

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ИСТОЧНИКАХ ТОКА НА ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ НА СУПЕРКОМПЬЮТЕРАХ «ЛОМОНОСОВ» И «ЧЕБЫШЁВ»

В.М. Волохов, Т.С. Зюбина, Д.А. Варламов, Г.А. Покатович, А.В. Волохов, А.В. Пивушков

При создании новых энергоэффективных топливных элементов на основе водорода возникла потребность в проведении большого объема вычислительных расчетов по моделированию процессов диссоциации молекулярного водорода и миграции полученных атомов водорода на поверхности платиновых нанокластеров различного размера, нанесенных на разнообразные кристаллические поверхности. Для этих целей ранее были использованы мощности ВЦ ИПХФ РАН, затем - суперкомпьютерных установок НИВЦ МГУ «Ломоносов» и «Чебышёв» с применением прикладного программного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package, <https://www.vasp.at>).

В серии работ [1-4] детально описано квантово-химическое моделирование взаимодействия молекулярных водорода и кислорода с поверхностями кристаллов и кластеров платины разного размера как изолированных, так и нанесенных на поверхность диоксида олова SnO_2 . Было показано, что молекула водорода присоединяется к поверхностям кристалла и изолированным частицам платины, строение которых аналогично структуре фрагментов кристалла, без барьера с выделением энергии $\sim 1.0\text{--}1.7$ эВ, при этом происходит диссоциация молекулы H_2 . Вслед за диссоциацией начинается миграция образованного протона по поверхности платины по направлению к носителю с барьерами $0.1\text{--}0.2$ эВ. Сползание атомарного водорода с кластера платины («спилловер»-эффект) освобождает место для следующих актов адсорбции молекулярного водорода и его диссоциации. Таким образом, становится возможным многоактное использование кластеров платины для формирования обособленных атомов водорода.

При использовании малых кластеров Pt, отличающихся по строению от фрагментов кристаллической решетки металлической платины, подобное взаимодействие не всегда приводит к диссоциации H_2 . Для моделирования процессов с участием больших кристаллоподобных наноструктур платины был взят кластер Pt_{29} , структура которого очень близка к кристаллической. Следует отметить, что строение комплексов платины с водородом меняется при изменении размера. Для малых кластеров (типа Pt_6) наиболее выгодно присоединение атомов H к вершинам, для средних кластеров (типа Pt_{19}) – к ребрам, с формированием одинарных связей Pt-H), для крупных кластеров (типа Pt_{55} и Pt_{79}) – к граням с формированием мостиков Pt-H-Pt, что характерно для поверхностей кристалла платины. Атомы водорода могут мигрировать по поверхности изолированного кластера платины с барьерами $\sim 0.2\text{--}0.4$ эВ. Поскольку кинетическая энергия захваченных атомов водорода выше величин барьеров на пути их миграции, следует ожидать, что атомы H не останутся вблизи соответствующего центра, а будут распределяться по поверхности наночастицы.

Компьютерное моделирование процессов адсорбции, диссоциации и миграции водорода в системе водород — платина — диоксид олова показало, что не происходит принципиальных изменений в характере взаимодействия водород – платина при переходе от свободной наночастицы платины к нанесенной на поверхность SnO_2 . Однако миграция атомов водорода по поверхности наночастицы платины приводит к понижению барьеров и энергии системы по мере приближения H к поверхности носителя SnO_2 , что существенно повышает эффективность каталитического процесса.

Для выполнения модельных расчетов процесса катализа в качестве инструмента применялся программный комплекс VASP [5]. Был использован квантово-химический подход с учетом периодических граничных условий. Расчеты проводились в рамках метода функционала плотности с учетом градиентной коррекции (DFT/GGA), который обеспечивает хорошую точность описания структурных и энергетических характеристик систем, включающих до нескольких сотен атомов. Для моделирования строения и свойств металлических частиц наиболее удачными являются функционалы, настроенные на передачу поведения обменно-корреляционного потенциала электронного газа. Одним из таких функционалов является PBE, который для диэлектриков и полупроводников работает примерно с той же точностью, что и B3LYP, а для металлов дает существенно меньшие погрешности. Он и был использован в данной работе. При моделировании был использован базис «hard» проектированных присоединенных волн (projector-augmented wave, PAW), в котором используются псевдопотенциалы с включением проекционных операторов на остовные состояния, что имитирует ортогональность валентных состояний к остовным. Этот подход эквивалентен по точности расчетам с использованием линейризованных присоединенных плоских волн с полноэлектронным потенциалом (full-potential linearized augmented-planewave (FLAPW) method).

Причины, по которым был выбран функционал PBE, следующие: сравнительные расчеты с использованием наиболее точных функционалов B3LYP и PBE, показывают, что по сравнению с экспериментом погрешности в расчете энергии атомизации полупроводников и диэлектриков для них совпадают, однако для металлов с использованием PBE отклонения от эксперимента не превышают 5-15%, а для B3LYP они в некоторых случаях могут достигать 45%, поэтому для металлов PBE предпочтительнее.

Полученные в наших расчетах (PBE/PAW) значения равновесных расстояний и параметры решетки диоксида олова и платины совпадали с экспериментальными значениями в пределах 0.6-1.4%, теплота сублимации - в пределах 6.6%, энергия адсорбции водорода - в пределах 10-13%.

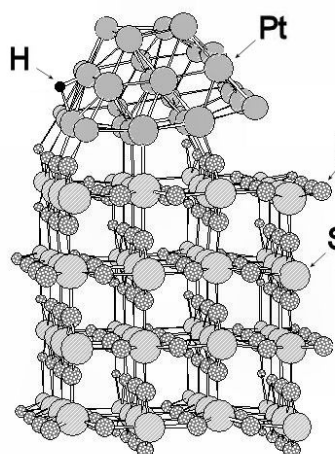


Рис. 1. Расчетная модель кластера платины Pt₂₉, нанесенного на поверхность диоксида олова (SnO₂)₆₄, периодически пространственно размноженного в двух направлениях

В кристалле SnO₂ рассчитанное расстояние между слоями составило 1.62 Å, что в пределах 0.03 Å близко к экспериментальному значению (1.59 Å). Рассчитанное и экспериментальное значения параметра «а» элементарной ячейки также очень близки и равны 4.77 и 4.74 Å соответственно.

Комплекс VASP позволяет проведение расчетов кристаллических структур с учетом трансляционной симметрии, поэтому для моделирования процессов на поверхности использовались толстые «пласты» носителя. Расстояния между пластинами выбраны так, чтобы взаимодействие между находящимися в соседних пластах частицами являлось слабым и не оказывало заметного влияния на результат. В расчетах производилась полная оптимизация координат всех атомов. Поверхность кристалла SnO₂ (110) моделировалась «пластами», состоящими из 4 слоев, каждый слой строился из размноженных в плоскости 16 структурных единиц SnO₂, пластины расположены с шагом 24 Å. Такой расчет обеспечивает расстояние между верхним слоем кластера платины и нижним слоем носителя ~10 Å, что приводит к отсутствию заметного взаимодействия между слоями и позволяет расположить на поверхности кластер платины. Таким образом, для исследуемой поверхности в качестве элемента, периодически размножаемого в двух направлениях, был взят 192-атомный кластер (SnO₂)₆₄ (4 слоя по 48 атомов в слое, рис.1).

Было установлено, что атомам водорода энергетически выгоднее (на 1.6 эВ) находиться вблизи кластера Pt на носителе, чем на самом кристалле платины. В результате движения атома водорода по боковой поверхности кластера платины образуется изомер, в котором атомы водорода находятся на поверхности носителя SnO₂. Таким образом, водород «уходит» с поверхности нанокластера и освобождает ее для следующего акта диссоциации молекулярного водорода. Также, при анализе результатов моделирования было установлено, что для наиболее стабильных типов поверхности диоксида олова переход от стехиометрической формы к восстановленной приводит к значительному (до 50%) увеличению энергии взаимодействия кластера металла с поверхностью. Можно ожидать, что осаждение наночастиц платины на восстановленные поверхности диоксида олова с последующим их окислением до стехиометрического состава способно увеличить стабильность и эффективность композитной каталитической системы Pt-SnO₂.

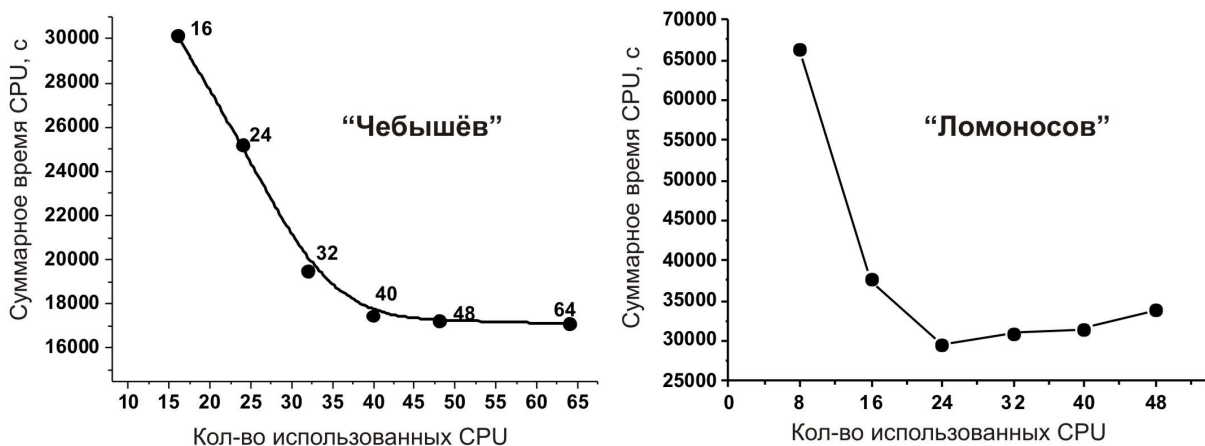


Рис.2. Графическое представление роста эффективности расчетов на различном количестве CPU на СК «Чебышёв» и «Ломоносов»

Коротко охарактеризуем эффективность использования вычислительных ресурсов в процессе квантово-химического моделирования изученных каталитических структур. На установках «Ломоносов» и «Чебышёв» при проведении расчетов были использованы различные пулы процессоров, от 8 до 64 CPU (с различным количеством ядер на процессор), с обязательным наличием локальных дисков, при этом достаточное эффективное ускорение пакета VASP наблюдалось до 32 CPU. Наиболее вероятно, что дальнейший рост эффективности распараллеливания задачи лимитируется за счет скорости обмена данными между узлами, что особенно заметно для СК «Ломоносов» ввиду значительного роста объема пересылаемых данных. При увеличении количества требуемых CPU свыше 48 к тому же общее время расчетов существенно увеличивается в зависимости от скорости постановки задачи в очереди. По-видимому, увеличение количества

CPU сверх 48 лишено смысла (по крайней мере, для данного типа задач и при существующем уровне загрузки СК). При обычном приоритете задачи выгоднее дробить на стадии, позволяющие использовать максимум до 64 процессоров, с последующим продолжением расчетов путем запуска задач с использованием результатов предыдущих расчетов. Среднее эффективное время расчета шагового перемещения протона на кластере Pt₂₉ для 32 ядер составляло около 5,5 часов при потребности увеличения числа шагов от 30 до 300. Детальные временные характеристики расчетов с использованием ППП VASP на различном числе процессоров (от 8 до 64) для вышеописанной типизированной задачи приведены в Таблице 1, а графическое представление эффекта ускорения задачи — на рис.2. Отметим, что задачи на установках «Чебышёв» и «Ломоносов» хотя и были во многом схожи по содержанию, но значительно различаются по вычислительной сложности. К сожалению, задачи, решаемые на суперкомпьютере «Ломоносов» не могут быть перенесены в полном масштабе на СК «Чебышёв» из-за весьма значительного прироста времени расчетов и необходимости в больших объемах требуемой RAM на узел. Также, на СК «Ломоносов» оценка проведена в ограниченном объеме (не проведены эксперименты на пулах CPU N=64-256 из-за проблем эксплуатации СК весной-летом 2013 г.) и будет продолжена на расчетах реальных задач. На рис.2 приведено графическое представление роста эффективности расчетов на различном количестве CPU на СК «Чебышёв» и «Ломоносов».

Таблица 1. Оценка производительности выполнения задачи с использованием ППП VASP в зависимости от числа CPU на различных СК установках НИВЦ МГУ [6]

«Чебышёв»		«Ломоносов»	
Число CPU	Total CPU time (sec)	Число CPU	Total CPU time (sec)
8	-	8	66294.5
16	30124.3	16	37632.1
24	25189.7	24	29652.3
32	19488.2	32	30945.6
40	17468.0	40	31484.4
48	17255.6	48	33838.7
64	17092.0		

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного центра НИВЦ МГУ имени М.В. Ломоносова [6] и ВЦ ИПХФ РАН [1,4] при финансовой поддержке Президиума РАН по программе фундаментальных исследований «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 8026 от 10.07.2012).

ЛИТЕРАТУРА:

1. А.С. Зюбин, Т.С. Зюбина, Ю.А. Добровольский, В.М. Волохов, З.Г. Бажанова "Активация молекулярного водорода на наночастицах платины: квантово-химическое моделирование" // Журн. неорг. химии, 2011, 56, №8, с.1360-1370
2. Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин, Ю.А. Добровольский, В.М. Волохов, А.В. Арсатов, З.Г. Бажанова "Диссоциативная адсорбция молекулярного водорода на кластерах платины Pt₆ и Pt₁₉, расположенных на поверхности диоксида олова. Квантово-химическое моделирование" // Журн. неорг. химии, 2011, 56, № 10, с.1658-1668
3. Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин, Ю.А. Добровольский, В.М. Волохов, З.Г. Бажанова "Квантово-химическое моделирование диссоциативной адсорбции молекулярного водорода на поверхность диоксида олова" // Журн. неорг. химии, 2011. 56. № 9, с.1475-1483
4. Т.С. Зюбина, А.С. Зюбин, Ю.А. Добровольский, В.М. Волохов, З.Г. Бажанова "Квантово-химическое моделирование «спилловер»-эффекта водорода в системе H/Pt/SnO₂ // Журн. неорг. химии, 2011, 56, № 11, с.1848-1857
5. Vienna Ab initio Simulation Package - <https://www.vasp.at>
6. Вл.В. Воеводин, С.А. Жуматий, С.И. Соболев, А.С. Антонов, П.А. Брызгалов, Д.А. Никитенко, К.С. Стефанов, Вад.В. Воеводин "Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы, 2012, 7, с.36-39