

**ГОУ ВПО РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ (СЛАВЯНСКИЙ)
УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**ОТЧЕТ
ПО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ПРАКТИКЕ**

Магистрант 2 курса Королев Артем Сергеевич

Направление - 11.04.04 Электроника и наноэлектроника,

Магистерская программа: Квантовая и оптическая электроника

Уровень образования, форма обучения - магистратура, очная

Сроки проведения практики (НИП): в течение 4-го семестра (12 недель), *(18 з.е.)*.

Место прохождения практики - РАУ, г. Ереван

Руководитель практики от организации – д.ф.-м.н., Мамасакхисов Е. Ш.

Представил:

Магистрант

Королев А. С.

Проверил:

Руководитель практики от организации

д.ф.-м.н., Мамасакхисов Е. Ш.

ЕРЕВАН 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Диссоциативная адсорбция.....	3
Пример: Адсорбция азота (N ₂) на поверхность рутения (Ru).....	3
Метод NEB в молекулярном моделировании	4
Библиотека GPAW	5
Установка GPAW из репозитория Ubuntu	5
Моделирование диссоциативной адсорбции N ₂ на Ru в GPAW	6
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	12

ВВЕДЕНИЕ

Данный этап работы был нацелен на ознакомление с процессом диссоциативной адсорбции и способам его компьютерного моделирования.

В качестве программного обеспечения для компьютерного моделирования был выбран GPAW. Была поставлена цель смоделировать диссоциативную адсорбцию азота на поверхность рутения DFT методом, применив NEB подход.

Диссоциативная адсорбция

Диссоциативная адсорбция — это процесс, при котором молекула при адсорбции на поверхности разделяется на два или более фрагмента, каждый из которых связывается с поверхностью. Это происходит, если энергия связи молекулы меньше, чем энергия взаимодействия её фрагментов с поверхностью, и есть достаточно энергии для преодоления барьера диссоциации.

Пример: Адсорбция азота (N_2) на поверхность рутения (Ru)

На поверхности рутения, используемого в катализе (например, в синтезе аммиака по процессу Габера-Боша), молекула азота (N_2) может подвергаться диссоциативной адсорбции. Процесс выглядит следующим образом:

1. **Физическая адсорбция:** Молекула N_2 сначала слабо взаимодействует с поверхностью Ru, удерживаемая ван-дер-ваальсовыми силами.
2. **Химическая адсорбция с диссоциацией:** Если на поверхности есть активные центры (например, атомы Ru с высокой координационной ненасыщенностью), молекула N_2 может преодолеть энергетический барьер, разорвать тройную связь $N\equiv N$ и диссоциировать на два атома азота ($2N$). Эти атомы хемосорбируются, образуя прочные связи с атомами рутения:



3. **Результат:** Каждый атом азота связан с поверхностью рутения, обычно на мостиковых или полых позициях кристаллической решётки Ru.

Особенности:

- Энергетика: Диссоциация N_2 требует преодоления высокого энергетического барьера (~ 945 кДж/моль для тройной связи $N\equiv N$), но сильное взаимодействие атомов N с Ru компенсирует эту энергию.
- Роль поверхности: Рутений эффективен благодаря своей способности стабилизировать атомы азота и снижать барьер диссоциации за счёт d-орбиталей металла.
- Применение: Этот процесс критичен для каталитического синтеза аммиака, где диссоциативная адсорбция N_2 — лимитирующая стадия.

Метод NEB в молекулярном моделировании

Метод NEB (Nudged Elastic Band) — это численный метод в молекулярном моделировании для поиска минимального энергетического пути (MEP) между двумя состояниями молекулярной системы, например, начальным и конечным. Используется для изучения переходных состояний и барьеров реакции.

Алгоритм:

1. Задаются начальные и конечные состояния системы.
2. Создаётся цепочка промежуточных конфигураций (реplik) между начальным и конечным состояниями путем копирования исходного состояния. Реплики соединены виртуальными "пружинами", чтобы сохранить равномерное распределение вдоль пути.
3. Оптимизация энергии: Энергия каждой реплики минимизируется с учётом:
 - Градиента потенциальной энергии, перпендикулярного пути.
 - Упругой силы, параллельной пути, для равномерного распределения реплик.
4. Шаг 3 (оптимизация) повторяется пока не будет достигнут критерий сходимости. Критерием сходимости может быть, например, условие, что максимальная сила на атомах в любой реплике не может превышать заданное число.

Существует также модификация метода Climbing Image NEB, в котором одна из реплик явно движется к седловой точке, улучшая точность предсказания переходного состояния.

Применение:

- химические реакции,

- диффузия,
- конформационные изменения
- адсорбционные процессы

Преимущества:

- эффективно находит переходные состояния без предположений о механизме.
- учёт сложных потенциальных поверхностей.

Ограничения:

- требует задания начальных и конечных состояний
- высокая чувствительность к начальным состояниям
- высокая вычислительная стоимость для больших систем
- находит только один путь, хотя могут существовать и альтернативные пути

Метод широко применяется в физической химии и материаловедении для анализа энергетических барьеров и механизмов процессов.

Библиотека GPAW

GPAW – это Python библиотека для молекулярного моделирования методом DFT (density-functional theory). Она основана на PAW-методе (Projector Augmented Wave) и атомном симуляционном окружении (ASE).

Исходный код библиотеки открыт и лицензирован под GNU General Public License версии 3, что позволяет использовать этот код в любых целях, в том числе коммерческих. Так же возможна модификация исходного кода при условии предоставления всех изменений любому желающему.

Установка GPAW из репозитория Ubuntu

GPAW входит в репозиторий Ubuntu 24.04, поэтому его можно установить выполнив всего 2 команды:

```
sudo apt update  
sudo apt install gpaw
```

После успешной установки можно проверить работу GPAW в обычном и параллельном режимах:

```
gpraw test
gpraw -P 4 test
```

Моделирование диссоциативной адсорбции N₂ на Ru в GPAW

Создадим начальное и конечные состояния. Для начального состояния поместим молекулу азота параллельно поверхности рутения между его атомами на удалении в 4 ангстрема. Для конечного состояния поместим разделенные атомы молекулы азота в щели между атомами рутения.

После задания начального и конечного состояния – оптимизируем их DFT PAW методом с использованием PBE функционала. Оптимизированное начальное состояние представлено на рисунке 1, а конечное – на рисунке 2.

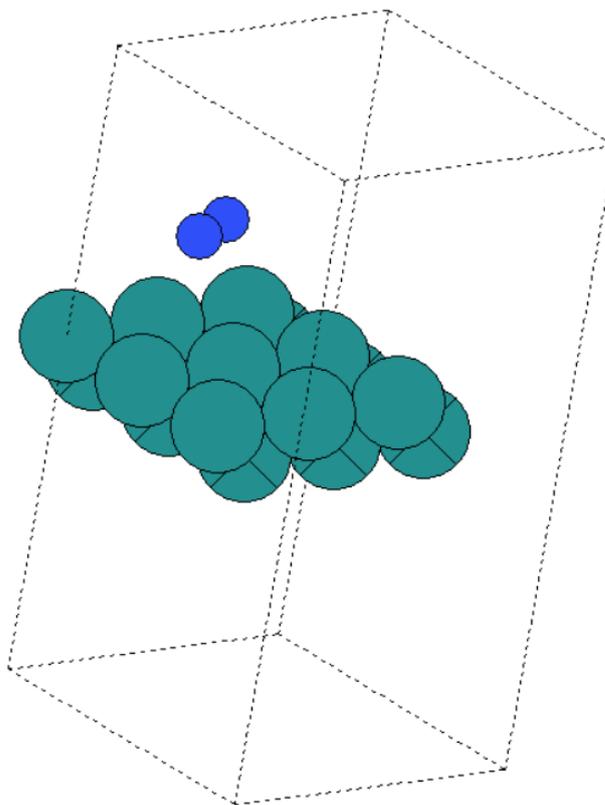


Рисунок 1 – оптимизированное начальное состояние для NEB моделирования

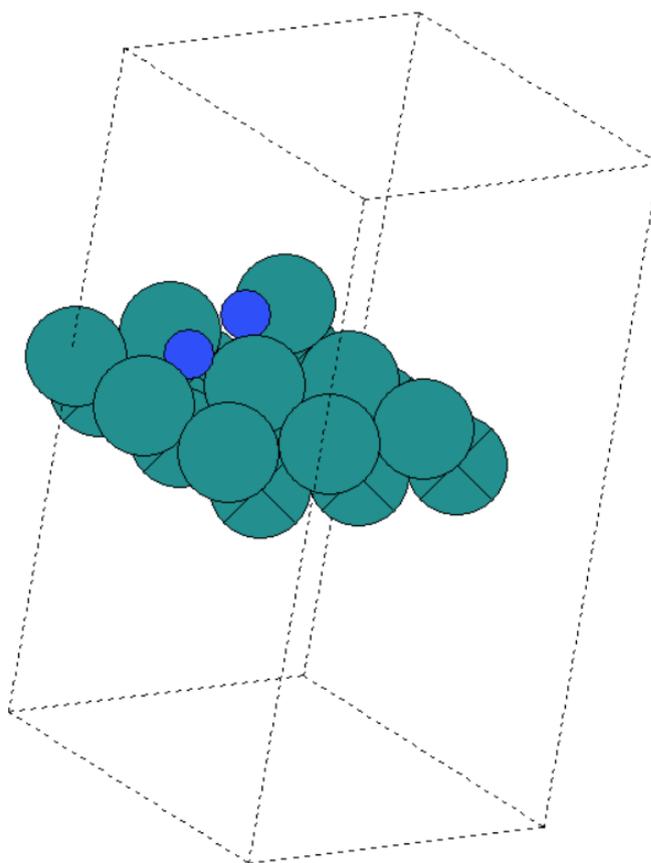


Рисунок 2 – оптимизированное конечное состояние для NEB моделирования

Далее создадим 3 копии начального состояния и линейно интерполируем их до конечного состояния. Таким образом мы получим набор интерполированных реплик, необходимых для применения NEB метода. 3 реплики – это довольно маленькое число реплик для научно значимой NEB симуляции, но большее их количество значительно увеличит вычислительную сложность.

NEB моделирование выполнялось на процессоре Intel Core I5-12450H с применением параллелизации вычислений и заняло 16 часов. График общей начальной потенциальной энергии в 5 состояниях (начальное, 3 реплики, конечное) представлен на рисунке 3. График общей конечной потенциальной энергии представлен на рисунке 4. По этим графикам можно увидеть сглаживание пути, которое произошло благодаря NEB моделированию.

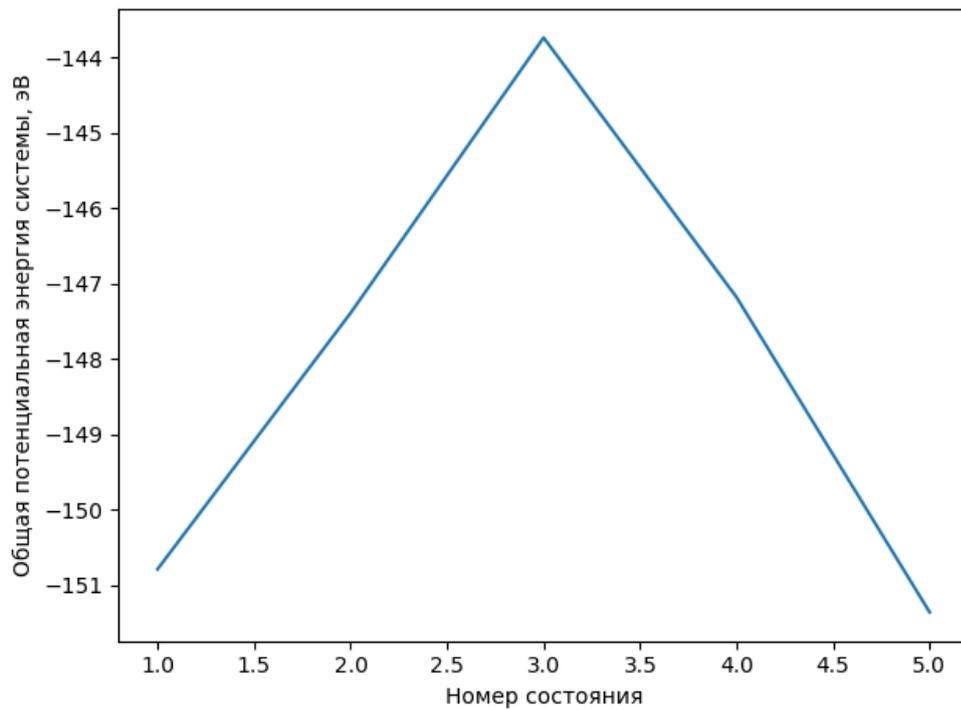


Рисунок 3 – начальная общая потенциальная энергия

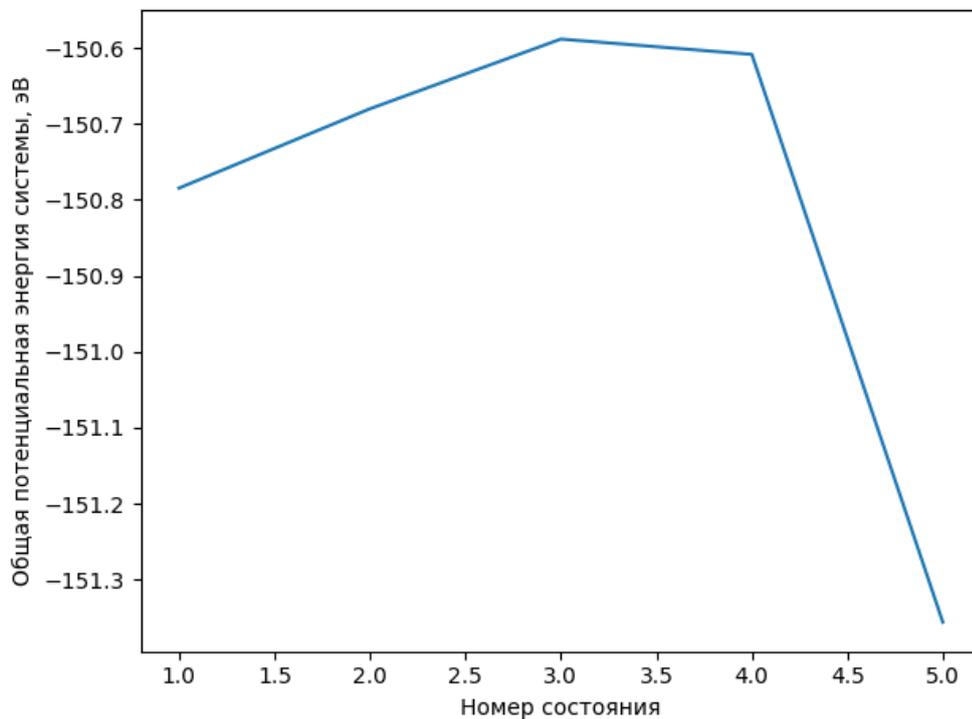


Рисунок 4 – конечная общая потенциальная энергия

По графику конечной потенциальной энергии можно сделать вывод, что 3е состояние представляет из себя переходное состояние всей системы. Вычтем энергию начального

состояния из переходного состояния и получим энергетический барьер диссоциативной адсорбции:

$$-150.78 \text{ эВ} - (-150.59 \text{ эВ}) = -0.19 \text{ эВ}$$

Переведем эВ в кДж/моль и получим 18.9 кДж/моль. Данный результат отличается от экспериментальных данных (38 – 58 кДж/моль), что можно объяснить неточностями в определении начального и конечного состояний, а также малым числом реплик.

Аналогично посчитаем энергию реакция, вычтя из потенциальной энергии конечного состояния энергию начального состояния. Получим 55.1 кДж/моль.

Визуализация всех 5 состояний представлена на рисунках 5.1 – 5.5, периодическая решетка повторена трижды по осям X и Y для наглядности.

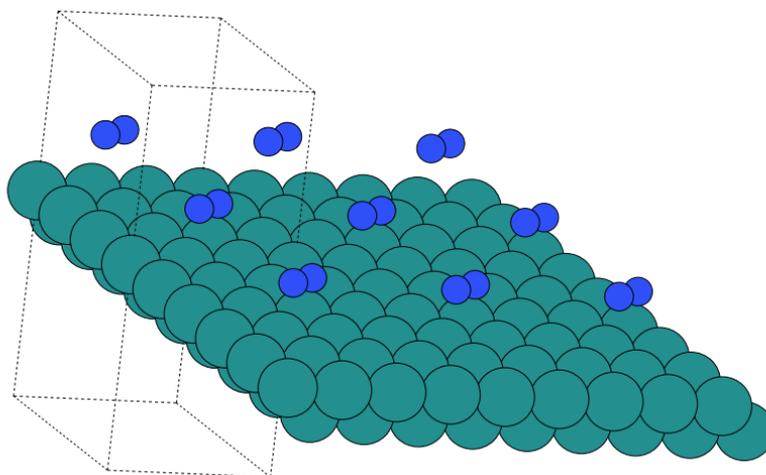


Рисунок 5.1 – начальное состояние системы

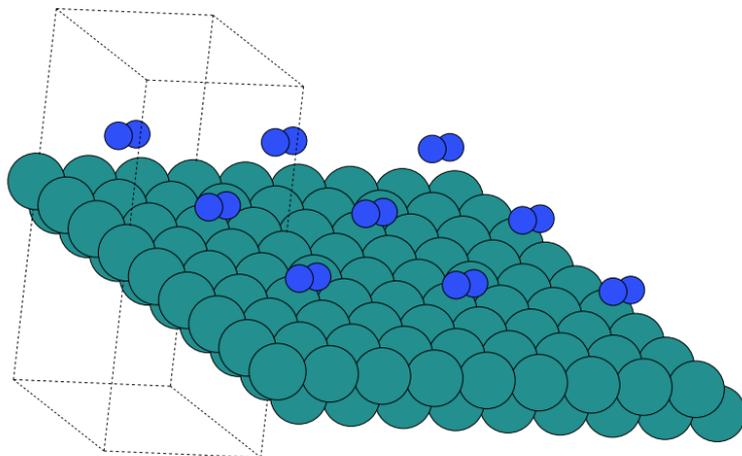


Рисунок 5.2 – промежуточное состояние системы

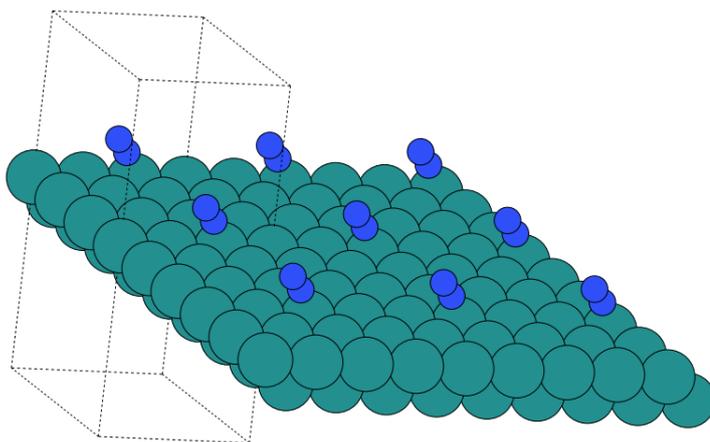


Рисунок 5.3 – переходное состояние системы

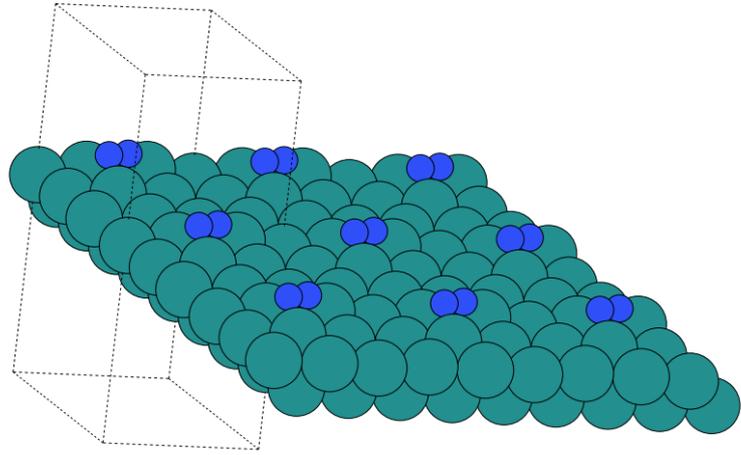


Рисунок 5.4 – промежуточное состояние системы

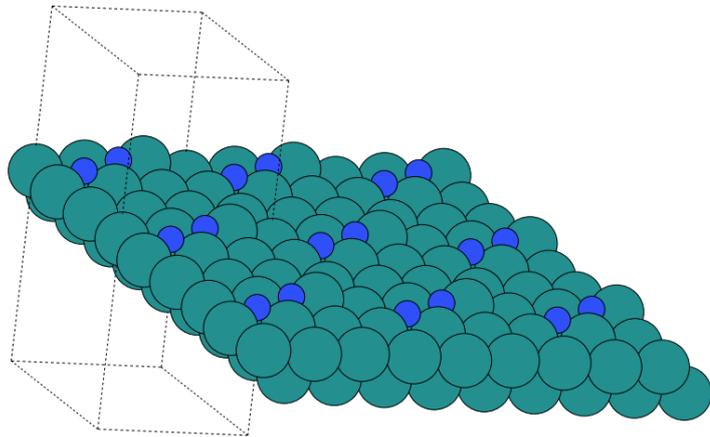


Рисунок 5.5 – конечное состояние системы

Исходный код, использовавшийся для проведения компьютерного моделирования – в приложении 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках научно-исследовательской практики был изучен процесс диссоциативной адсорбции и проведено компьютерное моделирование диссоциативной адсорбции азота на поверхность рутения с применением DFT и NEB метода.

В результате моделирования был построен график изменения энергии в процессе адсорбции, а также рассчитаны энергетический барьер (18.9 кДж/моль) и общая энергия реакции (55.1 кДж/моль).