E_{\text{bind}} = (E_{\text{base}} + kE_{\text{add}} - E_{\text{base}+k\cdot\text{add}})/k, \quad (3.3)$$

где $E_{\text{base}+k\cdot\text{add}}$ – полная энергия комплекса с k декорирующими элементами (в данном случае, материал-основа – чистый карбин, декорирующие элементы – атомы лития, $k = 1$ или 2). Вычисленная по уравнению (3.3) зависимость $E_{\text{bind}}(d_{\text{Li-Li}})$ представлена на рис. 3.11. Из этого рисунка видно, что $E_{\text{bind}}(d_{\text{Li-Li}})$ для s- и o-Li карбина при концентрациях меньших или равных LiC_4 хорошо описывается зависимостью $\sim 1/d_{\text{Li-Li}}$, что опять указывает на кулоновское отталкивание между атомами Li.

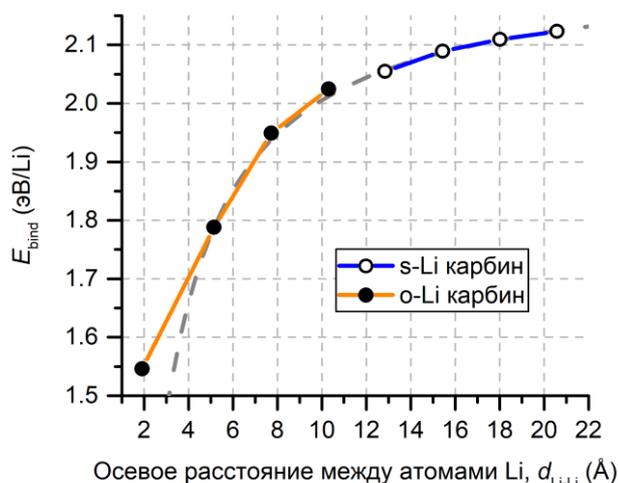


Рисунок 3.11. Зависимость энергии связи атома лития E_{bind} от расстояния $d_{\text{Li-Li}}$ между соседними атомами Li в случае s-Li карбина (пустые символы) и o-Li карбина (закрашенные символы). Серый пунктир – аппроксимация функцией $\sim 1/d_{\text{Li-Li}}$

Действительно, распределение зарядовой плотности, изображенное на рис. 3.10, указывает на то, что валентный заряд лития переходит на углеродную цепочку, распределяясь по ближайшим атомам углерода. В случае o-Li карбина и ячеек другой длины (при концентрациях лития не более LiC_4) распределение заряда меняется незначительно. При этом заряд атома лития по Байдеру [188] во всех этих случаях составил $+0,91 e$. Такое перераспределение заряда создает дипольное электрическое поле, которое может поляризовать молекулы водорода, находящиеся рядом с атомом лития, а значит улучшить энергии связи водорода с карбином. При высокой концентрации лития (o-Li карбин LiC_2) заряд атома лития

(+0,85 e), а также характер распределения валентного заряда (рис. 3.12) заметно отличаются от таковых в остальных рассмотренных структурах.

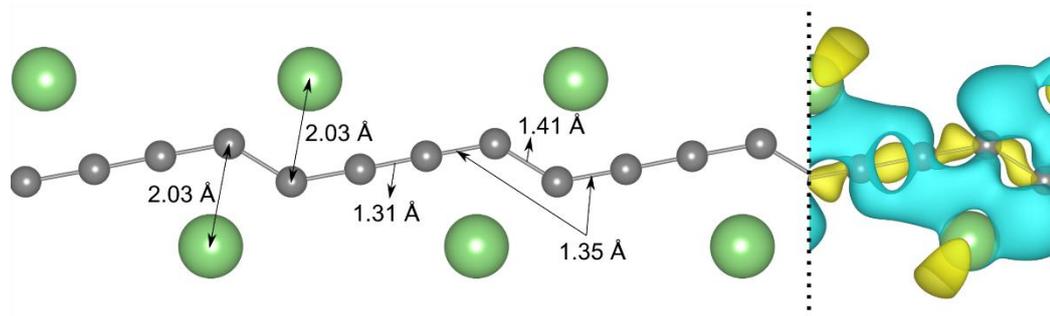


Рисунок 3.12. Оптимизированная структура о-Li карбина LiC_2 : три расчетных ячейки (слева) и распределение заряда (справа). Атомы углерода – серые, лития – зеленые. Желтые и голубые изоповерхности ($0,0025 e$) показывают недостаток и избыток зарядовой плотности, соответственно.

Только в одном случае, для о-Li карбина состава LiC_2 , $E_{\text{bind}} = 1,55$ эВ меньше, чем величина рассчитанной энергии когезии в объемной фазе лития, $|E_{\text{coh}}| = |E_{\text{bulk}} - E_{\text{atom}}| = 1,71$ эВ, где E_{bulk} – полная энергия атома лития в кристалле, E_{atom} – полная энергия изолированного атома лития. Однако, и в случае о-Li карбина LiC_4 $E_{\text{bind}} = 1,79$ эВ, что весьма близко к энергии когезии. Это свидетельствует о том, что по крайней мере при малых концентрациях лития образование кластеров не должно быть энергетически выгодным. Таким образом, наиболее подходящий материал водородных хранилищ должен иметь структуру, в которой концентрация лития максимальна, но ниже порога образования кластеров.

Чтобы выяснить склонность лития к образованию кластеров при температуре предполагаемой эксплуатации водородных хранилищ (около 300 К), были выполнены численные эксперименты с использованием первопринципной молекулярной динамики о-Li карбинов составов LiC_4 и LiC_6 . Для AIMD расчетов были сконструированы суперячейки, содержащие 48 атомов углерода (всего 56 атомов в суперячейке карбина LiC_6 и всего 60 атомов в суперячейке карбина LiC_4). После приведения системы в равновесие и спустя 3,5 пс после этого атомы лития все еще были связаны с углеродной цепочкой, что указывает на стабильность системы по крайней мере при 300 К. Однако, при составе цепочки LiC_4 адатомы заметно сблизилась (почти образуя димеры), чего не наблюдалось при составе LiC_6 . Это указывает если не на начало процесса кластеризации лития,

то во всяком случае на ухудшение условий для адсорбции водорода. Учитывая эти обстоятельства, далее в AIMD расчетах с участием водорода будет рассматриваться только структура о-Li карбина состава LiC_6 .

3.2.3. Адсорбция водорода на чистом и легированном литием карбине

Сначала моделировалась адсорбция водорода на легированном литием карбине с расчетной ячейкой из 14 атомов углерода. Учитывая симметрию распределения зарядовой плотности вблизи атома лития (рис. 3.10), в его окружении в качестве стартовых были выбраны симметричные же конфигурации из $k = k_{\max} = 5$ -ти молекул водорода. Затем из получившихся после оптимизации геометрии наиболее энергетически выгодных структур молекулы H_2 удалялись по одной с последующей релаксацией структуры на каждом шаге, в результате чего возникали устойчивые конфигурации $\text{LiC}_n + k\text{H}_2$, содержащие $k = 4, 3, 2, 1$ молекул водорода. На каждом шаге удалялась одна молекула H_2 из каждой симметрически неэквивалентной позиции, и для дальнейшего анализа выбиралась структура $\text{LiC}_n + (k-1)\cdot\text{H}_2$ с наименьшей полной энергией. Подобный же алгоритм генерации водородсодержащих комплексов был использован выше (раздел 3.1.3) при рассмотрении адсорбции водорода на нанотрубках. Полученные таким образом структуры представлены на рис. 3.13.

Адсорбция водорода почти не влияет на структуру декорированного литием карбина: длины связей углерод-углерод не меняются, только атом лития немного удаляется от цепочки (от $2,00 \text{ \AA}$ при $k = 0$ до $2,08 \text{ \AA}$ при $k = 5$). В случае $k = 5$ были получены две разных устойчивых конфигурации водорода, которые обозначены как «r» и «s».

Энергия связи k -ой молекулы водорода ($\text{ad}E_{\text{bind}}$) рассчитывалась по уравнению (3.1). Для расчетов SIESTA поправка Бойса-Бернарди считалась с помощью формулы (2.4), а в расчетах VASP $E_{\text{CP}} = 0$. Средняя энергия связи k молекул H_2 ($\text{av}E_{\text{bind}}$) была вычислена по уравнениям (3.2) и (3.3) для расчетов в SIESTA и VASP, соответственно. В данном случае материал-основа – карбин, декорированный литием, а адсорбированные элементы – молекулы водорода.

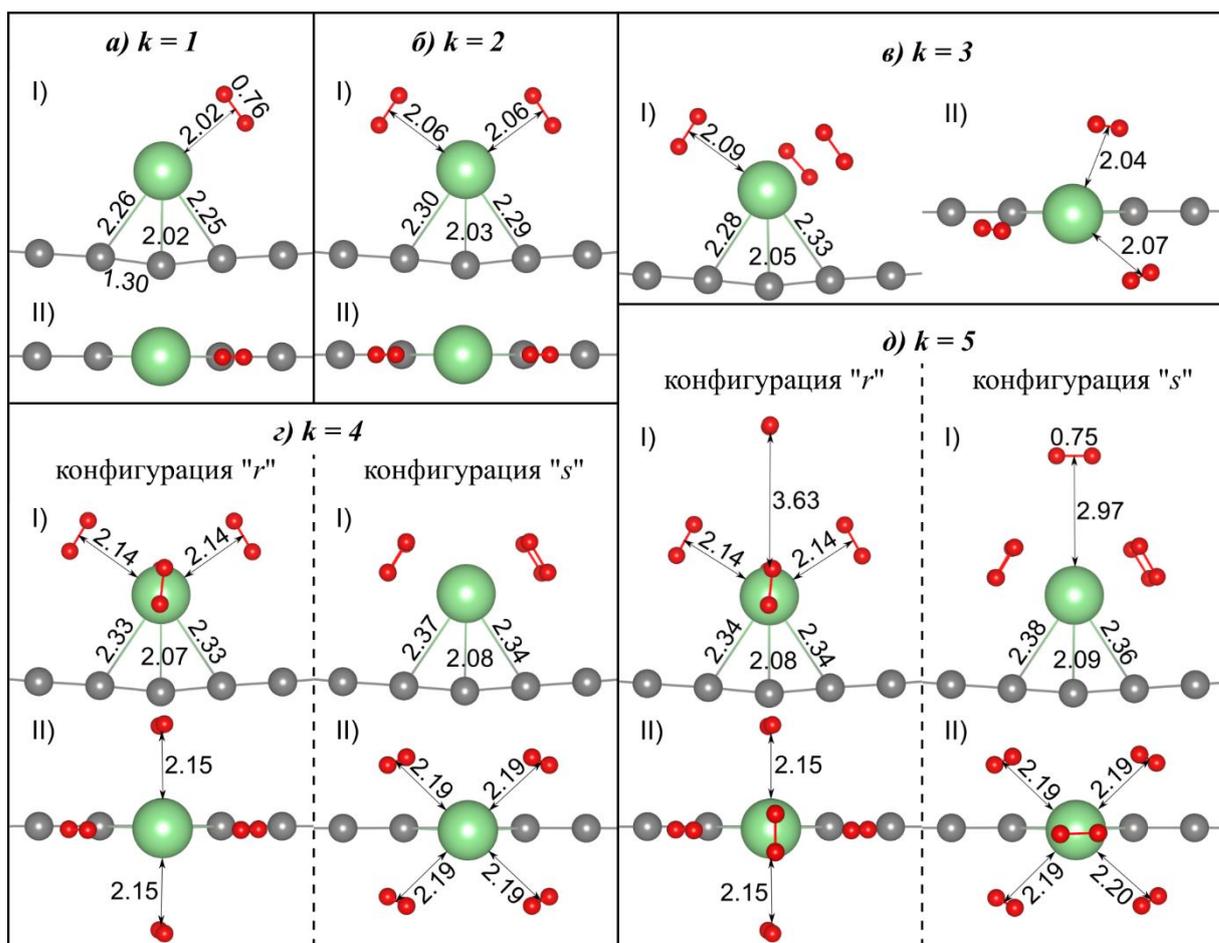


Рисунок 3.13. Оптимизированные структуры *s*-Li карбина (14 атомов углерода в расчетной ячейке) с *k* молекулами H_2 : I) вид сбоку; II) вид сверху. Атомы Н – красные, все длины – в Å

На рис. 3.14а приведены результаты PAW расчетов с дисперсионными поправками (в пакете VASP). Хотя у конфигурации «*s*» 5-ти молекул водорода средняя энергия связи выше, после удаления пятой молекулы H_2 конфигурация «*r*» становится более энергетически выгодной. А после удаления 2-х молекул водорода обе конфигурации переходят в один и тот же комплекс $s\text{-LiC}_{14}+3\text{H}_2$. В итоге, для всех рассмотренных *k* энергия связи водорода на Li-карбине превышает энергию связи водорода на чистом карбине ($E_{\text{bind}}^{\text{pure}} = 30$ мэВ), но только при $k \leq 3$ adE_{bind} близка к интервалу в 200-600 мэВ/молекулу H_2 , при котором хранение водорода обратимо при комнатных температурах [59].

На следующем этапе было исследовано влияние размеров расчетной ячейки на энергетические характеристики водородных комплексов. Для этого сравнивались энергии связи водорода ($k \leq 3$) на *s*-Li карбине с 10 и 14 атомами углерода в ячейке и о-Li карбине с 4, 6 и 8 атомами углерода на атом лития. Результаты расчетов в пакете VASP представлены в таблице 3.5.

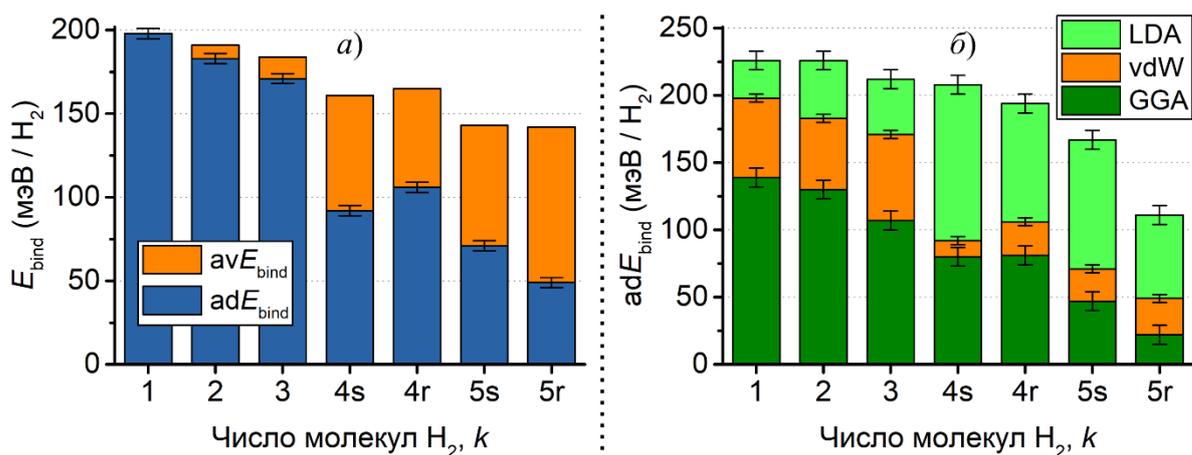


Рисунок 3.14. Энергии связи водорода на s-Li карбине с 14 атомами углерода в расчетной ячейке: а) adE_{bind} и avE_{bind} для PAW расчетов в VASP; б) сравнение результатов расчета adE_{bind} в VASP (значения vdW) и SIESTA (значения GGA и LDA)

Таблица 3.5.

Энергия связи водорода (adE_{bind} , мэВ) в комплексах LiC_n+kH_2

k	n				
	4	6	8	10	14
3	165	166	169	172	171
2	168	178	180	180	183
1	178	190	194	195	198

Из таблицы 3.5 видно, что при концентрациях лития менее LiC_6 разница между соответствующими энергиями связи водорода находится в рамках погрешности вычисления E_{bind} (~ 3 мэВ). Таким образом, при $d_{\text{Li-Li}} \geq 10,29 \text{ \AA}$ размерные эффекты, связанные с периодическими граничными условиями, не наблюдаются. При меньших расстояниях между атомами лития разница в значениях энергии связи водорода уже более ощутима, особенно при $d_{\text{Li-Li}} = 5,15 \text{ \AA}$ (LiC_4), где при $k = 1$ adE_{bind} упала на 20 мэВ по сравнению с карбином с $d_{\text{Li-Li}} = 18,02 \text{ \AA}$ (LiC_{14}). Однако при $d_{\text{Li-Li}} = 7,72 \text{ \AA}$ (LiC_6) энергии связи водорода для $k \leq 3$ до сих пор близки к 200 мэВ.

Водородную емкость, т.е. гравиметрическую плотность водорода GD_{H} , можно оценить по формуле

$$GD_{\text{H}} = (2 \times W_{\text{H}} \times k_{\text{H}_2}) / (\sum_{i=1}^m N_i \times W_i + 2 \times W_{\text{H}} \times k_{\text{H}_2}), \quad (3.4)$$

где W_i и N_i – атомный вес i -го элемента базисной структуры и число атомов этого типа в ячейке моделирования, соответственно, m – число элементов в структуре-основе, k_{H_2} – число молекул водорода в ячейке моделирования. В данном случае,

есть 2 элемента в структуре-основе (углерод и литий), а $k_{H_2} = N_{Li} \cdot k$, где k – число молекул водорода, адсорбированных одним атомом лития ($k \leq 3$). Таким образом, наиболее подходящей с точки зрения водородной емкости является структура о-Li карбина LiC_6 (3 молекулы водорода на атом лития), у которой $GD_H = 7,1$ масс. %. Конечно, структура с большей концентрацией лития (LiC_4) при том же количестве водорода на атом лития будет обладать большей теоретической водородной емкостью – 9,8 масс. %. Однако, как было показано выше, при этой концентрации заметны размерные эффекты, отрицательно влияющие на энергию связи водорода, а также возможна кластеризация атомов лития, что на практике может значительно уменьшить водородные емкости о-Li карбина LiC_4 .

Для сравнения разных подходов к описанию дисперсионных взаимодействий были проведены дополнительные расчеты в GGA и LDA приближениях в пакете SIESTA (см. рис. 3.14б). Из рисунка видно, что энергии, вычисленные посредством DFT-D3 с поправками Гримме находятся между оценок GGA и LDA. Кроме того, результаты расчетов GGA как минимум на 60 мэВ меньше нижней границы требуемого интервала 200-600 мэВ/молекула H_2 , в то время как результаты LDA попадают в этот интервал при $k \leq 4$. Таким образом, приближение локальной электронной плотности дает наиболее оптимистичную оценку водородной емкости на о-Li карбине LiC_6 – 9,2 масс. %.

3.2.4. Оценки температуры десорбции

Наряду с вычислением водородной емкости для оценки эффективности материала для водородных хранилищ необходимо также оценить температурную устойчивость водорода, адсорбированного на комплексе карбин-литий. Необходимая для этого величина, температура десорбции, связана с энергией связи H_2 уравнением Вант-Гоффа:

$$T_D = E_{bind}/k_B [(\Delta S/R) - \ln \frac{p}{p_0}]^{-1}, \quad (3.5)$$

где E_{bind} – энергия связи молекулы водорода, k_B – постоянная Больцмана, ΔS – изменение энтропии водорода при переходе от молекулярного газа к жидкому состоянию (величина $\Delta S \approx 13,82R$ была взята из [189]), R – универсальная газовая

постоянная, p – равновесное давление, p_0 – нормальное атмосферное давление. Температура десорбции вычислялась для о-Li карбина LiC_6 с 3-мя молекулами водорода на атом лития. На рис. 3.15 представлены зависимости температуры десорбции от равновесного давления (в пределах от 1 до 10 атмосфер). Все зависимости были получены путем подстановки соответствующих E_{bind} в уравнение (3.5). Средняя температура десорбции была вычислена с использованием avE_{bind} для 3-х молекул водорода на атом лития; $\min T_D$, температура, при которой начинается десорбция водорода – с использованием adE_{bind} 3-й молекулы водорода на атоме лития, а $\max T_D$ – с использованием adE_{bind} 1-ой молекулы водорода на атоме лития. При нормальном атмосферном давлении ($p = 1$ атм), средняя величина $T_D = 149$ К, что намного выше критической точки водорода (33 К) и почти в 2 раза больше температуры кипения жидкого азота (77 К). Температура десорбции также может быть увеличена за счет увеличения давления в газовой фазе (примерно на 30° при $p \approx 10$ атм).

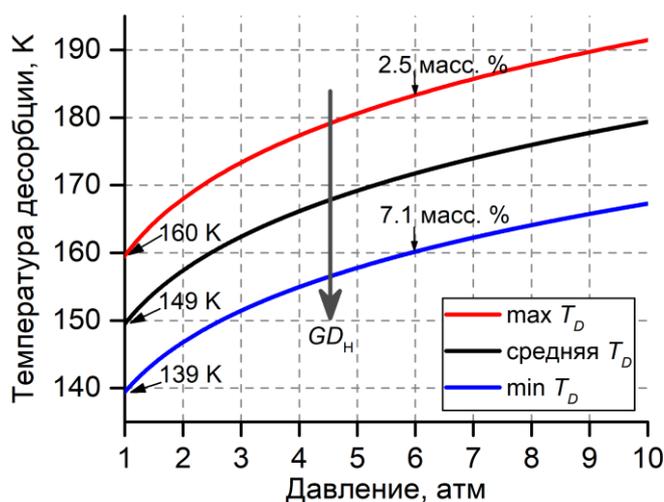


Рисунок 3.15. Зависимость температуры десорбции T_D от равновесного давления. Черная линия соответствует средней T_D , синяя линия – температуре, при которой начинается десорбция (водородная емкость системы $\sim 7,1$ масс. %), красная линия – температуре, при которой начинается десорбция последней молекулы водорода на атоме лития (водородная емкость системы $\sim 2,5$ масс. %)

Оценки температуры десорбции были проверены с помощью метода первопринципной молекулярной динамики. Была промоделирована структура о-Li карбина LiC_6 с 3-мя молекулами водорода на атом лития. В суперячейке содержалось 48 атомов углерода (всего 104 атома вместе с литием и водородом).

Сначала было промоделировано поведение системы при температуре 200 К (рис. 3.16а), при которой согласно уравнению Вант-Гоффа, водород должен полностью десорбироваться. Численные эксперименты показали, что, действительно, после приведения системы в состояние равновесия и дальнейшего моделирования в течении 6 пс половина всех молекул водорода удалилась от атомов лития на расстояния более чем $2,5 \text{ \AA}$ (см. рис. 3.16б, где удалившиеся молекулы водорода отмечены желтым цветом). Заметим, что типичная длина связи Li-H_2 при $k = 3$ примерно на $0,4 \text{ \AA}$ меньше (см. рис. 3.13).

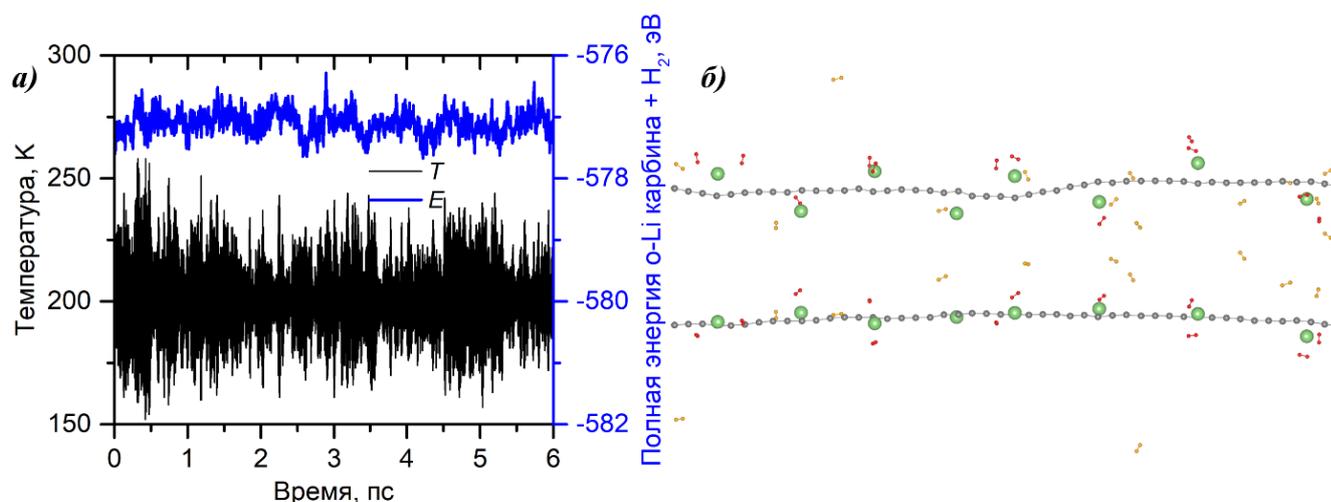


Рисунок 3.16. AIMD o-Li карбина LiC_6 (3 молекулы водорода на атом лития) при 200 К: а) зависимость температуры и полной энергии системы от времени моделирования; б) снимок состояния системы (вид сбоку и сверху) после 6 пс. Атомы углерода – серые, лития – зеленые, водорода – красные (желтые, если удалены более чем на $2,5 \text{ \AA}$ от Li)

Для сравнения было промоделировано поведение системы при температуре 100 К, при которой согласно уравнению Вант-Гоффа водород должен быть связан с карбином. Чтобы проверить устойчивость рассмотренной структуры при 100 К, были проанализированы расстояние между адатомами лития и углеродной цепочкой, $d_{\text{Li-carbyne}}$ (оно определялось как расстояние между атомом лития и ближайшим к нему атомом углерода), и расстояние между молекулами водорода и атомами лития, $d_{\text{H}_2-\text{Li}}$ (оно определялось как расстояние между серединой молекулы водорода и ближайшим к ней атомом лития). Также были вычислены средние значения геометрических характеристик и стандартные отклонения от них:

$$\langle d_{\text{Li-carbyne}} \rangle = \sum_{i=1}^{N_{\text{Li}}} \frac{d_{\text{Li-carbyne}}^i}{N_{\text{Li}}}; \quad \sigma_{\text{Li}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{Li}}} (d_{\text{Li-carbyne}}^i - \langle d_{\text{Li-carbyne}} \rangle)^2}{N_{\text{Li}}}};$$

$$\langle d_{\text{H}_2-\text{Li}} \rangle = \sum_{i=1}^{N_{\text{H}_2}} \frac{d_{\text{H}_2-\text{Li}}^i}{N_{\text{H}_2}}; \quad \sigma_{\text{H}_2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{H}_2}} (d_{\text{H}_2-\text{Li}}^i - \langle d_{\text{H}_2-\text{Li}} \rangle)^2}{N_{\text{H}_2}}},$$

где $\langle d_{\text{Li-carbyne}} \rangle$ – среднее (усредненное по всем атомам лития в суперячейке) расстояние между атомом лития и карбином, $d_{\text{Li-carbyne}}^i$ – расстояние между i -ым атомом лития и карбином, N_{Li} – число атомов лития в суперячейке ($N_{\text{Li}} = 8$), σ_{Li} – стандартное отклонение $d_{\text{Li-carbyne}}$; $\langle d_{\text{H}_2-\text{Li}} \rangle$ – среднее (усредненное по всем молекулам водорода в суперячейке) расстояние между молекулами водорода и атомами лития, $d_{\text{H}_2-\text{Li}}^i$ – расстояние между i -ой молекулой водорода и соответствующим атомом лития, N_{H_2} – число молекул водорода в суперячейке ($N_{\text{H}_2} = 24$, по 3 молекулы водорода на атом лития), и, наконец, σ_{H_2} – среднее отклонение $d_{\text{H}_2-\text{Li}}$.

На рис. 3.17 приведены зависимости этих геометрических характеристик от времени моделирования. Видно, что хотя на короткое время молекулы водорода могут удаляться на более чем 3 Å от атома лития (рис. 3.17e), затем они вновь сближаются с ним. В итоге, $\langle d_{\text{H}_2-\text{Li}} \rangle$ колеблется около значения 2,2 Å, а величина σ_{H_2} достаточно мала (~0,23 Å или примерно 10 % от среднего значения). Это свидетельствует о том, что в течение 3 пс моделирования все молекулы водорода остаются связанными с Li-карбином. Для связи Li-карбин $\sigma_{\text{Li}} \approx 0,05$ Å, что составляет только ~2 % от среднего значения $\langle d_{\text{Li-carbyne}} \rangle$ (2,03 Å). Малость величины σ_{Li} по сравнению с σ_{H_2} указывает на гораздо более сильную связь лития с углеродной цепочкой, нежели молекул водорода с Li-карбином.

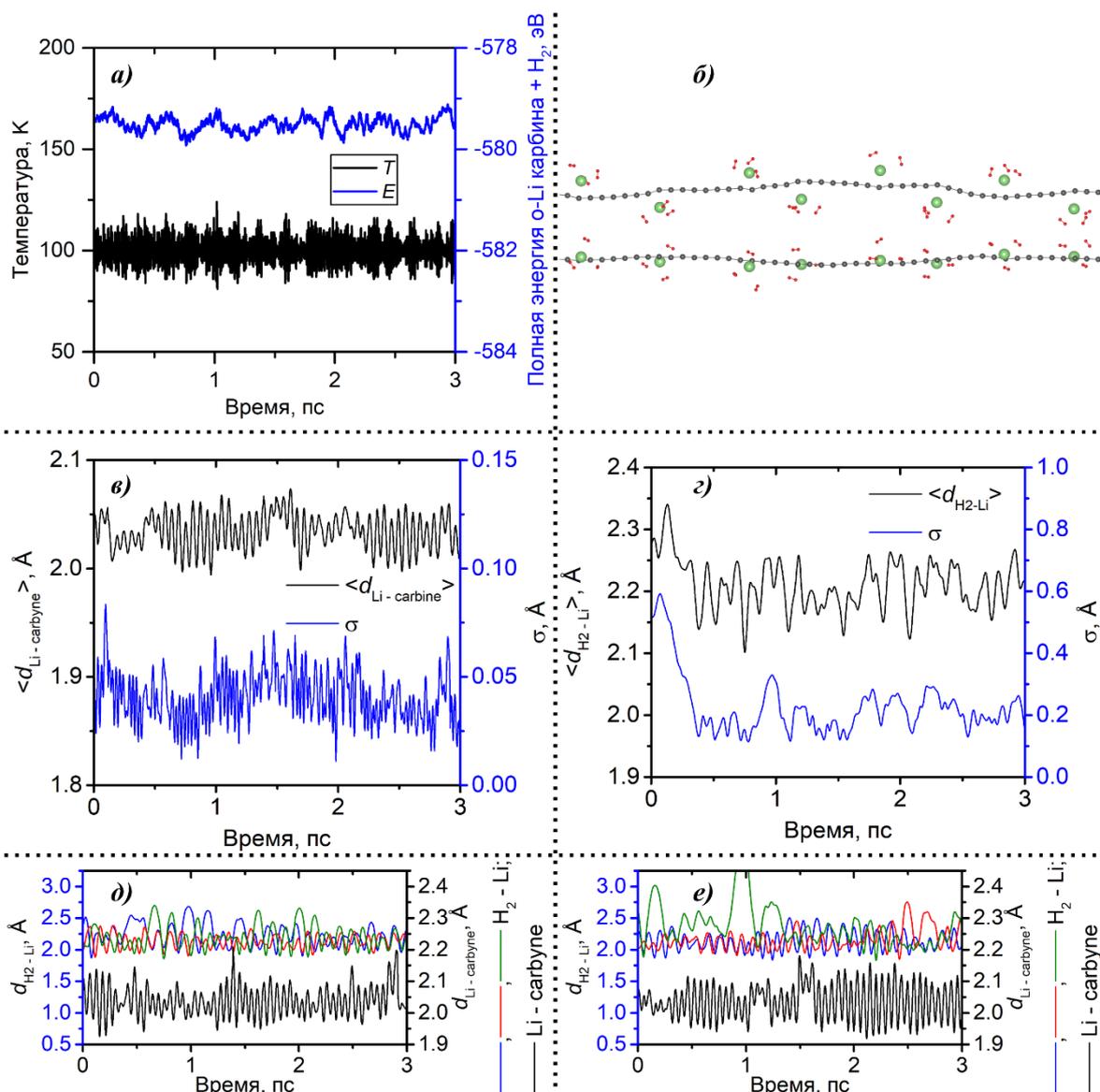


Рисунок 3.17. AIMD моделирование о-Li карбина LiC_6 (3 молекулы водорода на атом лития) при 100 K: *a*) зависимость температуры и полной энергии системы от времени моделирования; *б*) снимок конфигурации системы (вид сбоку и сверху) после 3 пс моделирования. Атомы углерода – серые, лития – зеленые, водорода – красные. Зависимости от времени: *в*) $\langle d_{\text{Li-carbene}} \rangle$ и *г*) $\langle d_{\text{H}_2\text{-Li}} \rangle$ и соответствующих σ ; *д*), *е*) $d_{\text{Li-carbene}}$ и соответствующих $d_{\text{H}_2\text{-Li}}$ для двух атомов лития

3.2.5. Выводы к разделу 3.2.

Выполненные численные эксперименты позволяют констатировать, что:

1. При малых концентрациях (не более LiC_6) литий не собирается в кластеры (по крайней мере, при 300 K) из-за кулоновского отталкивания между его атомами, поскольку они положительно заряжены вследствие почти полного переноса своего валентного заряда на углеродную цепочку.

2. Электрическое поле вокруг атомов лития индуцирует поляризацию молекул водорода, что приводит к увеличению энергий связи водорода по сравнению с чистым карбином: в ~6 раз в случае DFT-D3 расчетов ($E_{\text{bind}}^{\text{pure}} = 30$ мэВ против $avE_{\text{bind}} = 181$ мэВ для $k = 3$); более чем в 30 раз в случае GGA расчетов ($E_{\text{bind}}^{\text{pure}} = 4$ мэВ против $avE_{\text{bind}} = 125$ мэВ для $k = 3$); и ~6 раз в случае LDA расчетов ($E_{\text{bind}}^{\text{pure}} = 38$ мэВ против $avE_{\text{bind}} = 221$ мэВ для $k = 3$). Результаты DFT-D3 и LDA моделирования близки к интервалу энергий в 200-600 мэВ/молекула H_2 , достижение которого необходимо для осуществления эффективных циклов сорбции/десорбции.

3. До 3-х молекул водорода (на атом лития) в приближении DFT-D3 имеют энергию связи около 200 мэВ, что дает теоретическую водородную емкость в 7,1 масс. %. Оценки в приближении LDA еще более оптимистичны: 4 молекулы водорода (на атом лития) имеют энергии связи более 200 мэВ/молекула H_2 , что дает 9,2 масс. % водорода на o-Li карбине LiC_6 .

4. Оценки температуры десорбции показали, что o-Li карбин может функционировать как материал для водородных хранилищ при температурах примерно в 2 раза выше точки кипения азота.

Таким образом, декорированный литием карбин является перспективным материалом для водородных хранилищ и, соответственно, для экспериментального синтеза.

Глава 4. 2D наноструктуры на основе углерода как материалы для водородных хранилищ

4.1. Чистый и легированный никелем графдиин

4.1.1. Модель и методы моделирования

Спин-поляризованные расчеты были выполнены в рамках функционала электронной плотности с использованием метода проектора присоединенных волн (PAW), реализованного в пакете VASP [146, 147, 190]. Анализ зарядов атомов осуществлялся по методике Байдера [188]. Параметры моделирования приведены в табл. 4.1. Для более точного определения ширины запрещенной зоны и плотности состояний были также проведены расчеты с использованием гибридных функционалов (HSE06 [137]) и предварительно оптимизированной геометрии (в гибридных расчетах оптимизации геометрии не происходило). Для исследования температурной устойчивости графдиина, легированного бором, были проведены расчеты в рамках AIMD с использованием канонического ансамбля NVT и термостата Нозе-Гувера. В этих расчетах использовался функционал PBE с DFT-D3 поправками для дисперсионных взаимодействий, энергетический порог плоских волн составлял 600 эВ, временной шаг интегрирования – 0,25 фс. Внешнее давление к системе не прикладывалось.

В DFT и гибридных расчетах расчетная ячейка содержала одну элементарную ячейку графдиина, GDY (18 атомов углерода, см. рис. 4.1). Размер ячейки в направлении, перпендикулярном плоскости графдиина, составил 20 Å, что было достаточно для пренебрежения взаимодействием моделируемого фрагмента со своим изображением. Рассчитанные в работе оптимальные параметры расчетной ячейки, а также длины связей чистого графдиина согласуются с предыдущими исследованиями [85, 191]. В случае графдиина, допированного бором, рассматривалась только концентрация бора наименьшая из возможных в рамках выбранной модели (замещался только один атом углерода в ячейке). При моделировании сорбции никеля в расчетную ячейку добавлялось

1-2 атома металла. При моделировании адсорбции водорода на каждый атом никеля добавлялось до 4-5 молекул водорода.

Таблица 4.1.

Параметры моделирования

Пакет	SIESTA	VASP
Приближение для XC функционала	PBE-GGA [170] CA-LDA [171] PBE+D2 [167] BH-vdW [169, 172]	PBE-GGA [170] CA-LDA [171] PBE+D2 [167] PBE+D3 [187]
Базисный набор (для расчетов в SIESTA данные приведены в формате «орбиталь – радиус обрезки (бор)– параметр SplitNorm»)	DZP: C ^{2s} –8,0–0,35; C ^{2p} –9,6–0,20; H ^{1s} –6,0–0,50	Энергия обрезки плоских волн – 600 эВ
Псевдопотенциалы и валентные электроны	Из базы [160] 1s для H 2s ² 2p ² для C	Версия 2012 года: 1s для H 2s ² 2p ² для C 3d ⁸ 4s ² для Ni 2s ² 2p для B
Разбиение обратного пространства	9×9×1	9×9×1
MeshCutoff	GGA, vdW: 350 P6 LDA: 210 P6	–
Релаксация геометрии	Метод обобщенных градиентов	
Критерий сходимости электронного шага	10 ⁻⁶ эВ	10 ⁻⁶ эВ
Критерий сходимости по силе	5·10 ⁻⁵ P6/бор	10 ⁻³ эВ/Å
Погрешность вычисления энергии связи	7-10 мэВ	3-5 мэВ

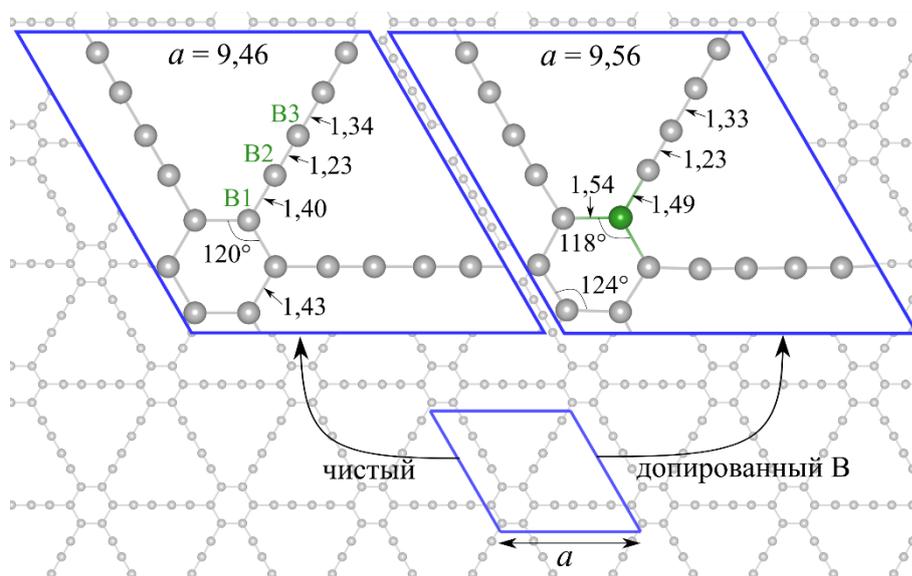


Рисунок 4.1. Оптимизированная структура чистого и допированного бором графдиина. Границы ячейки моделирования обозначены синими линиями. Атомы углерода – серые, бора – зеленые. Все длины связей и расстояния приведены в Å

Для изучения адсорбции водорода на чистом графдиине в расчетах использовался также пакет SIESTA [144, 145]. Для GGA, DFT-D2 и LDA

моделирования использовались псевдопотенциалы из базы FHI [160], для моделирования с использованием vdW функционала были созданы новые псевдопотенциалы на основе входных файлов из базы FHI с помощью программы АТОМ [192] (брался входной файл с расширением *.inp для GGA псевдопотенциала и менялся функционал в этом файле с PBE на VH). Оптимальные параметры трансляции составили 9,48 Å и 9,39 Å в приближении обобщенных градиентов и локальной электронной плотности, соответственно.

4.1.2. Допирование графдиина бором

При моделировании замещения одного атома углерода на атом бора были рассмотрены три симметрически неэквивалентных позиции атома В (см. левую часть рис. 4.1): одна в углеродном кольце (позиция В1) и две в углеродной цепочке (позиции В2 и В3). Сначала оптимизация геометрии получившейся структуры выполнялась при сохранении параметра трансляции чистого графдиина. Затем для наиболее устойчивой структуры, т.е. структуры с минимальной полной энергией, был найден свой оптимальный параметр трансляции (см. правую часть рис. 4.1). Получившийся параметр трансляции немного больше, чем у чистого графдиина, что согласуется с предыдущими исследованиями 2D аллотропов углерода: пористого графена [38] и графина [193]. Энергия когезии допированного бором графдиина была вычислена следующим образом:

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{GDY@B}} - n_{\text{C}}E_{\text{C}} - n_{\text{B}}E_{\text{B}}}{n_{\text{C}} + n_{\text{B}}},$$

где $E_{\text{GDY@B}}$ – полная энергия графдиина с замещенным на бор атомом углерода, E_{C} – полная энергия изолированного атома углерода, E_{B} – полная энергия изолированного атома бора, n_{C} и n_{B} – число атомов углерода и бора в расчетной ячейке, соответственно ($n_{\text{C}} = 17$, $n_{\text{B}} = 1$). Также была определена энергия образования допированного бором графдиина:

$$E_{\text{form}} = \frac{E_{\text{GDY@B}} - n_{\text{C}}\mu_{\text{C}} - n_{\text{B}}\mu_{\text{B}}}{n_{\text{C}} + n_{\text{B}}},$$

где μ_{C} – полная энергия чистого графдиина, рассчитанная на один атом углерода, μ_{B} – полная энергия атома бора в кристалле β -бора [194]. Результаты расчетов E_{coh} и E_{form} представлены в табл. 4.2

Энергии когезии и образования допированного бором графдиина

Позиция атома бора	E_{coh} , эВ/атом	E_{form} , мэВ/атом
B1	-7,148	56
B1*	-7,155	49
B2	-7,114	90
B3	-7,106	98

*при оптимальном параметре трансляции

Во всех рассмотренных конфигурациях энергия когезии сравнима с экспериментальным значением для графита (-7,37 эВ/атом [195]), что позволяет предположить устойчивость допированного бором графдиина. Термическая устойчивость наиболее устойчивой структуры (с наименьшей E_{form}) была протестирована с помощью AIMD. Моделировались 4 элементарные ячейки графдиина с одним замещенным атомом углерода в каждой (68 атомов углерода и 4 атома бора) при 300 К. После ~10 пс приведения системы в состояние равновесия и последующего моделирования в течение 5 пс разрывов связей и значительных изменений в геометрии структуры не возникло, что свидетельствует о температурной устойчивости модифицированного графдиина по крайней мере при комнатной температуре. Однако, знак энергии образования указывает на то, что реакция такой модификации графдиина будет эндотермической, что согласуется с предыдущими работами по схожему аллотропу углерода – графину [37].

4.1.3. Декорирование графдиина никелем

Сначала в расчетную ячейку добавлялся один атом никеля. Ранее было показано [93], что наиболее устойчивая позиция атома никеля – в большой поре графдиина. Именно эта конфигурация была выбрана в качестве стартовой. Также была рассмотрена позиция атома никеля над углеродным гексагоном. Структуры, полученные после релаксации геометрии, представлены на рис. 4.2.

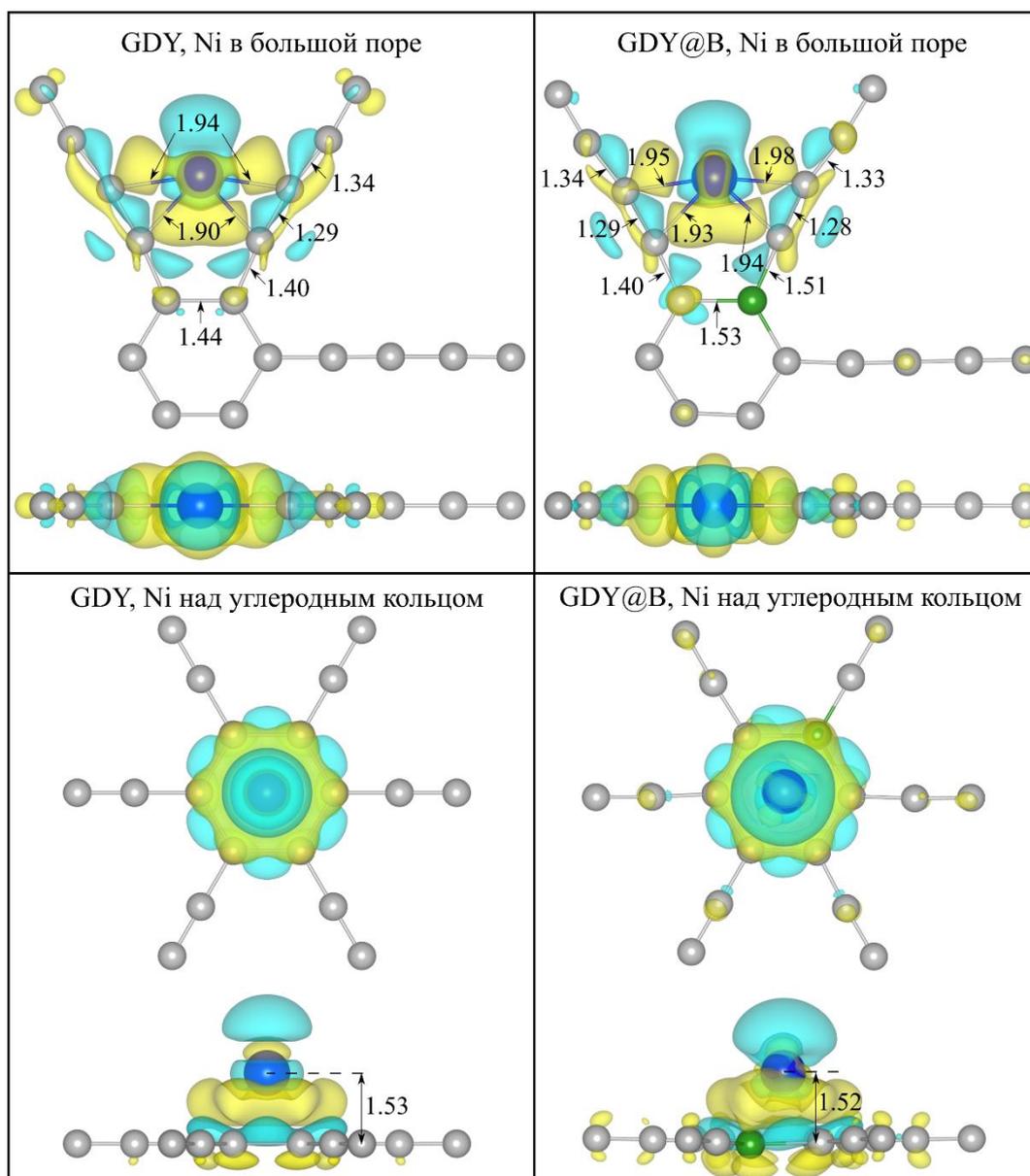


Рисунок 4.2. Оптимизированные структуры чистого и допированного бором графдиина, декорированные никелем. Атомы никеля – синие, углерода – серые, бора – зеленые. Голубые и желтые изоповерхности ($0,0025 e$) показывают области недостатка и избытка электронной плотности, соответственно

Энергия связи атома никеля и графдиина рассчитывалась по формуле (3.3), где материалом-основой был чистый или допированный бором графдиин, а декорирующим элементом – атом никеля (здесь $k = 1$). Результаты расчетов энергии связи, а также заряд никеля по Байдеру представлены в табл. 4.3.

Из табл. 4.3 видно, что при замещении атома углерода на атом бора связь между никелем и графдином усиливается, особенно в том случае, когда атом никеля располагается над углеродным кольцом (E_{bind} увеличилась на $\sim 64\%$). Возможной причиной такого поведения является увеличение передаваемого заряда

с никеля на GDY@B по сравнению с чистым графдином. В общем, в связь никеля с графдином основной вклад вносит перенос заряда и гибридизация орбиталей Ni^{3d} и C^{2p} , что можно увидеть на рис. 4.3. У чистого графдина есть запрещенная зона в плотности состояний: ее ширина составляет 0,90 эВ при расчете с гибридными функционалами и 0,48 эВ с функционалом PBE, что согласуется с предыдущими исследованиями графдина [196].

Таблица 4.3.

Энергия связи и заряд атома Ni на чистом и допированном бором графдине

Позиция Ni	E_{bind} , эВ	Q_{Bader} атома Ni, e	
		DFT-D3	HSE06
Чистый GDY			
Большая пора	4,37	0,46	0,41
Углеродное кольцо	2,21	0,50	0,45
GDY@B			
Большая пора	4,48	0,53	0,65
Углеродное кольцо	3,68	0,54	0,66

Хотя полученные энергии связи никеля с графдином достаточно велики (особенно в том случае, когда Ni находится в большой поре), только в одном случае (Ni в большой поре GDY@B) $E_{\text{bind}} = 4,48$ эВ будет немного больше экспериментально полученной величины энергии когезии никеля $|E_{\text{coh}}| = 4,44$ эВ. Это свидетельствует о том, что есть вероятность образования кластеров атомов металла при увеличении концентрации никеля. Данный сценарий развития событий может оказать отрицательное влияние на водородную емкость материала, т.к. активные центры (в данном случае – атомы никеля), находящиеся в центре кластера, не будут давать вклад усиление связи молекул водорода и углеродного материала-основы [22, 23].

Дополнительно были промоделированы повышенные концентрации атомов никеля на графдине (2 атома Ni на расчетную ячейку). Средняя энергия связи никеля рассчитывалась по уравнению (3.3), в этом случае материалом-основой был чистый или допированный бором графдин, а декорирующими элементами – атомы никеля ($k = 2$). Результаты расчетов, представленные в табл. 4.4, показывают, что при увеличении расстояния между атомами никеля, энергия связи

увеличивается, что связано с кулоновским отталкиванием адатомов. Таким образом, электростатическое взаимодействие способно создать более «высокий» потенциальный барьер между атомами Ni и помешать образованию металлических кластеров.

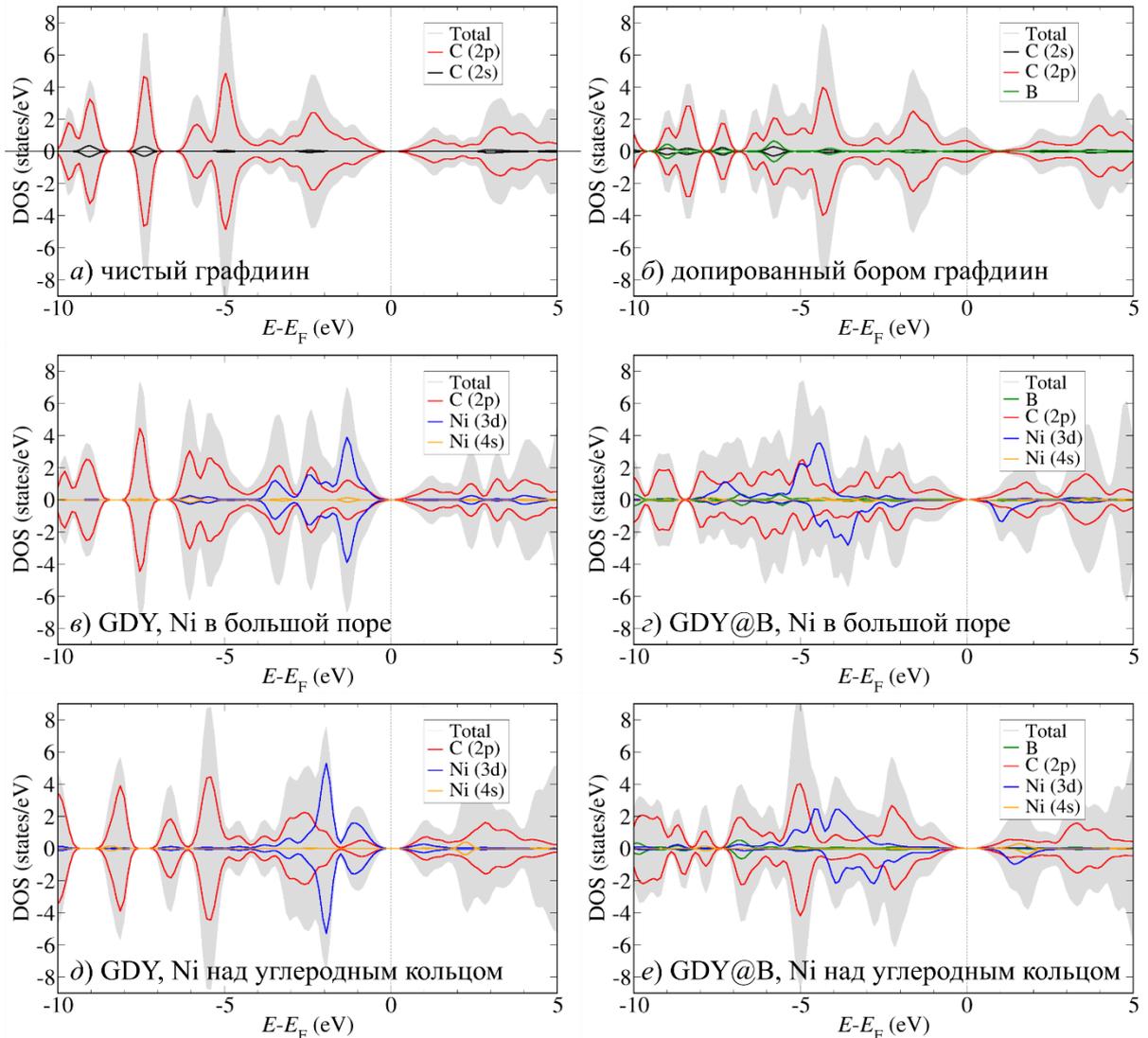


Рисунок 4.3. Полная и спроектированная на орбитали плотность состояний. Все графики получены в гибридных расчетах (HSE06)

Таблица 4.4.

Средняя энергия связи атомов Ni с чистым GDY и GDY@B

Позиции атомов Ni	Средняя E_{bind} , эВ
чистый графдиин	
Оба Ni в больших порах, $d_{\text{Ni-Ni}} = 3,68 \text{ \AA}$	4,14
Оба Ni в больших порах, $d_{\text{Ni-Ni}} = 4,76 \text{ \AA}$	4,45
Один атом Ni – в большой поре, второй – над углеродным кольцом	3,27
допированный бором графдиин	
Оба Ni в больших порах, $d_{\text{Ni-Ni}} = 3,76 \text{ \AA}$	4,20
Оба Ni в больших порах, $d_{\text{Ni-Ni}} = 4,80 \text{ \AA}$	4,56
Один атом Ni – в большой поре, второй – над углеродным кольцом	3,68

4.1.4. Адсорбция водорода на чистых и декорированных никелем GDY и GDY@B

Сначала моделировалась адсорбция одной молекулы водорода на чистом графдине. Множество стартовых конфигураций оптимизировалось в пакете SIESTA с использованием GGA и LDA. Энергия связи водорода рассчитывалась по формуле (2.3), в этом случае материалом-основой была ячейка чистого графдина. Большая часть рассмотренных начальных конфигураций после релаксации структуры перешла в две энергетически наиболее выгодные: молекула H_2 над большой порой графдина и над углеродным кольцом. В обоих случаях ось молекулы параллельна плоскости GDY. Для конфигураций, в которых молекула водорода находилась внутри большой поры и ее ось лежала в плоскости графдина, мы получили отрицательные энергии связи H_2 $E_{\text{bind}} \approx -0.1$ эВ, что согласуется с предыдущими исследованиями [87].

Наиболее устойчивые конфигурации водорода на GDY и GDY@B затем были исследованы с поправками Гримме и другими приближениями для обменно-корреляционного функционала в SIESTA и VASP. Результаты расчетов представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5.

Адсорбция молекулы водорода на чистом и допированном бором графдине

Базисный набор		Атомноподобные функции (SIESTA)				Плоские волны (VASP)				
		GGA (PBE)	vdW (BH)	PBE +D2	LDA (CA)	GGA (PBE)	PBE +D3	PBE +D2	LDA (CA)	
позиция H_2	большая пора	E_{bind} , мэВ	7	45	57	120	15	76 (77)**	59	122
		h^* , Å	2,06	2,13	1,65	1,25	2,62	1,95 (1,92)**	1,77	1,15
	малая пора	E_{bind} , мэВ	8	47	52	91	14	65 (62)**	54	87
		h^* , Å	3,06	3,01	2,82	2,64	3,40	3,05 (3,09)**	2,90	2,68

* h - расстояние между центром масс молекулы водорода и плоскостью графдина

** допированный бором графдин

Ожидаемо, приближение обобщенных градиентов дало наименьшую энергию связи водорода, а LDA – наибольшую. Различные поправки Гримме и vdW функционал дали энергии, которые лежат в интервале между предсказаниями GGA и LDA. Более того, CP-скорректированные результаты SIESTA и вычисления

VASP (с соответствующими приближениями) совпадают с точностью до погрешностей вычислений. В итоге, энергии связи водорода с чистым и допированным бором графдином слишком малы и далеки от желаемого интервала энергий (200-600 мэВ на молекулу H_2), при котором можно осуществлять эффективные циклы сорбции/десорбции [48, 59].

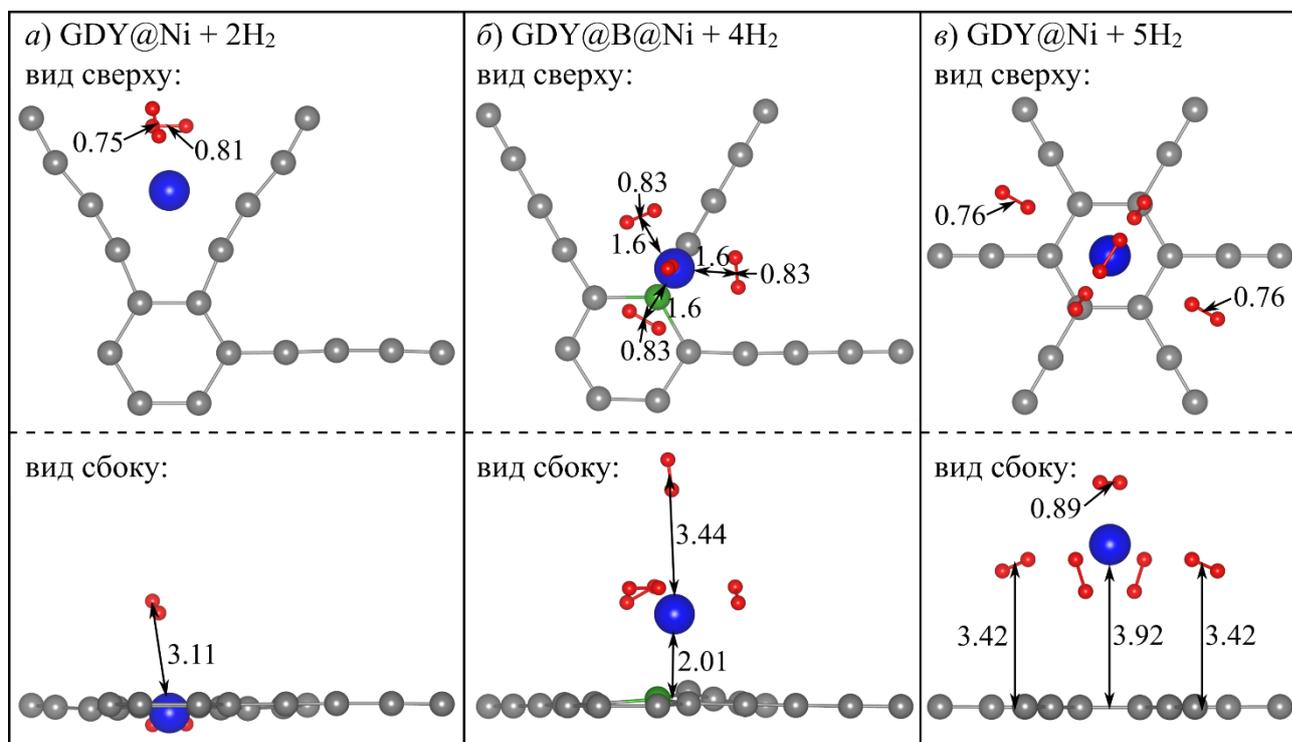


Рисунок 4.4. Оптимизированная структура GDY(@B)@Ni с адсорбированным водородом: а) Ni в большой поре (две молекулы водорода); б) стартовая позиция атома Ni – над малой порой (четыре молекулы водорода); в) стартовая позиция атома Ni – над малой порой (пять молекул водорода). Атомы углерода – серые, бора – зеленые, никеля – синие, водорода – красные. Все расстояния и длины связей приведены в Å

На следующем этапе моделировалась адсорбция водорода на декорированном никелем GDY и GDY@B. Для адатома никеля, расположенного над углеродным кольцом, были рассмотрены конфигурации, включающие от 1 до 5 молекул водорода, расположившихся около атома Ni. Однако, с комплексом Ni@GDY(@B) связывалось только до 3-х молекул H₂. В случае 4-х и 5-ти молекул водорода «лишние» молекулы или удалялись от графдиина с никелем, или 3 молекулы образовывали комплекс с атомом никеля, и этот комплекс удалялся от графдиина (см. рис. 4.4б,в). Когда атом никеля находился внутри большой поры графдиина, была рассмотрена адсорбция только 1-2 молекул H₂, т.к. уже вторая

молекула удалялась от атома металла и обладала энергией связи, соизмеримой с энергией связи на чистом графдине (рис. 4.4a).

В случае никеля, расположенного над углеродным кольцом, в качестве стартовых были выбраны симметричные конфигурации молекул водорода, расположенные около атома Ni, т.к. распределение заряда около атома металла симметрично (или почти симметрично на GDY@B). Затем, молекулы водорода удалялись одна за другой по схеме, представленной в разделах 3.1.3 и 3.2.3. Итоговые структуры после релаксации геометрии приведены на рис. 4.5. В процессе десорбции (рис. 4.5, $a \rightarrow b \rightarrow d$ для GDY и $\bar{b} \rightarrow c \rightarrow e$ для GDY@B) атом никеля переместился из позиции над углеродным кольцом в большую пору графдина. Это с большой вероятностью означает, что даже если GDY(@B)@Ni адсорбирует три молекулы водорода на атом никеля, после первого же цикла сорбции/десорбции атом никеля переместится в большую пору и впоследствии будет связывать только одну молекулу водорода.

Средняя энергия связи молекулы водорода вычислялась по формуле (3.3), материалом-основой в этом случае был графдин (чистый или допированный бором), декорированный атомом никеля. С использованием этого же уравнения была рассчитана $E_{\text{bind}}^{\text{HSE}}$ (моделирование с гибридным функционалом проводилось на оптимизированных в DFT-D3 расчетах геометриях, без последующей оптимизации структуры в HSE06 расчетах).

Однако, при $k = 2$ и 3 (рис. 4.5a-c) позиция атома Ni заметно отличается от равновесных позиций никеля на GDY(@B) (рис. 4.2). Поэтому, для более корректного расчета энергий связи водорода, в уравнение (3.3) вместо полной энергии графдина, декорированного никелем, с оптимизированной геометрией подставлялась полная энергия комплекса GDY(@B)@Ni с геометрией, полученной из комплекса GDY(@B)@Ni + $k\text{H}_2$. Такие «скорректированные» энергии связи обозначены как E_{bind}^* . Вместе с другими результатами расчетов энергии связи водорода они представлены в табл. 4.6.

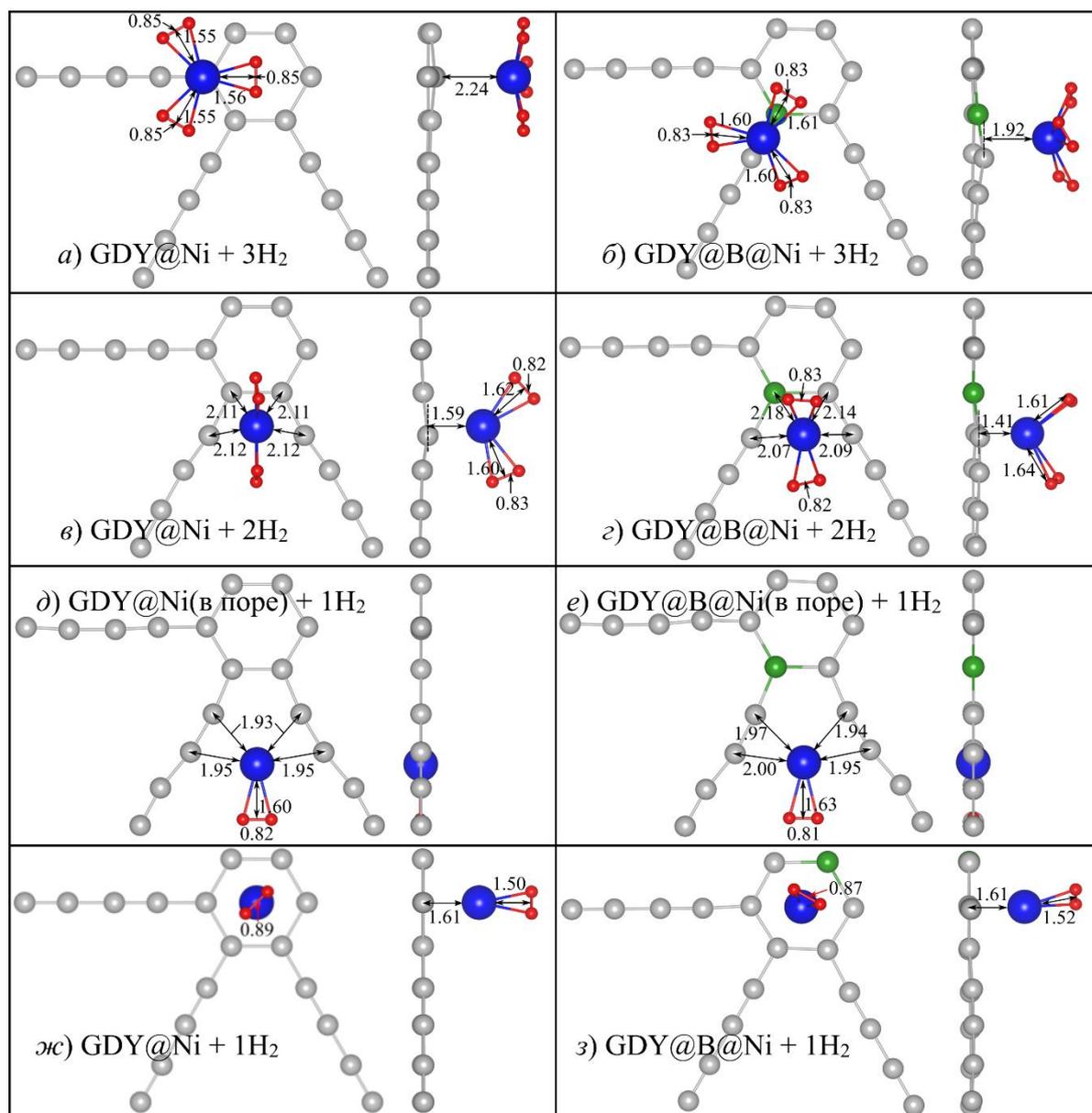


Рисунок 4.5. Оптимизированные структуры GDY(@B)@Ni+kH₂: а) и б) $k = 3$, стартовая позиция Ni – над углеродным кольцом; в) и г) $k = 2$, стартовая позиция Ni – над углеродным кольцом; д) и е) $k = 1$, Ni находится в большой поре; ж) и з) $k = 1$, Ni находится над углеродным кольцом. Атомы углерода – серые, бора – зеленые, никеля – синие, водорода – красные. Все длины связей и расстояния – в Å

Таблица 4.6.

Средняя энергия связи водорода с декорированными никелем GDY и GDY@B

Позиция Ni	k	GDY			GDY@B		
		E_{bind} , эВ	$E_{\text{bind}}^{\text{HSE}}$, эВ	E_{bind}^* , эВ	E_{bind} , эВ	$E_{\text{bind}}^{\text{HSE}}$, эВ	E_{bind}^* , эВ
над плоскостью GDY	1	1,294	1,178	-	1,060	0,814	-
	2	0,894	0,687	0,722	0,842	0,703	0,671
	3	0,654	0,583	0,950	0,574	0,286	0,710
в поре	1	0,666	0,754	-	0,531	0,379	-

В случае GDY@Ni только конфигурация, изображенная на рис. 4.5д, имеет $E_{\text{bind}} = 666$ мэВ ($E_{\text{bind}}^{\text{HSE}} = 754$ мэВ), близкую к интервалу 200-600 мэВ на молекулу H_2 . Во всех остальных структурах средняя энергия связи еще больше, максимум в 1,29 эВ достигается на структуре, приведенной на рис. 4.5ж. Такие высокие энергии связи объясняются кубусовским взаимодействием [91] между молекулой водорода и никелем, что выражается в гибридизации Ni^{3d} и H^{1s} орбиталей (рис. 4.6) и удлинении длины связи Н-Н. Более того, при $k = 3$ (рис. 4.5а) высокая энергия $E_{\text{bind}}^* = 950$ мэВ и большое расстояние между атомом Ni и графдином (2,24 Å) говорят о том, что никель образует устойчивый комплекс с тремя молекулами водорода, а затем этот комплекс связывается с графдином путем физической адсорбции.

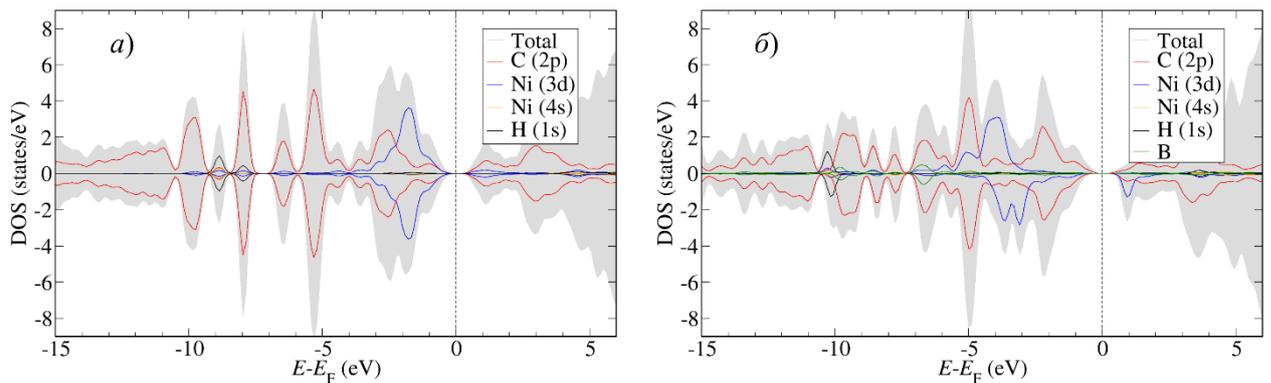


Рисунок 4.6. Полная и спроектированная на орбитали плотность состояний в структурах а) GDY и б) GDY@B с атомом Ni над углеродным кольцом и одной молекулой водорода

Для проверки этого предположения был смоделирован изолированный комплекс $\text{Ni}@3\text{H}_2$ и вычислена энергия его связи с графдином по следующей формуле:

$$E_{\text{bind}}^{\text{Ni}@3\text{H}_2} = E_{\text{Ni}@3\text{H}_2} + E_{\text{GDY}} - E_{\text{GDY}+\text{Ni}@3\text{H}_2}, \quad (4.1)$$

где $E_{\text{Ni}@3\text{H}_2}$ – полная энергия изолированного комплекса $\text{Ni}@3\text{H}_2$, E_{GDY} – полная энергия чистого графдина, $E_{\text{GDY}+\text{Ni}@3\text{H}_2}$ – полная энергия системы $\text{GDY} + \text{Ni}@3\text{H}_2$. Полученная $E_{\text{bind}}^{\text{Ni}@3\text{H}_2} = 364$ мэВ соответствует физической адсорбции и в 2,6 раз меньше, чем $E_{\text{bind}}^* = 950$ мэВ. Это говорит о том, что при повышении температуры в процессе десорбции сначала «высвободится» от графдина комплекс $\text{Ni}@3\text{H}_2$, а не молекулярный водород с $\text{GDY}@Ni$.

В попытке поменять эту последовательность, были рассмотрены другие условия для адсорбции водорода – в слоистых структурах. Для этого исследовались модели с уменьшенным слоем вакуума между слоями графдиина, а также модель с двумя сближенными слоями графдиина, содержащая 36 атомов углерода в расчетной ячейке. Сравнение энергии связи водорода и $E_{\text{bind}}^{\text{Ni@3H}_2}$ для вакуумных прослоек разной толщины представлено в табл. 4.7. Видно, что при уменьшении расстояния между слоями графдиина $E_{\text{bind}}^{\text{Ni@3H}_2}$ растет, но и E_{bind}^* растет, оставаясь во всех рассмотренных случаях больше $E_{\text{bind}}^{\text{Ni@3H}_2}$. Таким образом, декорированный никелем чистый графдиин дает энергии связи водорода, слишком высокие для практического применения при комнатной температуре.

Таблица 4.7.

Зависимость энергии связи водорода в комплексе GDY@Ni+3H_2 и $E_{\text{bind}}^{\text{Ni@3H}_2}$ от расстояния d между слоями графдиина (толщина вакуумной прослойки)

$d, \text{ \AA}$	$E_{\text{bind}}, \text{ эВ}$	$E_{\text{bind}}^*, \text{ эВ}$	$E_{\text{bind}} = \frac{E_{\text{Ni+3H}_2} - E_{\text{Ni@3H}_2}}{3}, \text{ эВ}$	$E_{\text{bind}}^{\text{Ni@3H}_2}, \text{ эВ}$	Q_{Ni}, e	Q_{Ni}, e (в изолированном комплексе Ni@3H_2)
20,00	0,65	0,95	1,28	0,36	0,34	0,21
10,00	0,66	0,95		0,39	0,34	
5,66*	0,77	0,91		0,70	0,35	
5,00	0,84	1,24		0,93	0,28	

*2 слоя графдиина в ячейке моделирования. Начальное расстояние между слоями $d_0 = 4 \text{ \AA}$

Допирование графдиина бором уменьшает энергии связи водорода. Во-первых, значительно уменьшается E_{bind}^* в случае 3-х молекул водорода на GDY@B@Ni : с 0,95 эВ до 0,71 эВ. Если посчитать $E_{\text{bind}}^{\text{Ni@3H}_2}$ по формуле (4.1) с использованием полных энергий GDY@B , то получится 953 мэВ, что больше и соответствующей $E_{\text{bind}}^* = 710 \text{ мэВ}$, и $E_{\text{bind}}^{\text{Ni@3H}_2} = 364 \text{ мэВ}$ на чистом графдиине. Теперь для структуры, где никель находится в большой поре (рис. 4.5e), энергия связи водорода составляет всего 0,53 эВ (даже 0,38 эВ для расчета с гибридным функционалом), что уже попадает в желаемый интервал энергий. Для данного случая при нормальном давлении ($p = 1 \text{ атм}$) была вычислена температура десорбции с помощью уравнения (3.5): $T_D = 446 \text{ К}$ для $E_{\text{bind}} = 531 \text{ мэВ}$

(и $T_D = 318$ К для $E_{\text{bind}}^{\text{HSE}} = 379$ мэВ). Эти оценки температуры десорбции уже близки к комнатным температурам. Однако, оценка одного из важнейших параметров материалов для водородных хранилищ, водородной емкости (GD_{H}), вычисленной по уравнению (3.4), для структуры, изображенной на рис. 4.5e, показывает, что $GD_{\text{H}} = 0,7$ масс. %. Эта величина слишком мала, чтобы удовлетворить известным критериям коммерческой привлекательности создаваемых материалов для водородных хранилищ [8]. Даже если в расчетную ячейку поместить два атома никеля, результирующая величина GD_{H} будет все равно слишком мала, 1,2 масс. %, тогда как требуется 6,5 масс. % [8].

4.1.5. Выводы к разделу 4.1.

Проведенные на графдине численные эксперименты показали, что

1. При замещении одного атома углерода в элементарной ячейке графдина на бор получается устойчивая структура (по крайней мере, при комнатной температуре), но реакция ее образования – эндотермическая.

2. Энергия связи водорода с чистым и допированным бором графдином слишком мала (~70 мэВ на молекулу H_2 в DFT-D3 расчетах), а значит, без добавления более активных сорбционных центров графдин может быть использован как материал для водородных хранилищ только при температурах жидкого азота.

3. У атома никеля две стабильные конфигурации на графдине: над углеродным кольцом и в большой поре; допирование графдина бором увеличивает энергию связи никеля с графдином (особенно для позиции никеля над углеродным кольцом), однако только в одном случае (никель в большой поре GDY@B) E_{bind} больше по величине, чем экспериментальная энергия когезии никеля.

4. Декорирование никелем значительно увеличивает энергии связи водорода; при этом GDY@Ni связывает молекулярный водород слишком сильно для практических применений материала при комнатных температурах; допирование бором улучшает эту ситуацию: оценки температуры десорбции составили

300-500 К. Однако только одна молекула водорода на атом никеля может обратимо адсорбироваться графдином, что дает низкую водородную емкость (~1 масс. %).

Таким образом, хотя декорирование никелем позволило получить хорошие оценки для температуры десорбции водорода, водородная емкость GDY@B@Ni не достигает необходимых значений. Однако, допирование бором оказалось эффективным подходом в уменьшении энергий связи водорода, и может быть использовано для модификации материалов с другими переходными металлами.

4.2. Легированный щелочными и щелочно-земельными металлами енин

4.2.1. Модели и параметры моделирования

Было исследовано взаимодействие чистого и декорированного атомами металлов (натрий, калий, кальций) 2D углеродного наноматериала, енина (CEY), с молекулярным водородом. В орторомбической ячейке моделирования содержалось 20 атомов углерода, 1-2 атома металла и до 7-ми молекул водорода на атом металла. Для исключения из рассмотрения нефизического взаимодействия структуры со своим изображением, созданным из-за периодических граничных условий, в направлении, перпендикулярном плоскости енина, размер ячейки составлял не менее 20 Å. Спин-поляризованные расчеты в рамках теории функционала электронной плотности были произведены в двух пакетах: SIESTA [144, 145] и VASP [146-148].

Параметры моделирования, использованные в пакетах SIESTA и VASP, представлены в табл. 4.8. В процессе оптимизации базиса в качестве «эталонных» систем использовались объемные кристаллы для металлов (Na, K, Ca), изолированная молекула водорода и чистый енин. Для функционала BH-vdW в SIESTA псевдопотенциалы были созданы с помощью пакета АТОМ [192]. Анализ атомных зарядов проводился по методике Байдера [188].

Моделирование температурной устойчивости декорированного енина (без или с адсорбированным водородом) проводилось методом первопринципной молекулярной динамики с использованием канонического ансамбля NVT и

термостата Нозе-Гувера, реализованного в пакете VASP. В этих расчетах использовался функционал PBE с DFT-D3 поправками для дисперсионных взаимодействий, энергетический порог плоских волн составлял 600 эВ, а временной шаг интегрирования – 0,25 фс. В случае систем с адсорбированным водородом частота Нозе выбиралась так, чтобы она соответствовала экспериментально наблюдаемой частоте колебаний молекулы водорода ($4161,166 \text{ см}^{-1}$). Расчеты выполнялись в отсутствие внешнего давления при 100 К, 200 К и 300 К.

Таблица 4.8.

Параметры моделирования

Пакет	SIESTA	VASP
Приближение для XC функционала	PBE-GGA [170] CA-LDA [171] PBE+D2 [167] BH-vdW [169, 172]	PBE-GGA [170] CA-LDA [171] PBE+D2 [167] PBE+D3 [187]
Базисный набор (для расчетов в SIESTA данные приведены в формате «орбиталь – радиус обрезки (бор)– параметр SplitNorm»)	DZP: C ^{2s} –8,7–0,35; C ^{2p} –7,6–0,25; H ^{1s} –6,0–0,50; Na ^{2s} –12,2–0,20; K ^{3s} –9,1–0,25; Ca ^{3s} –12,5–0,40	Энергия обрезки плоских волн – 600 эВ
Псевдопотенциалы и валентные электроны	Из базы [160] 1s для H 2s ² 2p ² для C 4s для K 3s для Na 4s ² для Ca	Версия 2012 года: 1s для H 2s ² 2p ² для C 3s ² 3p ⁶ 4s для K 2p ⁶ 3s для Na 3s ² 3p ⁶ 4s ² для Ca
Разбиение обратного пространства	11×11×1	9×9×1
MeshCutoff	GGA(+D2), vdW: 350 Pб LDA: 210 Pб	–
Критерий сходимости электронного шага	10 ⁻⁶ эВ	
Релаксация геометрии	Метод обобщенных градиентов	
Критерий сходимости по силе	5·10 ⁻⁵ Pб/бор	10 ⁻³ эВ/Å
Параметры ячейки	GGA/vdW: 11,28·9,76·50 Å ³ LDA: 11,20·9,69·50 Å ³	GGA: 11,26·9,74·20 Å ³ LDA: 11,20·9,69·20 Å ³
Погрешность вычисления энергии связи	7-10 мэВ	3-5 мэВ

4.2.2. Взаимодействие молекулярного водорода с чистым енином

Сначала структура чистого енина (ячейка, содержащая 20 атомов углерода) была подвергнута процедуре оптимизации геометрии и параметров трансляции

с помощью DFT-D3, результат представлен на рис. 4.7. Полученные значения оптимальных параметров ячейки совпадают с таковыми в предыдущих исследованиях [97, 98], в которых использовались те же методы, что и в настоящей работе. Затем к чистому СЕУ добавлялась одна молекула водорода. Для нее в пакете SIESTA в приближениях GGA и LDA рассматривалось множество стартовых симметрически-неэквивалентных позиций (над атомами углерода, над связями углерод-углерод, в поре), в каждой из которых испытывалось две ориентации оси молекулы H_2 - параллельная и перпендикулярная плоскости енина. После релаксации геометрии были получены 6 устойчивых положений молекулы водорода, из которых энергетически наиболее выгодной оказалась позиция в поре енина. Именно эта конфигурация была исследована с использованием других приближений пакета SIESTA и всех приближений пакета VASP, применявшихся в работе.

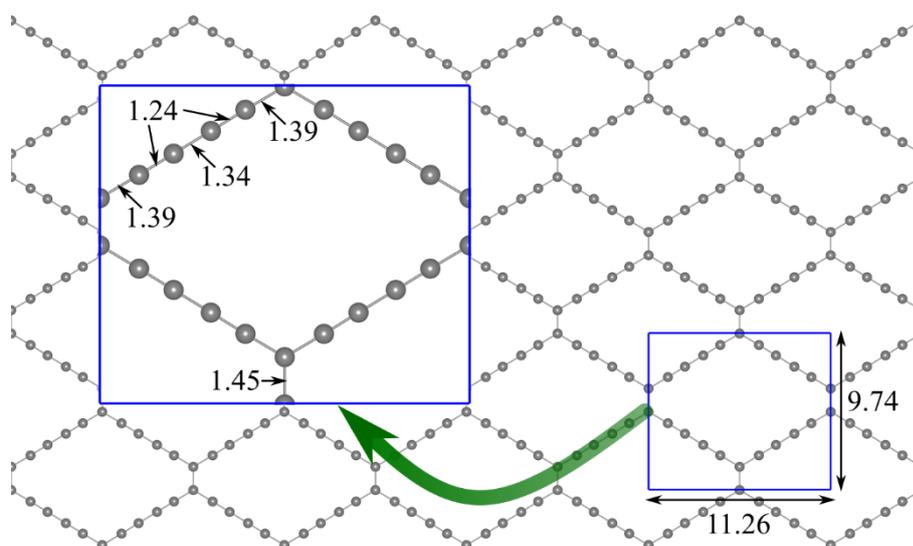


Рисунок 4.7. Структура чистого енина после оптимизации геометрии (PBE+D3, VASP). Атомы углерода – серые. Границы расчетной ячейки обозначены синим цветом. Все расстояния и длины связей приведены в Å

Энергии связи водорода с енином были рассчитаны с помощью формулы (2.3), где материал-основа – чистый енин, $E_{\text{CP}} = 0$ для расчетов в VASP, а для расчетов в SIESTA – определялась по формуле (2.4). Результаты расчета энергии связи водорода представлены в табл. 4.9. Из этой таблицы видно, что, во-первых, SIESTA и VASP дают одинаковые значения энергии связей (с точностью до погрешностей расчета) при использовании одного и того же

обменно-корреляционного функционала (разница соответствующих энергий не превышает 6 мэВ). Во-вторых, как и следовало ожидать, учет ван-дер-ваальсовых поправок, найденных по методу Grimme или с помощью ван-дер-ваальсового функционала, приводит к энергиям связи, лежащим в интервале между значениями, предсказываемыми с помощью GGA и LDA. Наконец, даже наиболее оптимистические оценки, получаемые с помощью LDA, дают для энергии связи слишком малую величину, чтобы были возможны эффективные циклы адсорбции-десорбции водорода. Поэтому следует попытаться создать на поверхности енина более активные центры сорбции.

Таблица 4.9.

Энергия связи молекулы водорода с чистым енином

Пакет	SIESTA				VASP			
	GGA	vdW-BH	DFT-D2	LDA	GGA	DFT-D2	DFT-D3	LDA
E_{bind} , мэВ	12	48	64	104	18	68	88	105

4.2.3. Декорирование енина атомами металлов (концентрация $C_{20}Me$)

На первом этапе в пакете SIESTA (в приближениях GGA и LDA) тестировалось множество симметрически неэквивалентных позиций атома металла на листе енина: адатом над атомом углерода, над связью углерод-углерод или в поре. После релаксации структуры все рассмотренные атомы, Na, K и Ca, перешли из своих стартовых позиций в пору енина. Получившиеся структуры $CEY@Na$, $CEY@K$ и $CEY@Ca$ затем были оптимизированы в пакете VASP с использованием поправок Grimme DFT-D3. Результаты показаны на рис. 4.8. Наибольшие изменения в геометрии декорированного енина по сравнению с чистым енином наблюдаются в случае декорирования кальцием.

Энергия связи атома металла с енином рассчитывалась по формулам (3.2) (SIESTA) и (3.3) (VASP), в этом случае материал-основа – чистый енин, декорирующие элементы – атомы металлов (Na, K, Ca), $k = 1$.

Результаты расчетов энергии связи «атом металла – енин» и зарядов на атомах металлов (при расчетах в SIESTA использовалась методика Малликена) представлены в табл. 4.10. Здесь же для рассмотренных металлов показаны значения энергии когезии, найденные экспериментально и рассчитанные

по формуле $E_{\text{coh}} = E_{\text{bulk}} - E_{\text{Me}}$, где E_{bulk} – полная энергия, приходящаяся на один атом в объемной кристаллической структуре.

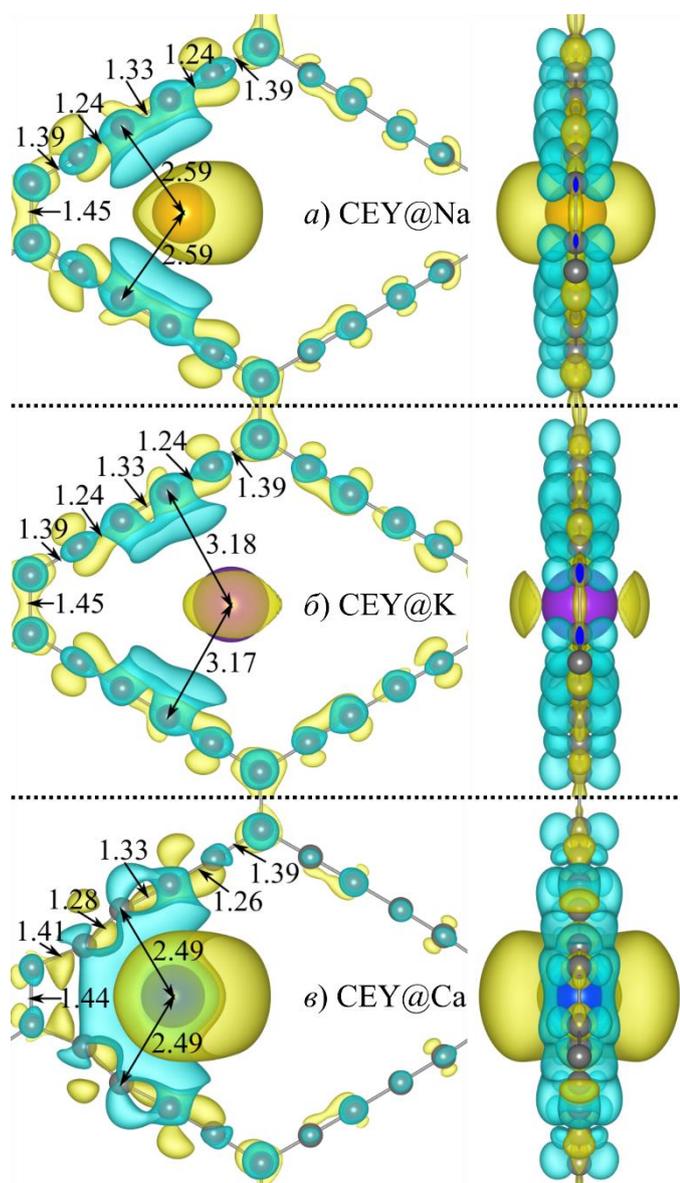


Рисунок 4.8. Оптимизированные с помощью пакета VASP (DFT-D3) структуры енина, декорированные атомом *a)* натрия, *б)* калия, *в)* кальция. Атомы С, Na, К и Са – серые, оранжевые, фиолетовые и синие, соответственно. Все длины связей и расстояния даны в Å. Желтая и голубая зарядовые изоповерхности ($0.0015 e$) обозначают, соответственно, недостаток и избыток электронной плотности

Как видно из табл. 4.10, все адатомы передают большую часть своих валентных s -электронов енину. Кроме того, во всех DFT-D3 расчетах энергия связи превышает величину соответствующей энергии когезии. Это позволяет предполагать, что рассмотренные элементы на поверхности енина останутся в атомарном состоянии, способствующем повышению водородной емкости материала.

Энергия связи металлических адатомов и енина

Ададом	SIESTA				VASP		$ E_{\text{coh}} $, эВ	
	GGA		LDA		DFT-D3			
	E_{bind} , эВ	Q_{Me} , e	E_{bind} , эВ	Q_{Me} , e	E_{bind} , эВ	Q_{Me} , e	DFT-D3	Эксп. [197]
Na	2,06	+0,97	2,42	+0,95	2,10	+0,91	1,23	1,11
K	2,81	+1,03	3,15	+1,02	2,67	+0,93	1,00	0,93
Ca	1,16	+1,30	1,64	+1,38	2,64	+1,45	2,08	1,84

Из табл. 4.10 видно, что для тех элементов, у которых дельта-параметр Δ (см. таблицу 2.8 в разделе 2.2.5) был небольшим (натрий и калий), наблюдается согласие результатов расчета энергии связи в пакетах SIESTA и VASP. В то же время для кальция разница в E_{bind} при моделировании в SIESTA/VASP составляет уже более 1 эВ, что и следовало ожидать, поскольку параметр Δ_{Ca} более, чем в 40 раз больше, чем Δ_{Na} и Δ_{K} .

4.2.4. Адсорбция водорода декорированным енином

На следующем этапе моделирования к декорированному атомом металла енину добавлялся молекулярный водород. Принимая во внимание симметричное распределение зарядовой плотности вблизи адатома (см. рис. 4.8), в качестве стартовых позиций для расчетов в пакете SIESTA (в приближениях GGA и LDA) рассматривались симметричные конфигурации молекул водорода, расположенных вблизи атома металла. Для каждого числа k молекул H_2 были рассмотрены несколько симметрически-неэквивалентных конфигураций водорода. После оптимизации геометрии в пакете SIESTA из них для дальнейшей оптимизации в пакете VASP выбиралась энергетически наиболее выгодная конфигурация, т.е. обладающая после релаксации наименьшей полной энергией.

В расчетах в пакете SIESTA энергия связи водорода, $\text{ad}E_{\text{bind}}^{\text{SIESTA}}(k)$ $\text{av}E_{\text{bind}}^{\text{SIESTA}}(k)$, определялась по формулам (3.1) и (3.2), соответственно. Максимальный размер моделируемой водородной оболочки k_{max} определялся исходя из желаемого интервала энергий связи водорода (200-600 мэВ на молекулу H_2). Если в приближении LDA $\text{ad}E_{\text{bind}}^{\text{SIESTA}}(k_{\text{max}})$ ушла ниже 200 мэВ, то с практической точки зрения адсорбцию большего числа молекул H_2 рассматривать неинтересно. Поэтому для CEY@Na и CEY@K рассматривалась

адсорбция 1-4 молекул водорода (т.к. в обоих случаях $adE_{\text{bind}}^{\text{SIESTA}}(k=4) \sim 160$ мэВ),
а для CEY@Ca – 1-7 молекул H_2 ($adE_{\text{bind}}^{\text{SIESTA}}(k=7) \sim 198$ мэВ).

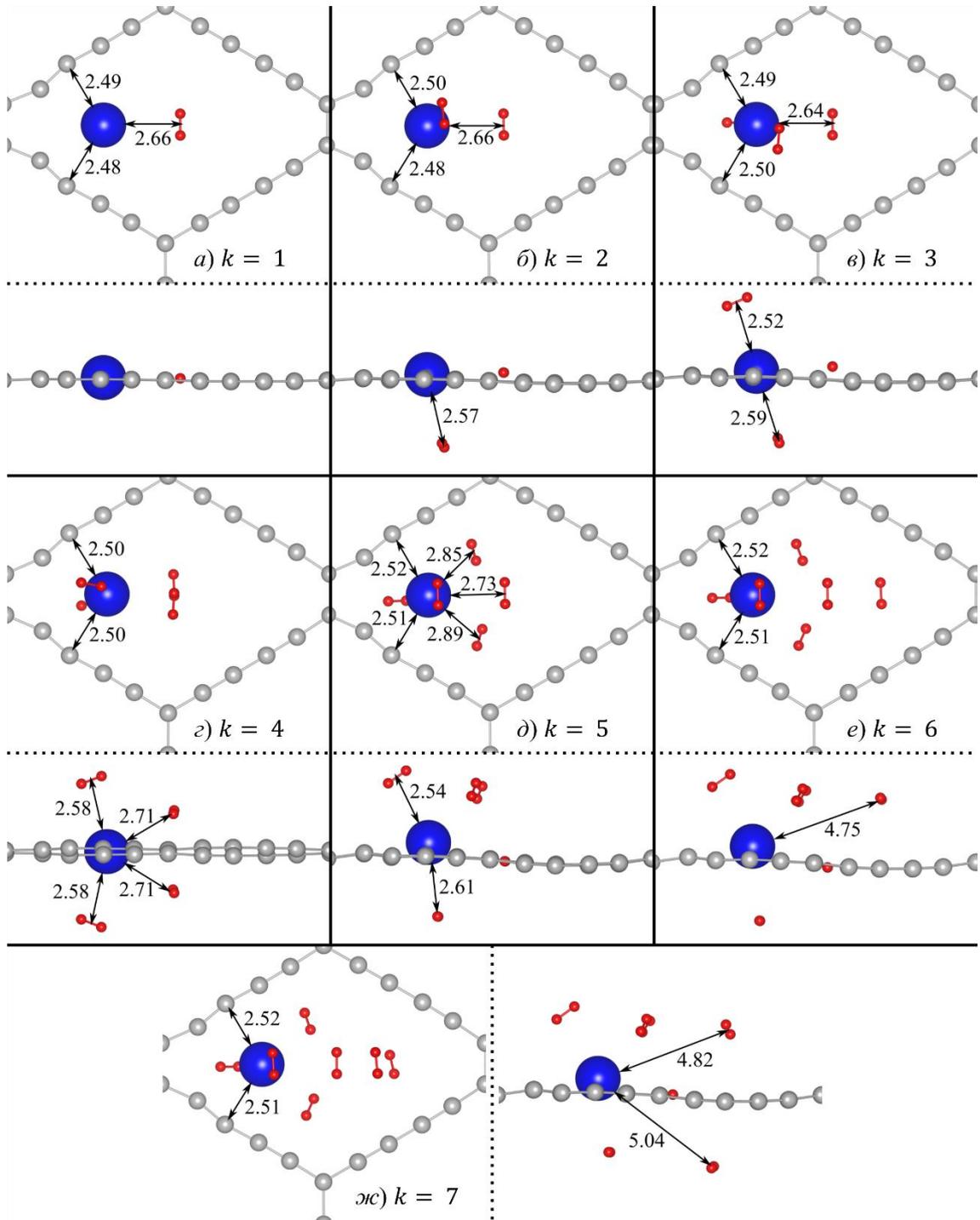


Рисунок 4.9. Оптимизированные с помощью пакета VASP (DFT-D3) структуры CEY@Ca с k адсорбированными молекулами водорода. Атомы С – серые, Ca – синие и Н – красные. Все расстояния приведены в Å

Результаты релаксации геометрии в пакете VASP для декорированного кальцием енина представлены на рис. 4.9. Видно, что при использовании базиса плоских волн около адатома Ca располагается до 5 молекул водорода.

Их присутствие не оказывает сильного влияния на структуру самого комплекса CEY@Ca . Например, положение кальция лишь немного изменяется при добавлении водорода - расстояние между атомом Ca и ближайшим к нему атомом углерода растет с 2,49 Å для чистого CEY@Ca до 2,52 Å для $\text{CEY@Ca}+7\text{H}_2$. Схожие конфигурации водорода после оптимизации в VASP наблюдались и в случаях комплексов CEY@Na и CEY@K . Для количественной оценки разницы в геометриях водородных комплексов, обусловленной различиями в выборе металлических центров адсорбции, находилось среднее расстояние между серединой молекулы H_2 и атомом металла $\langle d_{\text{Me-H}_2} \rangle = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k d_{\text{Me-H}_2}^i$, где $d_{\text{Me-H}_2}^i$ - расстояние между серединой i -ой молекулы водорода и атомом металла. Результаты расчета $\langle d_{\text{Me-H}_2} \rangle$ для всех рассмотренных k представлены на рис. 4.10.

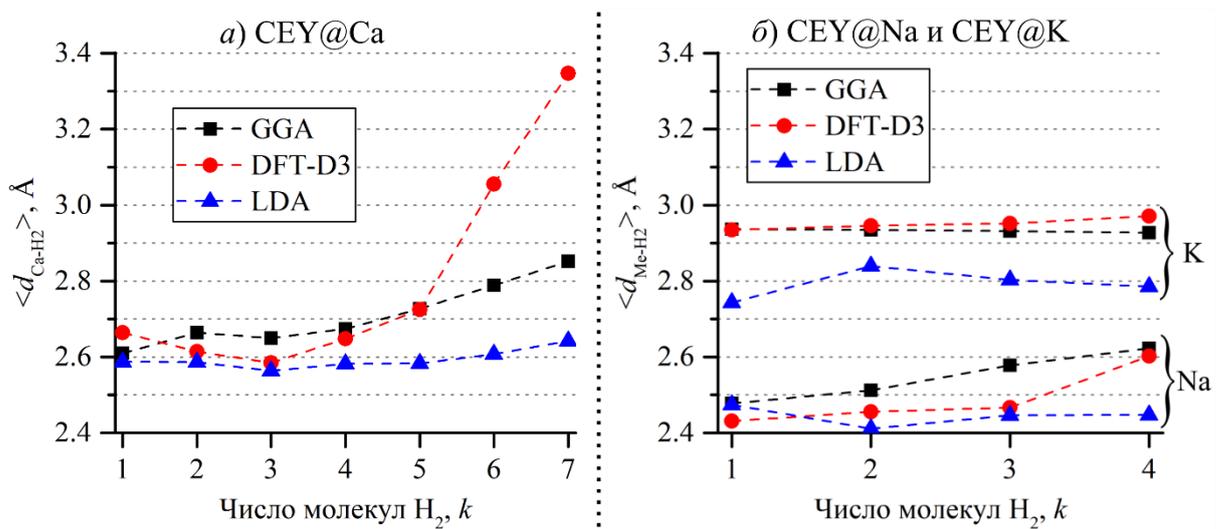


Рисунок 4.10. Зависимость $\langle d_{\text{Me-H}_2} \rangle$ от числа молекул водорода для едина, декорированного: а) кальцием, б) натрием и калием. Синими треугольниками обозначены результаты расчетов в приближении LDA в SIESTA, красными кругами – DFT-D3 расчетов в VASP и черными квадратами – GGA расчетов в SIESTA

Сравнивая графики $\langle d_{\text{Me-H}_2} \rangle$, полученные в пакете VASP, для CEY@Ca , CEY@Na и CEY@K , можно увидеть, что при $k \leq 4$ наиболее компактно молекулы водорода располагаются около атома натрия, где $\langle d_{\text{Na-H}_2} \rangle < 2,5 \text{ Å}$ при $k \leq 3$ (при $k = 4$ $\langle d_{\text{Na-H}_2} \rangle$ увеличивается на $\sim 0,15 \text{ Å}$, достигая 2,6 Å). В случае декорирования кальцием водородная оболочка располагается немного дальше от атома металла ($\langle d_{\text{Ca-H}_2} \rangle$ находится в интервале от 2,6 до 2,7 Å при $k \leq 4$). Наконец, при адсорбции на CEY@K расстояние между молекулами водорода

и калием максимальны (из всех рассмотренных случаев), $\langle d_{K-H_2} \rangle$ немного увеличивается с увеличением числа молекул водорода (с $\sim 2,9 \text{ \AA}$ до почти $3,0 \text{ \AA}$). Можно заметить корреляцию $\langle d_{Me-H_2} \rangle$ с атомным радиусом металлов: $\langle d_{Me-H_2} \rangle$ меньше в случае Ca и Na, при этом радиусы этих атомов близки друг к другу ($0,98 \text{ \AA}$ и $0,94 \text{ \AA}$ для Na и Ca, соответственно) и заметно меньше атомного радиуса калия ($1,33 \text{ \AA}$).

Если сравнивать результаты расчетов в пакетах SIESTA и VASP, то можно увидеть хорошее согласие в геометрии комплексов $CEY@Me + kH_2$ при $k \leq 4$ ($k \leq 5$ для кальция) и для всех рассмотренных металлов. Однако, при $k = 6$ и 7 в случае комплекса $CEY@Ca+kH_2$ получаются существенно различные структуры. При оптимизации конфигураций водорода с использованием базиса плоских волн 6-ая и 7-ая молекулы водорода значительно удалились от атома кальция (что дало такой резкий рост $\langle d_{Ca-H_2} \rangle$ после $k = 5$), а при использовании базиса атомноподобных орбиталей и при $k = 7$ после оптимизации геометрии водородная оболочка была по-прежнему сконцентрирована около атома Ca. Данное поведение, скорее всего, связано с различием использованных псевдопотенциалов. В общем, как видно из рис. 4.10, расстояния, вычисленные в приближении LDA, ожидаемо получились во всех случаях немного меньше, чем оценки GGA.

В расчетах, выполненных в базисе плоских волн, энергии связи водорода, $adE_{bind}(k)$ и $avE_{bind}(k)$, определялись по формулам (3.1) (при нулевой поправке Бойса-Бернарди) и (3.3), соответственно. Материалом-основой в этом случае был енин, декорированный атомом металла. Результаты расчета энергий связи водорода представлены на рис. 4.11. Хотя для всех рассмотренных металлов было получено заметное увеличение энергии связи водорода по сравнению с чистым енином (рис. 4.11a), только для $k \leq 5$ на $CEY@Ca$ и для $k = 1$ на $CEY@Na$ DFT-D3 оценки энергии связи H_2 близки к желаемому интервалу. Результаты LDA расчетов более оптимистичны (рис. 4.11б): для всех k и всех рассмотренных металлов avE_{bind} превосходила или была близка к $200 \text{ мэВ/молекула } H_2$ (хотя, для $CEY@Na$ и $CEY@K$ даже полученные в LDA adE_{bind} для $k = 3$ и 4 были

равны только ~ 150 мэВ). Также, как и ожидалось, с учетом ван-дер-ваальсовых поправок энергии связи водорода получились в интервале значений, полученных в приближениях GGA и LDA.

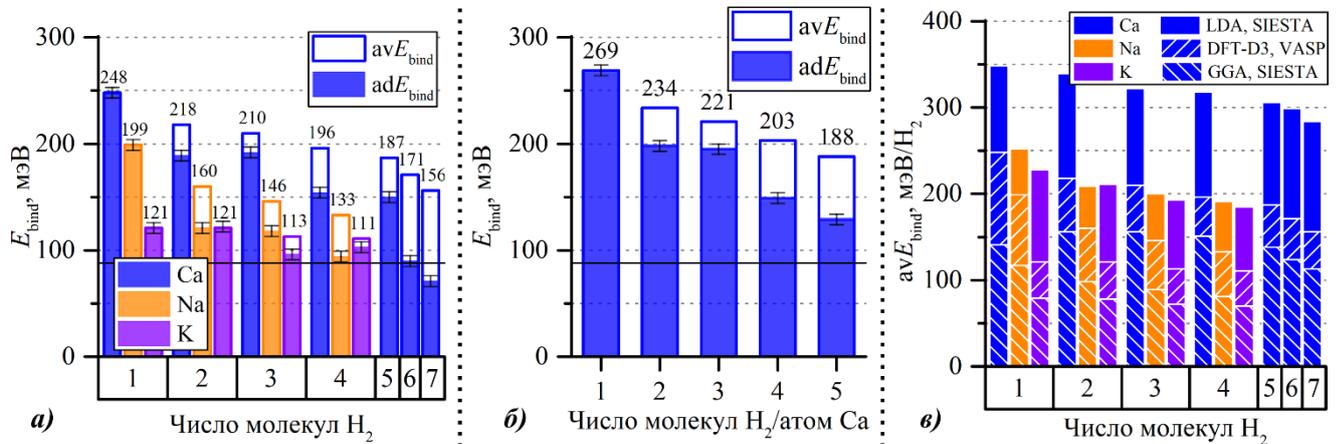


Рисунок 4.11. Зависимость adE_{bind} и avE_{bind} от числа молекул водорода для а) декорированного енина (один атом металла в расчетной ячейке): синим, оранжевым и фиолетовым цветом обозначены результаты для CEY@Ca , CEY@Na и CEY@K , соответственно; б) CEY@Ca (два атома Ca в расчетной ячейке). Заполненные столбцы показывают adE_{bind} , пустые – avE_{bind} (значения средней энергии связи обозначены сверху соответствующего столбца). Горизонтальной черной линией обозначена $E_{\text{bind}}^{\text{pure}}$. Также, на графике в) представлено сравнение avE_{bind} для CEY@Me (один атом металла в расчетной ячейке), полученной в пакетах VASP и SIESTA

Таким образом, только на CEY@Ca можно получить энергии связи H_2 , близкие к желательному интервалу энергий, для существенного числа молекул водорода на адатом ($k = 5$ в случае расчетов DFT-D3 и даже $k = 7$ в случае расчетов LDA). Однако, водородная емкость материала при выбранном способе заселения его кальцием (один атом Ca на две поры CEY, что соответствует составу C_{20}Ca) слишком мала (3,4 масс. %). Можно попытаться ее увеличить за счет более плотного распределения кальция по енину. Если предположить, например, что адатомы кальция могут располагаться в каждой поре енина (концентрация C_{10}Ca), тогда водородная емкость CEY@Ca в приближении DFT-D3 составит 5,9 масс. %, что превосходит требование U.S. DOE к 2025 году (5,5 масс. %) [8]. В приближении LDA оценки водородной емкости CEY@Ca еще более оптимистичны: 8,0 масс. %.

Проверим, насколько при удвоении содержания Ca от C_{20}Ca до C_{10}Ca изменятся его сорбционные характеристики по отношению к водороду: энергии связи и максимальное число адсорбированных на атоме Ca молекул H_2 . Для этого в расчетную ячейку (во вторую пору енина) добавлялся второй атом кальция.

В этом случае деформация структуры енина вызвала небольшое уменьшение оптимальных параметров трансляции ячейки (для структуры состава $C_{10}Ca$ оптимальный размер ячейки составил $11,05 \cdot 9,56 \cdot 20 \text{ \AA}^3$). Средняя энергия связи адатома с енином, рассчитанная по формуле (3.3) с $k = 2$, в приближении DFT-D3 оказалась равной 2,73 эВ/атом Ca, что даже немного лучше результата для концентрации $C_{20}Ca$ (2,64 эВ) и по-прежнему превосходит величину E_{coh} для объемного кальция. Заряд обоих адатомов, рассчитанный по методике Байдера, составил $+1,45e$ и не отличается от заряда при составе $C_{20}Ca$.

Для проверки температурной устойчивости полученной структуры и вероятности кластеризации атомов кальция проводилось моделирование системы $CEY@Ca$ ($C_{10}Ca$) методом AIMD при температуре в 300 К. Расчетная суперячейка состояла из 4-х элементарных ячеек $C_{10}Ca$, т.е. содержала 80 атомов углерода и 8 атомов кальция. После ~ 10 пс приведения системы в состояние равновесия и последующего моделирования в течение 5 пс (рис. 4.12) не наблюдалось разрыва связей кальция с енином, а также образования связей Ca-Ca (кластеров), что указывает на устойчивость этого материала при 300 К и низкую вероятность образования зародышей объемной фазы кальция при этих условиях.

Затем к полученной структуре $CEY@Ca$ ($C_{10}Ca$) добавлялся молекулярный водород (до 5-ти молекул H_2 на атом кальция). В качестве стартовых использовались конфигурации, полученные после оптимизации геометрии водородной оболочки на $CEY@Ca$ ($C_{20}Ca$). Расчеты проводились в приближении DFT-D3. Энергии связи водорода в этом случае рассчитывались следующим образом:

$$adE_{\text{bind}}(k) = (E_{\text{CEY}@2Ca+2(k-1)H_2} + 2E_{H_2} - E_{\text{CEY}@2Ca+2kH_2})/2,$$

$$avE_{\text{bind}}(k) = (E_{\text{CEY}@2Ca} + 2kE_{H_2} - E_{\text{CEY}@2Ca+2kH_2})/2k,$$

где $E_{\text{CEY}@2Ca+2kH_2}$ – полная энергия $CEY@Ca$ ($C_{10}Ca$) с k молекулами водорода на атом кальция. Результаты расчета E_{bind} представлены на рис. 4.11б. Видно, что полученные значения на $CEY@Ca$ ($C_{10}Ca$) почти не отличаются от значений E_{bind} на $CEY@Ca$ ($C_{20}Ca$) (сравните с данными рис. 4.11а), а значит, оценку водородной емкости в приближении DFT-D3 в 5,9 масс. % можно считать корректной.

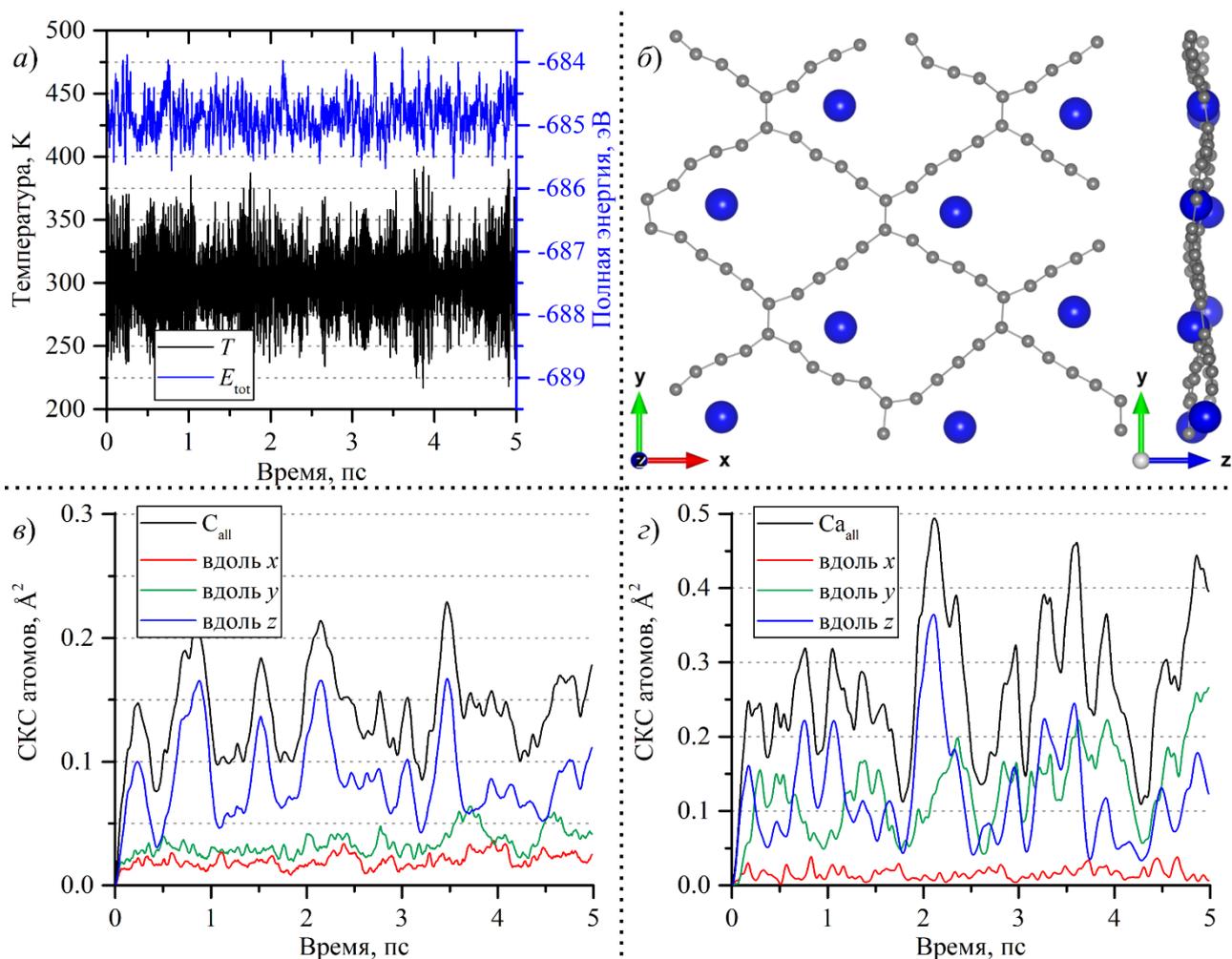


Рисунок 4.12. AIMD моделирование SEY@Ca (C₁₀Ca) при 300 К: *a*) зависимость температуры и полной энергии SEY@Ca от времени; *б*) снимок конфигурации системы (вид сверху и сбоку) после 5 пс (атомы С – серые, Са – синие); среднеквадратичное смещение атомов *в*) С и *г*) Са

4.2.5. Оценки температуры десорбции

Эффективность материала для водородных хранилищ зависит не только от водородной емкости, но и от температуры десорбции водорода. Зная энергию связи водорода, можно получить оценки этой температуры десорбции с помощью уравнения (3.5). На рис. 4.13 представлены полученные оценки температуры десорбции для *a*) SEY@Ca (энергии связи водорода брались из расчетов структур C₁₀Ca) и *б*) SEY@Na(K) (энергии связи водорода брались из расчетов структур C₂₀Me). Водородная емкость в случае декорирования натрием и калием рассчитывалась в предположении, что адатомы располагаются в каждой поре енина, и каждый атом металла удерживает 4 молекулы водорода (т.е. для структур C₁₀Me + 4H₂). Все зависимости были получены путем подстановки соответствующих E_{bind} в уравнение (3.5). Средняя температура десорбции была

вычислена с использованием avE_{bind} . Температура, при которой начинается десорбция водорода в структуре $\text{C}_{10}\text{Ca} + 5\text{H}_2$ ($\text{min}T_D$ на рис. 4.13а) – с использованием adE_{bind} 5-ой молекулы водорода на атоме кальция, а температура, при которой водород должен полностью десорбироваться с CEY@Ca ($\text{max}T_D$ на рис. 4.13а) – с использованием adE_{bind} 1-ой молекулы водорода на атоме кальция. При нормальном атмосферном давлении ($p = 1$ атм) средняя T_D для CEY@Ca равна 155 К, что в 2 раза выше температуры кипения жидкого азота (77 К). Оценки средней T_D для CEY@Na и CEY@K уже заметно меньше: 112 К и 93 К при $p = 1$ атм, соответственно. Температуру десорбции можно увеличить, увеличивая давление в газовой фазе (на $\sim 30^\circ$ при для CEY@Ca и $\sim 20^\circ$ для CEY@Ca(K) при увеличении давления от 1 атм до 10 атм). При этом, оценки $\text{max}T_D$ для CEY@Ca достигают уже ~ 275 К при $p = 10$ атм.

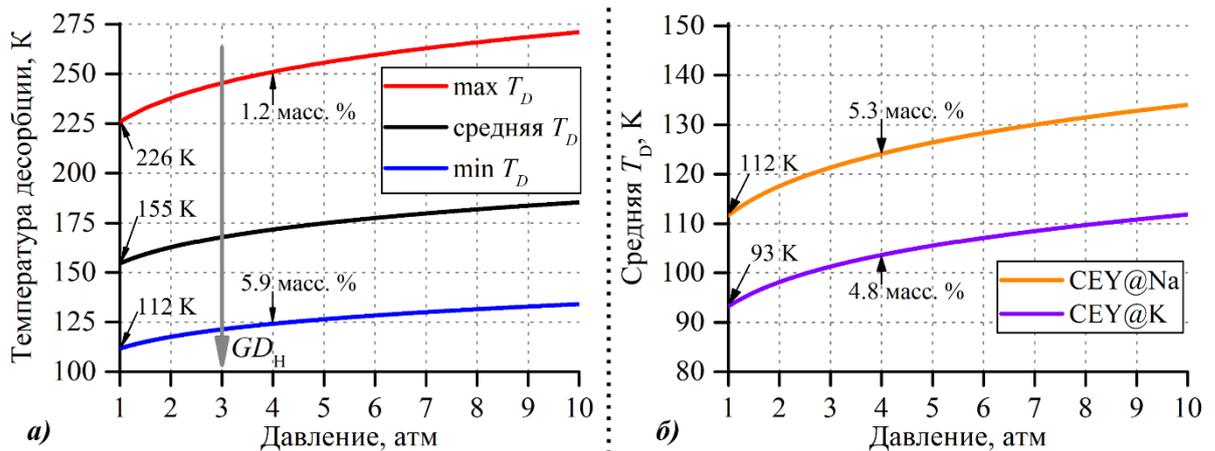


Рисунок 4.13. Зависимость температуры десорбции от равновесного давления для а) CEY@Ca (C_{10}Ca): черная линия соответствует средней T_D , синяя линия – температуре, при которой начинается десорбция (водородная емкость системы $\sim 5,9$ масс. %), красная линия – температуре, при которой начинается десорбция последней молекулы водорода на атоме кальция (водородная емкость системы $\sim 1,2$ масс. %); б) CEY@Na и CEY@K

Оценки температуры десорбции были проверены с помощью метода первопринципной молекулярной динамики. Была промоделирована структура CEY@Ca (C_{10}Ca) с 5-ю молекулами H_2 на атом кальция. В суперячейке содержалось 80 атомов углерода, 8 атомов кальция и 40 молекул водорода (всего 168 атома). Во всех рассмотренных случаях система сначала приводилась в равновесие с термостатом (на протяжении ~ 10 пс). Так как для CEY@Ca оценки $\text{min}T_D$, сделанные выше, составили ~ 110 К при $p = 1$ атм, сначала моделировалось

поведение системы при 100 К (рис. 4.14а). После 5 пс ~1 молекула H_2 на атом Ca удалась от атома металла более, чем на $3,2 \text{ \AA}$ (такие молекулы обозначены зеленым цветом), однако, эти молекулы оставались в близости от енина.

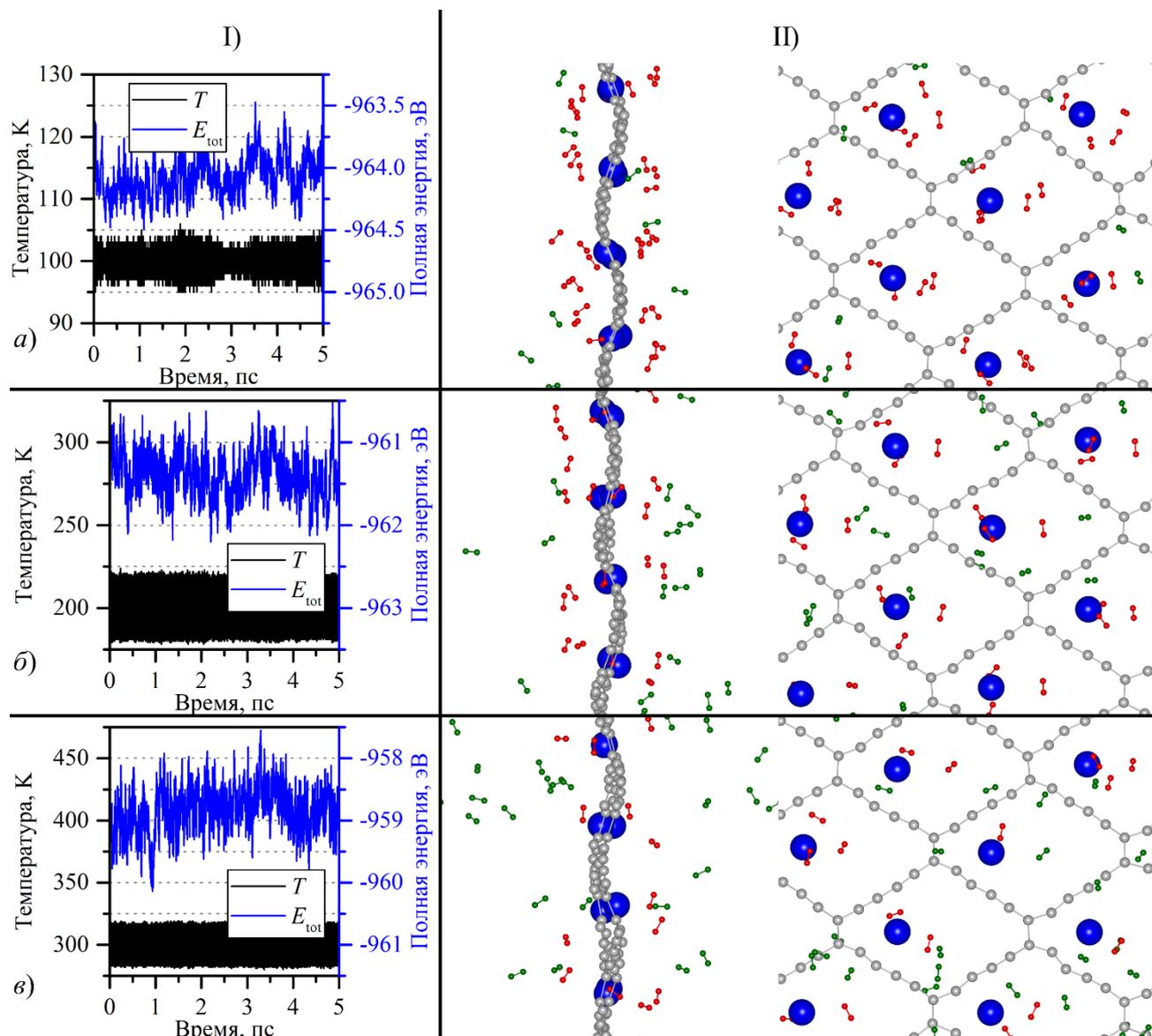


Рисунок 4.14. AIMD моделирование SEY@Ca ($C_{10}Ca$) с 5-ю молекулами H_2 на атом Ca: I) зависимость температуры и полной энергии системы от времени моделирования, II) снимок конфигурации системы (вид сверху и сбоку) после 5 пс, атомы C – серые, Ca – синие, H – красные (зеленые, если расстояние до атома Ca составляет более $3,2 \text{ \AA}$). Моделируемая температура: а) 100 К; б) 200 К; в) 300 К

Затем моделировалась температура 200 К. После 5 пс расчета уже ~2 молекулы H_2 на атом Ca удалились от атомов металла и стали распределяться по ячейке моделирования в направлении, перпендикулярном плоскости енина (рис. 4.14б). Наконец, при 300 К более половины молекул водорода удалились от атомов кальция (рис. 4.14в). Хотя при использовании периодических граничных

условий нельзя ожидать полной десорбции водорода (т.к. число атомов в ячейке постоянно, водород не может покинуть ячейку моделирования и спустя какое-то время может заново адсорбироваться на CEY@Ca), такое поведение системы в расчетах методами первопринципной молекулярной динамики согласуется с оценками температуры десорбции по уравнению Вант Гоффа. Соответственно, на CEY@Ca можно ожидать получения температур десорбции водорода, превосходящих в 2 раза температуру кипения жидкого азота.

4.2.6. Выводы к разделу 4.2.

Проведенные численные эксперименты показали, что

1. энергии связи водорода на чистом еинине (~ 90 мэВ/ H_2 в приближении DFT-D3) слишком малы для практических применений;

2. все рассмотренные металлы обладают энергией связи с еинином большей, чем соответствующая энергия когезии, и передают большую часть валентных s -электронов углеродной структуре. Для CEY@Ca (C_{10}Ca) была проверена температурная устойчивость при 300 К с помощью первопринципной молекулярной динамики. Расчеты показали, что при этой температуре кальций остается в атомарном состоянии;

3. добавление всех рассмотренных металлов привело к увеличению энергии связи водорода по сравнению с чистым еинином: $\text{av}E_{\text{bind}}^{\text{Ca}}(5\text{H}_2/\text{Ca}) = 187$ мэВ, $\text{av}E_{\text{bind}}^{\text{Na}}(4\text{H}_2/\text{Na}) = 133$ мэВ и $\text{av}E_{\text{bind}}^{\text{K}}(4\text{H}_2/\text{K}) = 111$ мэВ по сравнению с $E_{\text{bind}}^{\text{pure}} = 88$ мэВ в расчетах DFT-D3. Однако, только для CEY@Ca были получены энергии связи водорода, близкие к желательному интервалу значений, для существенного числа молекул водорода. В приближении DFT-D3 для CEY@Ca была получена водородная емкость в 5,9 масс. % ($\text{C}_{10}\text{Ca} + 5\text{H}_2$). Оценки LDA еще более оптимистичны – 8,0 масс. % ($\text{C}_{10}\text{Ca} + 5\text{H}_2$). Расчеты температуры десорбции и моделирование с помощью первопринципной молекулярной динамики показали, что CEY@Ca возможно использовать как материал для водородных хранилищ при температуре, в ~ 2 раза превосходящей температуру кипения жидкого азота.

Заключение

1. Расчеты электронной структуры молекулярных систем с помощью двух широко распространенных программных пакетов, реализующих метод DFT, SIESTA и VASP, могут привести к заметно различающимся результатам. Выполненные численные эксперименты показали, что для рассмотренных в работе систем можно добиться их согласия с помощью следующих мероприятий, касающихся, в основном, реализации метода сильной связи в пакете SIESTA: 1) параметры базиса атомноподобных орбиталей следует оптимизировать для каждой новой исследуемой системы (параметры, оптимизированные для расчета нанотрубок, не являются таковыми для карбина); 2) в слабосвязанных системах необходимо корректировать ошибку суперпозиции базисных наборов. Этого достаточно, чтобы при прочих равных условиях результаты расчетов энергий связи «молекулы водорода – углеродная структура» в SIESTA и VASP совпадали точностью до погрешности вычислений. Необходимость оптимизации базиса была также подтверждена расчетами так называемых дельта-параметров для легких элементов, фигурировавших в исследовании (Li, C, Na, K, Mg, Ca). Для всех рассмотренных элементов, за исключением кальция, наблюдалось малое значение дельта-параметра, следовательно, можно ожидать хорошего согласия между результатами моделирования в VASP и SIESTA (при используемых псевдопотенциалах). В случае кальция вероятная причина большого значения дельта-параметра – плохое качество использованного псевдопотенциала.

2. Для атомов щелочных и щелочноземельных металлов (Li, Na, K, Ca) расчетные энергии связи с рассмотренными углеродными структурами, как правило, превышают их энергии когезии в объемной фазе, что указывает на низкую вероятность образования кластеров при низкой концентрации металлов. Вероятность кластеризации адатомов переходных металлов (никеля), наоборот, ожидается высокой, поскольку здесь большая энергия связи оказывается все-таки меньше энергии когезии. Взаимоотношение между этими энергиями можно обратить путем легирования углеродного каркаса бором. Отсутствие образования

кластеров Li и Ca на ряде материалов при комнатной температуре подтверждается также результатами AIMD-моделирования.

3. Декорирование атомами металлов значительно (как правило, в несколько раз) увеличивает энергии адсорбции молекул водорода по сравнению с чистыми углеродными материалами. Наименее эффективны в этом отношении Na и K, слишком эффективен – Ni, где желаемых энергий связи можно добиться только за счет легирования углеродного каркаса бором. В итоге только декорирование атомами Li, Ca и Ni дает энергии связи в желательном диапазоне. При этом, в рассмотренных условиях атом Li может удерживать порядка 3 молекул H₂, Ca – 5, а Ni – 1.

4. На энергию связи водорода заметно влияет геометрия адсорбирующей поверхности: на вогнутой поверхности она больше, чем на выпуклой. Если объем, где могут располагаться молекулы H₂ ограничен (например, при внутренней сорбции на углеродных нанотрубках), необходимо тщательно оценивать стерические эффекты, поскольку даже при подходящей энергии связи итоговая водородная емкость может оказаться малой.

5. В итоге, перспективными материалами для водородных хранилищ являются материалы на основе низкоразмерных углеродных структур, декорированных литием, кальцием и никелем. Декорирование никелем позволяет получить идеальные с точки зрения практических применений оценки температуры десорбции (300-400 К при нормальном давлении), но итоговая водородная емкость оказывается меньше 2 масс.%. Декорирование литием и кальцием дает меньшие температуры десорбции (150-200 К при нормальном давлении), но гораздо большие водородные емкости, превышающие требуемые 6,5 масс. % для всех рассмотренных материалов.

Список работ по теме диссертации

A1. Аникина, Е.В. *Ab initio* studies of hydrogen physisorption on clear and Li-doped carbon nanotubes / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2017. – Т. 9, № 2. – С. 64-71.

A2. Аникина, Е.В. Importance of Atomic-Like Basis Set Optimization for DFT Modelling of Nanomaterials / Е.В. Аникина, И.А. Балякин, В.П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 44–50.

A3. Аникина, Е.В. Basis Set Superposition Error: Effects of Atomic Basis Set Optimization on Value of Counterpoise Correction / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 55–62.

A4. Li-functionalized Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage: Importance of Size Effects / E.V. Anikina, A. Banerjee, V.P. Beskachko, R. Ahuja // ACS Applied Nano Materials. – 2019. – V. 5, Iss. 2. – P. 3021-3030.

A5. Li-decorated carbyne for hydrogen storage: charge induced polarization and van't Hoff hydrogen desorption temperature / E.V. Anikina, A. Banerjee, V.P. Beskachko, R. Ahuja // Sustainable Energy & Fuels. – 2020. – V. 4. – P. 691-699.

A6. Influence of Kubas-type interaction of B–Ni codoped graphdiyne with hydrogen molecules on desorption temperature and storage efficiency / E.V. Anikina, A. Banerjee, V.P. Beskachko, R. Ahuja // Materials Today Energy. – 2020. – V. 16. – P. 100421.

A7. Tuning Hydrogen Storage Properties of Carbon Ene–Yne Nanosheets through Selected Foreign Metal Functionalization / E.V. Anikina, T. Hussain, V.P. Beskachko *et al.* // Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – V. 124, Iss. 31. – P. 16827-16837.

A8. Аникина, Е.В. Оптимизация параметров базисного набора для моделирования адсорбции водорода на углеродных мета-нанотрубках в пакете SIESTA / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // Научный поиск. Материалы девятой научной конференции аспирантов и докторантов. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. – С. 126-134.

A9. Аникина, Е.В. Адсорбция молекулярного водорода чистыми и допированными литием углеродными нанотрубками: *ab initio* моделирование / Е.В. Аникина // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва, 22-25 ноября 2016 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – С. 598-600.

A10. Аникина, Е.В. Изучение влияния адатома лития на энергию адсорбции молекул H_2 углеродными нанотрубками с помощью первопринципного моделирования / Е.В. Аникина // Тезисы докладов XVII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург, 15-22 ноября 2016 г. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2016. – С. 184.

A11. Аникина, Е.В. First principles investigation of molecular hydrogen physisorption on clear and Li-doped carbon nanotubes / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // Программа и тезисы докладов IV Школы-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2017)». – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2017. – С. 35.

A12. Аникина, Е.В. Моделирование физической адсорбции водорода на углеродных мета-нанотрубках / Е.В. Аникина // Тезисы докладов XVIII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург, 16-23 ноября 2017 г. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2017. – С. 173.

A13. Аникина, Е.В. Адсорбция H_2 углеродными нанотрубками с адатомом лития: DFT моделирование / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // LI Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния. Санкт-Петербург, 12-17 марта 2018 г. Сборник тезисов. – Санкт-Петербург: НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ, 2018. – С. 189-190.

A14. Аникина, Е.В. DFT моделирование адсорбции нескольких молекул водорода на легированной атомом лития углеродной нанотрубке (7,7) / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // Сборник тезисов докладов VI научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». Москва, 18-20 апреля, 2018 г. – Москва: ИХФ РАН, 2018. – С. 6-7.

A15. Аникина, Е.В. DFT study of hydrogen adsorption on pure and functionalized carbon nanotubes / Е.В. Аникина // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Томск, 24-27 апреля 2018 г.): в 7 т. – Т. 1: Физика / Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2018. – С. 12-14.

A16. Аникина, Е.В. 2D углеродные наноматериалы: DFT моделирование физической адсорбции водорода / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // Сборник тезисов докладов VII научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». Москва, 17-19 апреля, 2019 г. – Москва: ИХФ РАН, 2019. – С. 8.

A17. Аникина Е.В. Ab initio моделирование адсорбции водорода на карбине, декорированном атомами лития / Е.В. Аникина // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Томск, 23-26 апреля 2019 г.): в 7 т. – Т. 1: Физика / Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2019. – С. 52-54.

Список литературы

1. Nicoletti, G. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels / G. Nicoletti, N. Arcuri, R. Bruno // *Energy Conversion and Management*. – 2015. – V. 89. – P. 205-213.
2. Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies / G.P. Peters, R.M. Andrew, J.G. Canadell *et al.* // *Nature Climate Change*. – 2020. – V. 10, Iss. 1. – P. 3-6.
3. Petroleum B. Statistical Review of World Energy [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (дата обращения: 10.01.2020).
4. Climate and Earth's Energy Budget / R. Lindsey [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/EnergyBalance> (дата обращения: 10.01.2020).
5. Hydrogen: the future energy carrier / A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs // *Philosophical Transactions of the Royal Society A – Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2010. – V. 368, Iss. 1923. – P. 3329-3342.
6. Dutta, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource / S. Dutta // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – V. 20, Iss. 4. – P. 1148-1156.
7. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery / J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D.J. Siegel // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 39, Iss. 2. – P. 656-675.
8. DOE technical targets for onboard hydrogen storage for light-duty vehicles. [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles> (дата обращения: 20.12.2018).
9. Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art / Q.W. Lai, M. Paskevicius, D.A. Sheppard *et al.* // *ChemSusChem*. – 2015. – V. 8, Iss. 17. – P. 2789-2825.
10. Fischer, F.D. Formation of bubbles by hydrogen attack and elastic-plastic deformation of the matrix / F.D. Fischer, J. Svoboda // *International Journal of Plasticity*. – 2014. – V. 63. – P. 110-123.
11. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies / J.Y. Zheng, X.X. Liu, P. Xu *et al.* // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37, Iss. 1. – P. 1048-1057.
12. Durbin, D.J. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications / D.J. Durbin, C. Malardier-Jugroot // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38, Iss. 34. – P. 14595-14617.
13. Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications / R.K. Ahluwalia, T.Q. Huaa, J.K. Peng *et al.* // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, Iss. 9. – P. 4171-4184.
14. Züttel, A. Materials for hydrogen storage / A. Züttel // *Materials Today*. – 2003. – V. 6, Iss. 9. – P. 24-33.

15. Jena, P. Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future / P. Jena // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2011. – V. 2, Iss. 3. – P. 206-211.
16. Li, H.W. Comparative study on the reversibility of pure metal borohydrides / H.W. Li, E. Akiba, S. Orimo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 580. – P. S292-S295.
17. Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications / X.B. Yu, Z.W. Tang, D.L. Sun *et al.* // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 88. – P. 1-48.
18. Hierarchical Porous $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2@\text{C}$ Nanowires with Long Cycle Life Towards Stable Hydrogen Storage / G.L. Xia, Y.B. Tan, D. Li *et al.* // *Scientific Reports*. – 2014. – V. 4. – P. 6599.
19. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks / M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.W. Lim // *Chemical Reviews*. – 2012. – V. 112, Iss. 2. – P. 782-835.
20. A three-dimensional microporous metal-organic framework with large hydrogen sorption hysteresis / D.C. Zhong, W.X. Zhang, F.L. Cao *et al.* // *Chemical Communications*. – 2011. – V. 47, Iss. 4. – P. 1204-1206.
21. Annual Progress Report. Hydrogen Storage Program Overview. / N. Stetson [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: https://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress13_storage.html (дата обращения: 20.01.2020).
22. Clustering of Ti on a C_{60} surface and its effect on hydrogen storage / Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, Y. Kawazoe // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127, Iss. 42. – P. 14582-14583.
23. Clustering of Sc on SWNT and reduction of hydrogen uptake: Ab-initio all-electron calculations / P.O. Krasnov, F. Ding, A.K. Singh, B.I. Yakobson // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111, Iss. 49. – P. 17977-17980.
24. Sakintuna, B. Templated porous carbons: A review article / B. Sakintuna, Y. Yurum // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – V. 44, Iss. 9. – P. 2893-2902.
25. Xia, Y.D. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges / Y.D. Xia, Z.X. Yang, Y.Q. Zhu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1, Iss. 33. – P. 9365-9381.
26. Gautam, P. Energy-Aware Intelligence in Megacities / P. Gautam, S. Kumar, S. Lokhandwala // *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* / Elsevier, 2019. – P. 211-238.
27. Agnolucci, P. Designing future hydrogen infrastructure: Insights from analysis at different spatial scales / P. Agnolucci, W. McDowall // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38, Iss. 13. – P. 5181-5191.
28. Aguey-Zinsou, K.F. Hydrogen in magnesium: new perspectives toward functional stores / K.F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares-Fernandez // *Energy & Environmental Science*. – 2010. – V. 3, Iss. 5. – P. 526-543.
29. Nanoconfinement significantly improves the thermodynamics and kinetics of co-infiltrated $2\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ composites: Stable reversibility of hydrogen absorption/resorption / G.L. Xia, Q. Meng, Z.P. Guo *et al.* // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61, Iss. 18. – P. 6882-6893.

30. Experimental study on hydrogen storage properties of Li-Mg-N-H based tank / M.Y. Yan, F. Sun, X.P. Liu *et al.* // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 603. – P. 19-22.
31. A new MgH₂ tank concept using a phase-change material to store the heat of reaction / S. Garrier, B. Delhomme, P. de Rango *et al.* // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38, Iss. 23. – P. 9766-9771.
32. Bhatia, S.K. Optimum conditions for adsorptive storage / S.K. Bhatia, A.L. Myers // *Langmuir*. – 2006. – V. 22, Iss. 4. – P. 1688-1700.
33. Hydrogen storage in different carbon materials: Influence of the porosity development by chemical activation / V. Jimenez, A. Ramirez-Lucas, P. Sanchez *et al.* // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258, Iss. 7. – P. 2498-2509.
34. Cabria, I. Simulation of the hydrogen storage in nanoporous carbons with different pore shapes / I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, Iss. 17. – P. 10748-10759.
35. Yang, Z.X. Enhanced hydrogen storage capacity of high surface area zeolite-like carbon materials / Z.X. Yang, Y.D. Xia, R. Mokaya // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129, Iss. 6. – P. 1673-1679.
36. Barghi, S.H. Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes / S.H. Barghi, T.T. Tsotsis, M. Sahimi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39, Iss. 3. – P. 1390-1397.
37. Boron-substituted graphyne as a versatile material with high storage capacities of Li and H₂: a multiscale theoretical study / R.F. Lu, D.W. Rao, Z.S. Meng *et al.* // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15, Iss. 38. – P. 16120-16126.
38. Prominently Improved Hydrogen Purification and Dispersive Metal Binding for Hydrogen Storage by Substitutional Doping in Porous Graphene / R.F. Lu, D.W. Rao, Z.L. Lu *et al.* // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116, Iss. 40. – P. 21291-21296.
39. Hydrogen Storage in Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes by Ca, Co, Fe, Ni, and Pd Nanoparticles under Ambient Conditions / A. Reyhani, S.Z. Mortazavi, S. Mirershadi *et al.* // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115, Iss. 14. – P. 6994-7001.
40. Metals on Graphene and Carbon Nanotube Surfaces: From Mobile Atoms to Atomtronics to Bulk Metals to Clusters and Catalysts / S. Sarkar, M.L. Moser, X.J. Tian *et al.* // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V. 26, Iss. 1. – P. 184-195.
41. Light metal decorated graphdiyne nanosheets for reversible hydrogen storage / P. Panigrahi, A.K. Dhinakaran, S.R. Naqvi *et al.* // *Nanotechnology*. – 2018. – V. 29, Iss. 35. – P. 355401.
42. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191-1231.
43. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945-972.
44. Froudakis, G.E. Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures / G.E. Froudakis // *Materials Today*. – 2011. – V. 14, Iss. 7-8. – P. 324-328.

45. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl *et al.* // *Nature*. – 1997. – V. 386, Iss. 6623. – P. 377-379.
46. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature / C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu *et al.* // *Science*. – 1999. – V. 286, Iss. 5442. – P. 1127-1129.
47. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes / Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham *et al.* // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 74, Iss. 16. – P. 2307-2309.
48. Theoretical evaluation of hydrogen storage capacity in pure carbon nanostructures / J. Li, T. Furuta, H. Goto *et al.* // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 119, Iss. 4. – P. 2376-2385.
49. Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature / H. Kajiura, S. Tsutsui, K. Kadono *et al.* // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82, Iss. 7. – P. 1105-1107.
50. Hydrogen adsorption studies on single wall carbon nanotubes / A. Anson, M.A. Callejas, A.M. Benito *et al.* // *Carbon*. – 2004. – V. 42, Iss. 7. – P. 1243-1248.
51. Cabria, I. Hydrogen storage in pure-and Li-doped carbon nanopores: Combined effects of concavity and doping / I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso // *Journal of Chemical Physics*. – 2008. – V. 128, Iss. 14. – P. 144704.
52. Henwood, D. Ab initio investigation of molecular hydrogen physisorption on graphene and carbon nanotubes / D. Henwood, J.D. Carey // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75, Iss. 24. – P. 245413.
53. Cho, J.H. Hydrogen storage on Li-doped single-walled carbon nanotubes: Computer simulation using the density functional theory / J.H. Cho, C.R. Park // *Catalysis Today*. – 2007. – V. 120, Iss. 3-4. – P. 407-412.
54. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles / J.J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu // *Nanotechnology*. – 2002. – V. 13, Iss. 2. – P. 195-200.
55. Costanzo, F. Physisorption, Diffusion, and Chemisorption Pathways of H₂ Molecule on Graphene and on (2,2) Carbon Nanotube by First Principles Calculations / F. Costanzo, P.L. Silvestrelli, F. Ancilotto // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2012. – V. 8, Iss. 4. – P. 1288-1294.
56. Adsorption and dissociation of hydrogen molecules on bare and functionalized carbon nanotubes / S. Dag, Y. Ozturk, S. Ciraci, T. Yildirim // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72, Iss. 15. – P. 155404.
57. Dispersion-corrected density functional theory comparison of hydrogen adsorption on boron-nitride and carbon nanotubes / S. Krishnan, R. Vadapoo, K.E. Riley, J.P. Velev // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84, Iss. 16. – P. 165408.
58. Cabria, I. Density functional study of molecular hydrogen coverage on carbon nanotubes / I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso // *Computational Materials Science*. – 2006. – V. 35, Iss. 3. – P. 238-242.
59. Nondissociative adsorption of H₂ molecules in light-element-doped fullerenes / Y.H. Kim, Y.F. Zhao, A. Williamson *et al.* // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 96, Iss. 1. – P. 016102.

60. Rangel, E. Variation of hydrogen adsorption with increasing Li doping on carbon nanotubes / E. Rangel, J.M. Ramirez-de-Arellano, L.F. Magana // *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*. – 2011. – V. 248, Iss. 6. – P. 1420-1424.
61. Zeynali, S. Density Functional Study of Hydrogen Adsorption on Alkali Metal Doped Carbon Nanotube / S. Zeynali, S. Ketabi, H.R. Aghabozorg // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. – 2014. – V. 11, Iss. 5. – P. 1317-1322.
62. First-principles study of interaction of molecular hydrogen with Li-doped carbon nanotube peapod structures / L. Chen, Y. Zhang, N. Koratkar *et al.* // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77, Iss. 3. – P. 033405.
63. Al-decorated carbon nanotube as the molecular hydrogen storage medium / S. Seenithurai, R.K. Pandyan, S.V. Kumar *et al.* // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39, Iss. 23. – P. 11990-11998.
64. Hydrogen storage of capped single-walled carbon nanotube via transition-metal doping / Z.Y. Tian, Y.T. Liu, W.W. Wu *et al.* // *EPL (Europhysics Letters)*. – 2013. – V. 104, Iss. 3. – P. 36002.
65. Durgun, E. Functionalization of carbon-based nanostructures with light transition-metal atoms for hydrogen storage / E. Durgun, S. Ciraci, T. Yildirim // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77, Iss. 8. – P. 085405.
66. Yildirim, T. Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium / T. Yildirim, S. Ciraci // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 94, Iss. 17. – P. 175501.
67. Carbyne – the third allotropic form of carbon / Y.P. Kudryavtsev, S. Evsyukov, M. Guseva *et al.* // *Russian chemical bulletin*. – 1993. – V. 42, Iss. 3. – P. 399-413.
68. On crystalline structure of carbyne / V.I. Kasatochkin, V.V. Korshak, Y.P. Kudryavtsev *et al.* // *Carbon*. – 1973. – V. 11, Iss. 1. – P. 70-72.
69. Carbon-atom wires: 1-D systems with tunable properties / C.S. Casari, M. Tommasini, R.R. Tykwinski, A. Milani // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8, Iss. 8. – P. 4414-4435.
70. Carbyne from First Principles: Chain of C Atoms, a Nanorod or a Nanorope / M.J. Liu, V.I. Artyukhov, H. Lee *et al.* // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7, Iss. 11. – P. 10075-10082.
71. Casari, C.S. Carbyne: from the elusive allotrope to stable carbon atom wires / C.S. Casari, A. Milani // *MRS Communications*. – 2018. – V. 8, Iss. 2. – P. 207-219.
72. Carbon nanomaterials with sp^2 or/and sp hybridization in energy conversion and storage applications: A review / Y.Z. Wang, P.J. Yang, L.X. Zheng *et al.* // *Energy Storage Materials*. – 2020. – V. 26. – P. 349-370.
73. Chalifoux, W.A. Synthesis of polyynes to model the sp -carbon allotrope carbyne / W.A. Chalifoux, R.R. Tykwinski // *Nature Chemistry*. – 2010. – V. 2, Iss. 11. – P. 967-971.
74. Extraction of Linear Carbon Chains Unravels the Role of the Carbon Nanotube Host / L. Shi, K. Yanagi, K.C. Cao *et al.* // *ACS Nano*. – 2018. – V. 12, Iss. 8. – P. 8477-8484.
75. Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne / L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga *et al.* // *Nature Materials*. – 2016. – V. 15, Iss. 6. – P. 634-639.

76. Carbyne polysulfide as a novel cathode material for lithium/sulfur batteries / B.C. Duan, W.K. Wang, A.B. Wang *et al.* // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – V. 1, Iss. 42. – P. 13261-13267.
77. Park, M. Carbyne bundles for a lithium-ion-battery anode / M. Park, H. Lee // Journal of the Korean Physical Society. – 2013. – V. 63, Iss. 5. – P. 1014-1018.
78. Calcium-Decorated Carbyne Networks as Hydrogen Storage Media / P.B. Sorokin, H. Lee, L.Y. Antipina *et al.* // Nano Letters. – 2011. – V. 11, Iss. 7. – P. 2660-2665.
79. First-principles study of hydrogen storage on $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$ / Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, M. Marquez // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128, Iss. 30. – P. 9741-9745.
80. First-Principles Studies of Li Nucleation on Graphene / M.J. Liu, A. Kutana, Y.Y. Liu, B.I. Yakobson // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2014. – V. 5, Iss. 7. – P. 1225-1229.
81. Shiraz, H.G. Investigation of graphene-based systems for hydrogen storage / H.G. Shiraz, O. Tavakoli // Renewable & Sustainable Energy Reviews. – 2017. – V. 74. – P. 104-109.
82. Porous two-dimensional materials for energy applications: Innovations and challenges / T.J. Liu, J.W. Ding, Z.Q. Su, G. Wei // Materials Today Energy. – 2017. – V. 6. – P. 79-95.
83. Review of the Electronic, Optical, and Magnetic Properties of Graphdiyne: From Theories to Experiments / C.N. Ge, J. Chen, S.L. Tang *et al.* // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – V. 11, Iss. 3. – P. 2707-2716.
84. Architecture of graphdiyne nanoscale films / G.X. Li, Y.L. Li, H.B. Liu *et al.* // Chemical Communications. – 2010. – V. 46, Iss. 19. – P. 3256-3258.
85. Progress in Research into 2D Graphdiyne-Based Materials / C.S. Huang, Y.J. Li, N. Wang *et al.* // Chemical Reviews. – 2018. – V. 118, Iss. 16. – P. 7744-7803.
86. Graphdiyne for high capacity and long-life lithium storage / C.S. Huang, S.L. Zhang, H.B. Liu *et al.* // Nano Energy. – 2015. – V. 11. – P. 481-489.
87. Bartolomei, M. First principles investigation of hydrogen physical adsorption on graphynes' layers / M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, G. Giorgi // Carbon. – 2015. – V. 95. – P. 1076-1081.
88. Calcium-decorated graphdiyne as a high hydrogen storage medium: Evaluation of the structural and electronic properties / M. Ebadi, A. Reisi-Vanani, F. Houshmand, P. Amani // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43, Iss. 52. – P. 23346-23356.
89. Enhanced hydrogen storage performance of graphene nanoflakes doped with Cr atoms: a DFT study / C.Q. Xiang, A. Li, S.L. Yang *et al.* // RCS Advances. – 2019. – V. 9, Iss. 44. – P. 25690-25696.
90. Kubas, G.J. Hydrogen activation on organometallic complexes and H_2 production, utilization, and storage for future energy / G.J. Kubas // Journal of Organometallic Chemistry. – 2009. – V. 694, Iss. 17. – P. 2648-2653.
91. Transition Metal Hydrazide-Based Hydrogen-Storage Materials: the First Atoms-In-Molecules Analysis of the Kubas Interaction / C.V.J. Skipper, T.K.A. Hoang,

- D.M. Antonelli, N. Kaltsoyannis // *Chemistry-A European Journal*. – 2012. – V. 18, Iss. 6. – P. 1750-1760.
92. Nayebi, P. Metal decorated graphdiyne: A first principle study / P. Nayebi, E. Zaminpayma // *Physica B: Condensed Matter*. – 2017. – V. 521. – P. 112-121.
93. Magnetic Properties of Single Transition-Metal Atom Absorbed Graphdiyne and Graphyne Sheet from DFT plus U Calculations / J.J. He, S.Y. Ma, P. Zhou *et al.* // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116, Iss. 50. – P. 26313-26321.
94. Electronic, optical and thermal properties of highly stretchable 2D carbon Ene-yne graphyne / B. Mortazavi, M. Shahrokhi, T. Rabczuk, L.F.C. Pereira // *Carbon*. – 2017. – V. 123. – P. 344-353.
95. Baughman, R.H. Structure-property predictions for new planar forms of carbon – layered phases containing sp^2 and sp atoms / R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz // *Journal of Chemical Physics*. – 1987. – V. 87, Iss. 11. – P. 6687-6699.
96. Low temperature, atmospheric pressure for synthesis of a new carbon Ene-yne and application in Li storage / Z.Y. Jia, Z.C. Zuo, Y.P. Yi *et al.* // *Nano Energy*. – 2017. – V. 33. – P. 343-349.
97. Makaremi, M. Carbon ene-yne graphyne monolayer as an outstanding anode material for Li/Na ion batteries / M. Makaremi, B. Mortazavi, C.V. Singh // *Applied Materials Today*. – 2018. – V. 10. – P. 115-121.
98. Li-decorated carbon ene-yne as a potential high-capacity hydrogen storage medium / Q.F. Li, H.F. Wang, T.T. Sun, L. Zhang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – V. 20, Iss. 37. – P. 24011-24018.
99. Dirac, P.A.M. Quantum mechanics of many-electron system / P.A.M. Dirac // *Proceedings of the Royal Society of London Series A*. – 1929. – V. 123. – P. 714-733.
100. New frontiers for the materials genome initiative / J.J. de Pablo, N.E. Jackson, M.A. Webb *et al.* // *npj Computational Materials*. – 2019. – V. 5. – P. 41.
101. Bazhanova, Z.G. High-pressure behavior of the Fe-S system and composition of the Earth's inner core / Z.G. Bazhanova, V.V. Roizen, A.R. Oganov // *Physics-Uspekhi*. – 2017. – V. 60, Iss. 10. – P. 1025-1032.
102. High-Temperature Superconductivity in a Th-H System under Pressure Conditions / A.G. Kvashnin, D.V. Semenov, I.A. Kruglov *et al.* // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – V. 10, Iss. 50. – P. 43809-43816.
103. Cirac, J.I. Goals and opportunities in quantum simulation / J.I. Cirac, P. Zoller // *Nature Physics*. – 2012. – V. 8, Iss. 4. – P. 264-266.
104. Recombination centers in 4H-SiC investigated by electrically detected magnetic resonance and ab initio modeling / J. Cottom, G. Gruber, P. Hadley *et al.* // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – V. 119, Iss. 18. – P. 181507.
105. Data-Driven Materials Science: Status, Challenges, and Perspectives / L. Himanen, A. Geurts, A.S. Foster, P. Rinke // *Advanced Science*. – 2019. – V. 6, Iss. 21. – P. 1900808.
106. Hautier, G. From the computer to the laboratory: materials discovery and design using first-principles calculations / G. Hautier, A. Jain, S.P. Ong // *Journal of Materials Science*. – 2012. – V. 47, Iss. 21. – P. 7317-7340.

107. Rubio, A. Theory of graphitic boron-nitride nanotubes / A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49, Iss. 7. – P. 5081-5084.
108. Boron-nitride nanotubes / N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey *et al.* // *Science*. – 1995. – V. 269, Iss. 5226. – P. 966-967.
109. Hafner, J. Toward computational materials design: The impact of density functional theory on materials research / J. Hafner, C. Wolverton, G. Ceder // *MRS Bulletin*. – 2006. – V. 31, Iss. 9. – P. 659-665.
110. From quantum to subcellular scales: multi-scale simulation approaches and the SIRAH force field / M.R. Machado, A. Zeida, L. Darre, S. Pantano // *Interface Focus*. – 2019. – V. 9, Iss. 3. – P. 20180085.
111. *Multiscale Materials Modeling: Approaches to Full Multiscaling.* / S. Schmauder, I. Schäfer (eds.) // Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2016. – P. 346.
112. Brázdová, V. Atomistic computer simulations: a practical guide. / V. Brázdová, D.R. Bowler // Weinheim: John Wiley & Sons, 2013. – P. 361
113. TSMC To Commence 2nm Research In Hsinchu, Taiwan Claims Report. / Z. Ramish [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: <https://wccftech.com/tsmc-2nm-research-taiwan/> (дата обращения: 25.05.2020).
114. Scheer, E. Molecular electronics: an introduction to theory and experiment. / E. Scheer, J.C. Cuevas // Singapore: World Scientific, 2017. – V. 15. – P. 848.
115. Bagheri, S. Easy Separation of Magnetic Photocatalyst from Aqueous Pollutants / S. Bagheri, N.M. Julkapli // *Nanocatalysts in Environmental Applications*. – Cham: Springer International Publishing Ag, 2018. – P. 69-85.
116. Гельчинский, Б.Р. Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров. / Гельчинский Б.Р., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г. – М.: Физматлит, 2011. – 200 с.
117. Bechstedt, F. Many-Body Approach to Electronic Excitations: Concepts and Applications / F. Bechstedt // Springer, 2016. – P. 584.
118. Gorshkov, V.N. Semiclassical Monte-Carlo approach for modelling non-adiabatic dynamics in extended molecules / V.N. Gorshkov, S. Tretiak, D. Mozyrsky // *Nature Communications*. – 2013. – V. 4. – P. 1-8.
119. Beyond the Born-Oppenheimer approximation with quantum Monte Carlo methods / N.M. Tubman, I. Kylanpaa, S. Hammes-Schiffer, D.M. Ceperley // *Physical Review A*. – 2014. – V. 90, Iss. 4. – P. 042507.
120. How large are nonadiabatic effects in atomic and diatomic systems? / Y.B. Yang, I. Kylanpaa, N.M. Tubman *et al.* // *Journal of Chemical Physics*. – 2015. – V. 143, Iss. 12. – P. 124308.
121. Non-adiabatic molecular dynamics by accelerated semiclassical Monte Carlo / A.J. White, V.N. Gorshkov, S. Tretiak, D. Mozyrsky // *Journal of Chemical Physics*. – 2015. – V. 143, Iss. 1. – P. 014115.
122. Hartree, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods / D.R. Hartree // Cambridge University Press: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928 – V. 24. – P. 89-110.
123. Слэтер, Д. Методы самосогласованного поля для молекул и твёрдых тел. / Д. Слэтер – М.: Мир, 1978. – 664 с.

124. Van Vleck, J.H. Nonorthogonality and ferromagnetism / J.H. Van Vleck // *Physical Review*. – 1936. – V. 49, Iss. 3. – P. 232.
125. Jones, R.O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future / R.O. Jones // *Reviews of Modern Physics*. – 2015. – V. 87, Iss. 3. – P. 897-923.
126. Bowler, D.R. Calculations for millions of atoms with density functional theory: linear scaling shows its potential / D.R. Bowler, T. Miyazaki // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – V. 22, Iss. 7. – P. 074207.
127. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical review*. – 1964. – V. 136, Iss. 3B. – P. B864.
128. Nonempirical generalized gradient approximation free-energy functional for orbital-free simulations / V.V. Karasiev, D. Chakraborty, O.A. Shukruto, S.B. Trickey // *Physical Review B*. – 2013. – V. 88, Iss. 16. – P. 161108.
129. Borgoo, A. Molecular Binding in Post-Kohn-Sham Orbital-Free DFT / A. Borgoo, J.A. Green, D.J. Tozer // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2014. – V. 10, Iss. 12. – P. 5338-5345.
130. Chakraborty, D. Orbital free DFT versus single density equation: a perspective through quantum domain behavior of a classically chaotic system / D. Chakraborty, S. Kar, P.K. Chattaraj // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – V. 17, Iss. 47. – P. 31516-31529.
131. Karasiev, V.V. Issues and challenges in orbital-free density functional calculations / V.V. Karasiev, S.B. Trickey // *Computer Physics Communications*. – 2012. – V. 183, Iss. 12. – P. 2519-2527.
132. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Physical review*. – 1965. – V. 140, Iss. 4A. – P. A1133.
133. Bao, J.L. Self-Interaction Error in Density Functional Theory: An Appraisal / J.L. Bao, L. Gagliardi, D.G. Truhlar // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – V. 9, Iss. 9. – P. 2353-2358.
134. Perdew, J.P. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations / J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke // *Journal of Chemical Physics*. – 1996. – V. 105, Iss. 22. – P. 9982-9985.
135. Heyd, J. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential / J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 118, Iss. 18. – P. 8207-8215.
136. Heyd, J. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional / J. Heyd, G.E. Scuseria // *Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 121, Iss. 3. – P. 1187-1192.
137. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals / A.V. Krukau, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov, G.E. Scuseria // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 125, Iss. 22. – P. 224106.
138. Huang, C. Patching the Exchange-Correlation Potential in Density Functional Theory / C. Huang // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2016. – V. 12, Iss. 5. – P. 2224-2233.
139. Aldegunde, M. Development of an exchange-correlation functional with uncertainty quantification capabilities for density functional theory / M. Aldegunde,

- J.R. Kermode, N. Zabaras // *Journal of Computational Physics*. – 2016. – V. 311. – P. 173-195.
140. Харрисон, У. Псевдопотенциалы в теории металлов: Пер. с англ. Краско, Г.Л., Сурис, Р. А./ У. Харрисон – М.: Мир, 1968. – 368 с.
141. Хейне, В. Теория псевдопотенциала: Пер. с англ. Беленький А.Я. / В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр – М.: Мир, 1973. – 560 с.
142. Созыкин, С.А. Физика наноразмерных систем. Учебное пособие. Ч.1. / С.А. Созыкин, А.Н. Соболев – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. – 113 с.
143. Phillips, J.C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential / J.C. Phillips // *Physical Review*. – 1958. – V. 112, Iss. 3. – P. 685.
144. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale *et al.* // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V. 14, Iss. 11. – P. 2745-2779.
145. Ordejon, P. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems / P. Ordejon, E. Artacho, J.M. Soler // *Physical Review B*. – 1996. – V. 53, Iss. 16. – P. 10441-10444.
146. Kresse, G. *Ab initio* molecular-dynamics for liquid-metals / G. Kresse, J. Hafner // *Physical Review B*. – 1993. – V. 47, Iss. 1. – P. 558-561.
147. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // *Computational Materials Science*. – 1996. – V. 6, Iss. 1. – P. 15-50.
148. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // *Physical Review B*. – 1996. – V. 54, Iss. 16. – P. 11169-11186.
149. Lee, K. Comparison of localized basis and plane-wave basis for density-functional calculations of organic molecules on metals / K. Lee, J.J. Yu, Y. Morikawa // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75, Iss. 4. – P. 045402.
150. Boys, S.F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors / S.F. Boys, F. Bernardi // *Molecular Physics*. – 2002. – V. 100, Iss. 1. – P. 65-73.
151. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients / M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan *et al.* // *Reviews of Modern Physics*. – 1992. – V. 64, Iss. 4. – P. 1045-1097.
152. Andersen, H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature / H.C. Andersen // *Journal of Chemical Physics*. – 1980. – V. 72, Iss. 4. – P. 2384-2393.
153. Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nose // *Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81, Iss. 1. – P. 511-519.
154. Hoover, W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // *Physical Review A*. – 1985. – V. 31, Iss. 3. – P. 1695-1697.
155. Hoover, W.G. High-strain-rate plastic flow studied via nonequilibrium molecular dynamics / W.G. Hoover, A.J.C. Ladd, B. Moran // *Physical Review Letters*. – 1982. – V. 48, Iss. 26. – P. 1818-1820.

156. Evans, D.J. Computer experiment for non-linear thermodynamics of couette-flow / D.J. Evans // *Journal of Chemical Physics*. – 1983. – V. 78, Iss. 6. – P. 3297-3302.
157. Созыкин, С.А. Выбор оптимальных параметров для моделирования атомной и электронной структуры углеродных нанотрубок в пакете SIESTA / С.А. Созыкин, В.П. Бескачко, Г.П. Вяткин // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика*. – 2015. – Т. 7, № 3. – С. 78-85.
158. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems / E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon *et al.* // *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*. – 1999. – V. 215, Iss. 1. – P. 809-817.
159. Смирнов, Б.М. Свойства димеров / Б.М. Смирнов, А.С. Яценко // *Успехи физических наук*. – 1996. – Т. 166, № 3. – С. 225-245.
160. Abinit's Fritz-Haber-Institute (FHI) pseudo database. [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: https://departments.icmab.es/leem/SIESTA_MATERIAL/Databases/Pseudopotentials/periodictable-intro.html (дата обращения: 14.12.2019).
161. Аникина, Е.В. Basis Set Superposition Error: Effects of Atomic Basis Set Optimization on Value of Counterpoise Correction / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика*. – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 55–62.
162. Klimes, J. Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory / J. Klimes, A. Michaelides // *Journal of Chemical Physics*. – 2012. – V. 137, Iss. 12. – P. 120901.
163. Okamoto, Y. Ab initio investigation of physisorption of molecular hydrogen on planar and curved graphenes / Y. Okamoto, Y. Miyamoto // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105, Iss. 17. – P. 3470-3474.
164. Quantum rotation of hydrogen in single-wall carbon nanotubes / C.M. Brown, T. Yildirim, D.A. Neumann *et al.* // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – V. 329, Iss. 3-4. – P. 311-316.
165. Cabria, I. Searching for DFT-based methods that include dispersion interactions to calculate the physisorption of H₂ on benzene and graphene / I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso // *Journal of Chemical Physics*. – 2017. – V. 146, Iss. 21. – P. 214104.
166. Cobian, M. Theoretical investigation of hydrogen storage in metal-intercalated graphitic materials / M. Cobian, J. Iniguez // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20, Iss. 28. – P. 285212.
167. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // *Journal of Computational Chemistry*. – 2006. – V. 27, Iss. 15. – P. 1787-1799.
168. Tkatchenko, A. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data / A. Tkatchenko, M. Scheffler // *Physical Review Letters*. – 2009. – V. 102, Iss. 7. – P. 073005.
169. Van der Waals density functional for general geometries / M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder *et al.* // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92, Iss. 24. – P. 246401.

170. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77, Iss. 18. – P. 3865-3868.
171. Ceperley, D.M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Physical Review Letters*. – 1980. – V. 45, Iss. 7. – P. 566-569.
172. Berland, K. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional / K. Berland, P. Hyldgaard // *Physical Review B*. – 2014. – V. 89, Iss. 3. – P. 035412.
173. Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals / K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2014. – V. 39, Iss. 1. – P. 1-24.
174. Reproducibility in density functional theory calculations of solids / K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Bjorkman *et al.* // *Science*. – 2016. – V. 351, Iss. 6280. – P. aad3000.
175. Systematic pseudopotentials from reference eigenvalue sets for DFT calculations: Pseudopotential files / P. Rivero, V.M. Garcia-Suarez, D. Pereniguez *et al.* // *Data in Brief*. – 2015. – V. 3. – P. 21-23.
176. Sozykin, S.A. Structure of endohedral complexes of carbon nanotubes encapsulated with lithium and sodium / S.A. Sozykin, V.P. Beskachko // *Molecular Physics*. – 2013. – V. 111, Iss. 7. – P. 930-938.
177. Kostenetskiy, P. SUSU supercomputer resources for industry and fundamental science / P. Kostenetskiy, P. Semenikhina // *2018 Global Smart Industry Conference (GloSIC)*. – IEEE, 2018. – P. 1-7.
178. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *Journal of Applied Crystallography*. – 2011. – V. 44. – P. 1272-1276.
179. Hydrogen storage in Li-doped charged single-walled carbon nanotubes / M.Y. Ni, L.F. Huang, L.J. Guo, Z. Zeng // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, Iss. 8. – P. 3546-3549.
180. Computer simulation of hydrogen physisorption in a Li-doped single walled carbon nanotube array / J.R. Cheng, X.H. Yuan, X. Fang, L.B. Zhang // *Carbon*. – 2010. – V. 48, Iss. 2. – P. 567-570.
181. Enhanced Hydrogen Storage on Li-Dispersed Carbon Nanotubes / W. Liu, Y.H. Zhao, Y. Li *et al.* // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, Iss. 5. – P. 2028-2033.
182. Wu, X.J. Hydrogen storage in pillared Li-dispersed boron carbide nanotubes / X.J. Wu, Y. Gao, X.C. Zeng // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, Iss. 22. – P. 8458-8463.
183. Froudakis, G.E. Hydrogen interaction with single-walled carbon nanotubes: A combined quantum-mechanics/molecular-mechanics study / G.E. Froudakis // *Nano Letters*. – 2001. – V. 1, Iss. 4. – P. 179-182.

184. Cabria, I. Hydrogen storage in pure-and Li-doped carbon nanopores: Combined effects of concavity and doping / I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso // *Journal of Chemical Physics*. – 2008. – V. 128, Iss. 14. – P. 144704.
185. First-principles study of interaction of molecular hydrogen with Li-doped carbon nanotube peapod structures / L. Chen, Y. Zhang, N. Koratkar *et al.* // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77, Iss. 3. – P. 033405.
186. Mirabella, S. GCMC simulation of hydrogen adsorption in densely packed arrays of Li-doped and hydrogenated carbon nanotubes / S. Mirabella, M. Celino, G. Zollo // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2013. – V. 15, Iss. 11. – P. 2071.
187. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 132, Iss. 15. – P. 154104.
188. Henkelman, G. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density / G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jonsson // *Computational Materials Science*. – 2006. – V. 36, Iss. 3. – P. 354-360.
189. Lemmon, E. *Handbook of Chemistry and Physics: 96th edition* / E. Lemmon, eds W.M. Haynes *et al.* – CRC Press, 2016.
190. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Physical Review B*. – 1999. – V. 59, Iss. 3. – P. 1758-1775.
191. Electronic Structure and Carrier Mobility in Graphdiyne Sheet and Nanoribbons: Theoretical Predictions / M.Q. Long, L. Tang, D. Wang *et al.* // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5, Iss. 4. – P. 2593-2600.
192. ATOM, a program for DFT calculations in atoms and pseudopotential generation, maintained by Alberto Garcia. [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: https://departments.icmab.es/leem/SIESTA_MATERIAL/Pseudos/Code/downloads.html (дата обращения: 15.06.2019).
193. Bhattacharya, B. The Effect of Boron and Nitrogen Doping in Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Graphyne / B. Bhattacharya, U. Sarkar // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120, Iss. 47. – P. 26793-26806.
194. Kurakevych, O.O. Rhombohedral boron subnitride, B₁₃N₂, by X-ray powder diffraction / O.O. Kurakevych, V.L. Solozhenko // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. – 2007. – V. 63. – P. I80-I82.
195. The R3-carbon allotrope: a pathway towards glassy carbon under high pressure / X. Jiang, C. Arhammar, P. Liu // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – P. 1877.
196. Srinivasu, K. Graphyne and Graphdiyne: Promising Materials for Nanoelectronics and Energy Storage Applications / K. Srinivasu, S.K. Ghosh // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116, Iss. 9. – P. 5951-5956.
197. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. Гусева А.А., Пахнева А.В. / Ч. Киттель – М.: Наука, 1978. – 792 с.