

Графеноподобные монослои для водородных хранилищ: DFT моделирование в атомноподобном базисе

Аникина Е.В.¹

anikinaev@susu.ru

¹ ЮУрГУ (НИУ), Челябинск, Россия

На примере сорбции водорода на монослойных системах (графене, монослое нитрированного углерода C_2N и монослое тетраоксо[8]циркулена ТОС) было исследовано влияние выбора типа базиса на результаты моделирования энергетических и геометрических свойств слабосвязанных систем в рамках теории функционала электронной плотности. В расчетах в программном пакете SIESTA использовался атомноподобный базис. Тестировался базисный набор single- ζ polarized, SZP (на одну атомную орбиталь приходится две базисные функции: основная и поляризованная) и double- ζ polarized, DZP (на одну атомную орбиталь приходится три базисные функции: основная, модифицированная и поляризованная). Т.к. связь молекулярного водорода со структурой слабая, то для учета дисперсионного взаимодействия использовались поправки: тестировалась полуэмпирическая поправка Гримме DFT-D2 [1] и аналитический ван-дер-Ваальсовый функционал [2,3]. Для каждого типа базиса (SZP или DZP) дополнительно исследовалось влияние радиусов обрезки орбиталей на поправку к ошибке суперпозиции базисного набора (как к энергии связи водорода, так и к геометрическому параметру сорбции: расстоянию между молекулой водорода и структурой-основой). Показано, что в атомноподобном базисе возможно получить результаты по адсорбции молекулярного водорода, не уступающие таковым в базисе плоских волн, если использовать достаточно большой базис (DZP), оптимизировать его и учесть поправку, компенсирующую ошибку суперпозиции базисного набора, возникающую как при вычислении энергии связи, так и при моделировании геометрических характеристик. Если этого не сделать, то энергия связи H_2 с основой может быть завышена в 4-6 раз, а иногда и больше, в 20 раз; а расстояние водород-монослой будет занижено на 10-20%. SZP базис, даже с учетом его быстрого действия, следует использовать с опаской: для графена результаты расчета энергии связи водорода неплохо согласовывались с результатами моделирования в VASP, но для геометрии системы (и других материалов) такого согласия не наблюдалось. Таким образом, зависимость энергетических и геометрических характеристик сорбции водорода от полноты атомноподобного базиса была тщательно изучена.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-22-20023, <https://rscf.ru/project/25-22-20023/>

Ссылки

1. S. Grimme S. J. Comput. Chem. (2006) **27**, 1787.
2. M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist. Phys. Rev. Lett. (2004) **92**, 246401
3. K. Berland, P. Hyldgaard. Phys. Rev. B (2014) **89**, 035412.