

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Бибиков Антон Валентинович**

**Исследование квантовомеханическими методами  
влияния химического окружения  
на электронный захват ядрами в наноструктурах**

01.04.16 - физика атомного ядра и элементарных частиц

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико – математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Отделе Физики Атомного Ядра НИИЯФ имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова

<b>Научный руководитель</b>	Ткаля Евгений Викторович Доктор физико-математических наук, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В.Скобельцына МГУ, зав. лаб.
<b>Официальные оппоненты</b>	Грум-Гржимайло Алексей Николаевич Доктор физико-математических наук, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ, ведущий научный сотрудник Кондратенко Петр Сергеевич, Доктор физико-математических наук, профессор, Институт безопасного развития атомной энергетики РАН, зав. лаб. Борисюк Петр Викторович Кандидат физико-математических наук, доцент Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", доцент

Защита состоится "14" декабря 2018 года в 15 часов в ауд. 2-15 на заседании совета МГУ.01.11 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Московском государственном университете по адресу:

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 5 ("19-й корпус НИИЯФ МГУ"), ауд. 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/146313734/>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Телефоны совета для справок: +7 (495) 939-58-69, +7 (916) 871-77-50.  
Электронная почта совета для справок: [galan\\_lidiya@mail.ru](mailto:galan_lidiya@mail.ru).

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.01.11,  
кандидат физико-математических  
наук, старший научный сотрудник

Галанина Л. И.

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Влияние химического окружения на скорость электронного захвата ядер  ${}^7\text{Be}$  в различных средах исследуется начиная с середины XX века. К настоящему времени опубликованы данные более чем шести десятков измерений по захвату ядром  ${}^7\text{Be}$  электрона с K- и L-оболочек атома бериллия, находящегося в разных химических состояниях -  $\text{BeO}$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{BeBr}_2$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}^{2+}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ ,  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)$ , внедренного в металлы - Al, Au, Cu, Pd, Ta, W, Zr и иные среды -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , LiF, графит, ПВХ, под давлением и при низких температурах. Интерес к этому направлению исследований вновь возрос в 2005-2007 годах, когда были выполнены измерения периода полураспада  ${}^7\text{Be}$  внутри фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Оказалось, что именно в системе  ${}^7\text{Be}@C_{60}$  эффект проявляется наиболее сильно и изменение скорости распада ядра по сравнению с металлическим бериллием при низких температурах ( $\sim 5\text{ K}$ ) достигает 1.5%. Помимо эффекта влияния химического окружения на ядерный распад важным для астрофизики является само значение ядерного матричного элемента перехода  ${}^7\text{Be}$  в  ${}^7\text{Li}$  в процессе электронного захвата, поскольку данный матричный элемент играет важную роль для изучения ядерных превращений в звездах. Кроме этого, исследование свойств атомов, помещенных внутрь фуллерена, представляет интерес для метрологии, где фуллерен может выполнять роль экрана, защищающего атом от внешних воздействий.

Основной целью диссертационной работы является разработка метода вычисления и проведение расчетов электронной плотности на исследуемом ядре в различных молекулярных системах и наноструктурах.

Основные результаты, полученные в диссертации, сводятся к следующему:

1. Разработан метод вычисления электронных свойств молекулярных и наносистем, позволяющий проводить расчеты точными квантовыми методами из первых принципов – методом Хартри-Фока с использованием метода RI (разложения единицы) с учетом электронных корреляций со скоростью, значительно превышающей стандартные методы.

2. Метод апробирован на задаче связывания и хранения водорода наноструктурами, в которой проведены расчеты большого количества молекулярных систем и (а) получены корректные результаты энергии связывания

водорода, (б) предложены перспективные молекулярные наноструктуры с высокими показателями по связывающей способности по водороду - кандидаты для практического использования в промышленности.

3. Разработанный метод применен для расчета электронных свойств молекулярной системы  $\text{Be}@C_{60}$  и  $\text{Be}@C_{70}$  (атом бериллия находится внутри фуллерена) – получено оптимальное положение атома бериллия внутри фуллерена, вычислены энергия системы, распределение электронной плотности, электронная плотность на ядре бериллия.

4. Дана новая интерпретация причины увеличения электронной плотности на ядре бериллия при его помещении внутри фуллерена  $C_{60}$  – причина не в "сжатии" волновой функции электронного облака атома бериллия отталкивающим потенциалом фуллерена, как считалось ранее, а в возникновении узла волновой функции  $2s$  бериллия в области стенки фуллерена в притягивающем потенциале.

5. Данный метод применен для обширного исследования молекулярной наносистемы  $\text{Be}@C_{36}$  (атом бериллия находится внутри фуллерена  $C_{36}$ ) и  $\text{Be}-C_{36}$  (атом бериллия находится снаружи фуллерена  $C_{36}$ ) – определена оптимальная конформация молекулы  $C_{36}$ , получены оптимальная геометрия системы, распределение электронной плотности, зависимость энергии системы и электронной плотности на ядре бериллия от положения бериллия. Вычислена энергия и электронная плотность в оптимальной геометрии, а также высота энергетического барьера выхода атома бериллия через стенку фуллерена. Для системы  $\text{Be}@C_{36}$  предсказана наименьшая электронная плотность и, соответственно, наибольшее время жизни ядра  ${}^7\text{Be}$  среди всех исследованных ранее соединений.

6. Проведены расчеты из первых принципов методом Хартри-Фока электронной плотности и времени распада ядра бериллия в кластерах кристаллов металла бериллия и оксида бериллия размером от нескольких атомов до сотни атомов. Исследована зависимость электронной плотности на ядре бериллия от размера кластера и ее сходимости с увеличением размера кластера. Для двух модификаций оксида бериллия (структуры вюрцита и структуры каменной соли) и гидроксида бериллия исследована зависимость скорости распада ядра бериллия в зависимости от приложенного внешнего давления.

**Научная новизна** заключается в методе расчета электронных свойств молекулярной системы и электронной плотности на ядре. Впервые проведены расчеты методом Хартри-Фока электронной плотности на ядре бериллия в системах  $\text{Be}@C_{60}$ ,  $\text{Be}@C_{36}$ , в кластерах бериллия, оксида и гидроксида бериллия.

**Практическая ценность** состоит в разработке метода быстрого и при этом точного расчета из первых принципов методом Хартри-Фока с учетом электронных корреляций молекулярных систем из нескольких десятков атомов и ее применении к задачам описания скорости распада ядер в различных наносистемах, проблеме связывания водорода наносистемами и другим.

Научная достоверность результатов работы подтверждается согласием результатов расчетов энергии взаимодействия молекул разработанным методом с экспериментальными данными и результатами расчетов стандартными методами других авторов, опубликованными в ведущих мировых журналах.

**Публикации** Основные результаты диссертации опубликованы в 9 печатных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых журналах Scopus, WoS, RSCI, в 6 докладах на конференциях.

**Личный вклад автора.** Все результаты, представленные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Он внес существенный вклад в разработку пакета квантовохимических программ (основной вклад в вычисление четырехцентровых интегралов, оптимизацию библиотеки молекулярных интегралов, разработку модулей оптимизации геометрии молекул, вычисления частот гармонических колебаний и ангармонических поправок, разработку модуля неограниченного Хартри-Фока, адаптацию модуля расчетов MP2 для больших систем, распараллеливание программы методом OpenMP). Его вклад является определяющим при проведении всех представленных расчетов.

**Структура и объем диссертации** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 113 страниц, включая 31 рисунок и 7 таблиц. Библиография содержит 90 наименований на 7 страницах.

#### **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и перечислены основные результаты, выносящиеся на

защиту, показана их новизна и научная значимость. Приведен план представления материалов в диссертации.

**В первой главе** дан обзор существующих экспериментов по изучению скорости распада ядра  ${}^7\text{Be}$  в различных химических соединениях, а также рассмотрены основные методы расчета электронной структуры и свойств веществ и описаны основные особенности и отличия реализованного нами метода, состав и возможности разработанного пакета программ.

${}^7\text{Be}$  является одним из наиболее популярных объектов для исследования влияния химического окружения на скорость электронного захвата – процесса, при котором ядро, в данном случае  ${}^7\text{Be}$ , в результате слабого взаимодействия захватывает электрон из собственной атомной оболочки и превращается в ядро  ${}^7\text{Li}$ . Захват ядром  ${}^7\text{Be}$  электрона с  $K$ - и  $L$ -оболочек атома бериллия, внедренного в различные среды (металлы, диэлектрики, жидкости) экспериментально изучается с сороковых годов прошлого века – первые публикации датируются 1949-53 г.г. Наибольшую интенсивность эти исследования приобрели в последнее десятилетие, в течение которого экспериментальные группы опубликовали данные более четырех десятков измерений константы распада  ${}^7\text{Be}$  в различных средах, включая фуллерен  $\text{C}_{60}$ , где распад происходил наиболее быстро. Результаты экспериментов с  ${}^7\text{Be}$  представляют интерес для нескольких разделов физики. Для метрологии необходимо доказать (или опровергнуть) свойство фуллерена минимизировать внешнее воздействие на изучаемый объект, что в будущем позволит проводить эксперименты на отдельных атомах. Для астрофизики и, в частности, для изучения ядерных превращений в звездах крайне важно знать ядерный матричный элемент перехода  ${}^7\text{Be}$  в  ${}^7\text{Li}$  в процессе электронного захвата. При корректном учете электронной части выделение указанного ядерного матричного элемента как раз и может быть сделано из анализа экспериментов по  $K$ -захвату. Наконец, отдельный интерес представляет точное квантовомеханическое описание среды, или ближнего окружения  ${}^7\text{Be}$ . Эксперименты показывают изменение скорости распада  ${}^7\text{Be}$  от среды к среде на доли процента, и только в  $\text{C}_{60}$  – примерно, на 1-2%. Вместе с тем, даже для изолированного атома бериллия рекомендованные поправки (exchange and overlap corrections) в рамках существующих подходов дают различие в десятки процентов при расчете электронной плотности  $1s$  состояния на ядре, и в разы – для

2s состояния. Это приводит к неоднозначной трактовке экспериментальных данных.

Кроме того, **в первой главе** рассмотрены основные методы расчета электронной структуры и свойств веществ и описаны основные особенности и отличия реализованного нами метода.

Теоретические методы, используемые для интерпретации результатов обсуждаемых измерений, делятся на четыре основные группы. Первая группа - качественные оценки, основанные на механизме электронного сродства. Ясно, что при величине эффекта в доли процента такие расчеты просто несостоятельны. Вторая группа - численные оценки на основе метода "linear muffin-tin orbital" (LMTO), точнее, на его упрощенном варианте "tight-binding LMTO" (ТВ-LMTO). В этом методе используются специфические межатомные потенциалы, которые представляют из себя сумму: (а) сферически-симметричных потенциалов внутри сферы некоего радиуса  $R$ , и равных нулю вне указанной сферы; (б) постоянного потенциала, являющегося тоже свободным параметром и действующего только в межатомном пространстве. Столь искусственное построение требует серьезной подгонки ряда параметров модели под каждый конкретный химический состав среды вокруг исследуемого объекта. Третий подход - это метод функционала плотности (Density Functional Theory - DFT), получивший в последние годы широкое распространение как раз для расчета систем из нескольких десятков атомов. Однако, метод DFT, как следует из более точных квантово-механических вычислений, может привести к ошибке из-за недостаточно точного расчета электронных волновых функций.

К четвертой группе отнесем методы, основанные на методе Хартри-Фока (ХФ), к которой относится и наш подход. Основная идея квантово-химических расчетов заключается в том, чтобы разложить волновые функции электронов по набору базисных функций и решить для них точную квантово-механическую задачу. В приближении Борна-Оппенгеймера быстрое движение электронов рассматривается отдельно, независимо от сравнительно медленного движения ядер. Поэтому при расчете электронных состояний положения ядер считаются фиксированными. Обычно в качестве базисных функций используются гауссовские функции, умноженные на степени декартовых координат. Рассчитывается

гамильтониан взаимодействия, включающий кинетическую энергию, взаимодействие электронов с ядрами и электрон-электронное взаимодействие, состоящее из прямого и обменного взаимодействия. Далее формируется Фоковская матрица, собственными состояниями которой являются одночастичные электронные состояния. После этого проводится процедура самосогласования: по электронным состояниям вычисляется эффективный потенциал электрического поля, а по потенциалу заново вычисляются волновые функции. После некоторого количества итераций получается самосогласованное поле (SCF).

Поскольку точность приближения волновых функций определяется полнотой молекулярного базиса, то количество базисных функций может быть достаточно велико. Скажем, для элементов второй строки таблицы Менделеева базис 6-31G\*\* , который был использован для оптимизации геометрии молекул и предварительных расчетов, содержит 15 базисных функций, а более точный базис cc-pVTZ – уже 35 базисных функций на атом. То есть характерное количество базисных функций для систем масштаба фуллерена C<sub>60</sub> составляет 1000-2000 и больше.

Наиболее сложная и дорогая часть этого расчета – вычисление 4х-центровых интегралов электрон-электронного взаимодействия. Количество таких интегралов зависит от числа базисных функций как N<sup>4</sup>. При количестве базисных функций около 1000 это дает почти 10<sup>12</sup> интегралов. Поэтому одна из основных задач оптимизации вычислений – сокращение времени вычисления этих интегралов. Один из методов – это исключение малых интегралов, возникающих при большом расстоянии между центрами. Другой прием – это одновременное вычисление групп однотипных интегралов с использованием нескольких видов рекуррентных соотношений, которые могут использоваться совместно в разных последовательностях и, соответственно, иметь разную эффективность в зависимости от конкретных параметров интегралов (степеней координат). Есть также два подхода к работе с интегралами – их можно либо считать "на лету", либо сохранять на диске компьютера. Второй метод существенно быстрее, но требует большого количества дискового пространства.

Точные расчеты требуют также использования post-SCF процедур – вычисления поправок, учитывающих электрон-электронные корреляции. Наиболее

популярный метод учета корреляций – метод Меллера-Плессета (MP2) – учитывает взаимодействие двухчастичных возбуждений. Его вычислительные затраты масштабируются уже как  $N^5$ . Дальнейшее повышение точности учета корреляций приводит к еще более быстрому росту вычислительных затрат вплоть до  $N!$  (факториал). Методы обеспечивают высокую точность и надежность результатов, позволяют контролируемо уменьшать ошибки вычислений корреляционной энергии, но при росте размеров системы становятся чрезвычайно ресурсоемкими. Поэтому их применение, как правило, ограничено молекулами с небольшим количеством атомов.

Видимо, поэтому для расчетов наносистем наибольшее распространение получил метод функционала плотности (DFT). Метод заменяет точный учет обменного и корреляционного взаимодействий модельным потенциалом, поэтому имеет ряд ограничений, требует правильного выбора вида модельного потенциала с учетом особенностей изучаемой системы.

Используемый нами подход базируется на методе Хартри-Фока с учетом электрон-электронных корреляций методом Меллера-Плессета (MP2) и использует метод "разложения единицы" (resolution of the identity или RI-метод) для существенного ускорения вычисления электрон-электронных интегралов. Метод позволяет сократить число вычислений интегралов со стандартного количества  $N^4$  до величины порядка  $N^3$ , где  $N$  – число базисных функций в расчете. Величина  $N$  может достигать нескольких тысяч, при этом программа требует на 2-3 порядка меньше памяти и процессорного времени, чем стандартный метод. Это позволяет на обычном персональном компьютере проводить расчеты систем из нескольких десятков атомов с точностью лучше десятых долей ккал/моль. Другие методы, такие как метод функционала плотности или полуэмпирические методы не могут гарантировать такой точности для межмолекулярного взаимодействия.

На базе данного подхода разработан целый пакет программ, который содержит:

- основную программу решения задачи Хартри-Фока, вычисления одночастичных собственных функций и уровней энергии, электронной плотности, энергии RHF и MP2 – авторы Бодренко И.В., Ткаля Е.В, Заяц В., Бибииков А.В. (модуль расчета

четырёхцентровых интегралов, оптимизация других модулей вычисления интегралов);

- модуль оптимизации, вычисления гармонических частот колебаний и ангармонических поправок (Бибиков А.В.);
- библиотека молекулярных и RI-базисов (Артемьев А.В., Бодренко И.В.);
- модуль учета электронных корреляций выше MP2 и вычисления электронных спектров (Николаев А.В.);
- программа визуализации электронной плотности (Таран М.Д., Бодренко И.В.).

Автором внесены также следующие доработки в пакет программ:

- реализация метода неограниченного Хартри-Фока;
- адаптация метода MP2 для больших молекулярных систем;
- разработана параллельная версия программы RHF и MP2 методом OpenMP.

**Во второй главе** подробно рассмотрены основные принципы, используемые в нашем методе, введен критерий точности нашего приближения. Приведены результаты применения метода к нескольким молекулам. Расчеты позволяют сделать вывод, что ошибка RI-базиса контролируема, уменьшается по мере увеличения RI-базиса и может быть сделана малой по сравнению с ошибкой, вносимой молекулярным базисом.

**В третьей главе** метод апробирован на актуальной для промышленности и экологии задаче хранения водорода – задаче поиска материалов для связывания водорода с целью его хранения при использовании в промышленности (в частности для автомобилей, использующих водород как топливо в топливной ячейке). Целью расчетов был поиск легкого пористого материала, способного связывать молекулы водорода с достаточно большой энергией.

Был рассмотрен класс веществ, основу которых составляют анионное ароматическое углеродное кольцо  $C_5H_5^-$  или замещение бором углерода в ароматических бензольных кольцах с образованием анионных и ди-анионных колец на основе ароматического углерода  $C_5BH_6^-$  и  $C_4B_2H_6^{2-}$ , стабилизированных одним или двумя положительными ионами щелочных металлов ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) или щелочноземельными элементами ( $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ).

Такие системы из 10-20 атомов достаточно легко и быстро могут быть рассчитаны и оптимизированы разработанным методом и пакетом программ и при этом

допускают контрольные расчеты с использованием стандартных методов. Это позволило провести исследование в перспективной области и одновременно провести апробирование метода.

Основная серия расчетов проводилась в 6-31G\*\* и aug-cc-pVTZ молекулярных базисах. С целью контроля точности для отдельных молекул также были проведены расчеты для контроля сходимости результатов по молекулярному базису и расчеты с учетом электрон-электронных корреляций методом полного активного пространства CASPT2. Эти расчеты показали, что выбранный метод обеспечивает точность на уровне 0.1-0.2 ккал/моль - достаточном для нашей задачи.

Мы взяли за основу ароматические углеводородные молекулы, провели расчеты и выяснили, что энергия связи водорода может существенно повышаться при замене одного-двух атомов углерода ароматических колец на атомы IIIA группы таблицы Менделеева и присоединением к кольцу положительных ионов. Такая модификация позволяет сохранить ароматические структуры, необходимые для создания жесткой и стабильной пространственной решетки с размерами полостей в десятки ангстрем. А добавление заряженных групп позволяет увеличить потенциал взаимодействия с водородом. Примеры таких модификаций приведены на рис. 1, где показано, как повышается массовая доля связываемого водорода за счет введения положительных ионов лития и натрия.

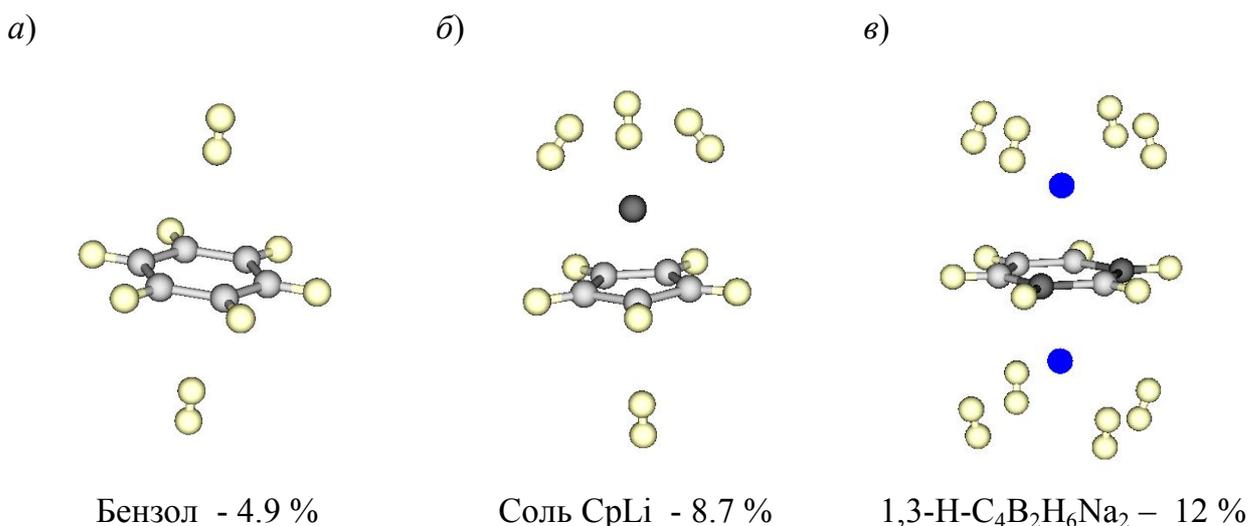


Рис. 1. Массовая связывающая способность по отношению к водороду: (а) бензол с 2 молекулами водорода; (б) Cp литиевая соль с 4 молекулами водорода; (в) 1,3-диборатабензол-натриевая соль с 8 молекулами водорода.

Однако, использование вещества, отдельно взятые молекулы которого хорошо связывают водород, не гарантирует высокое значение связывающей способности вещества в целом. Нужно обеспечить стабильную структуру в пространстве. Для этого возьмем углеродную нанотрубку и заместим часть атомов углерода бором, а рядом с поверхностью трубки разместим положительные ионы лития (рис. 2).

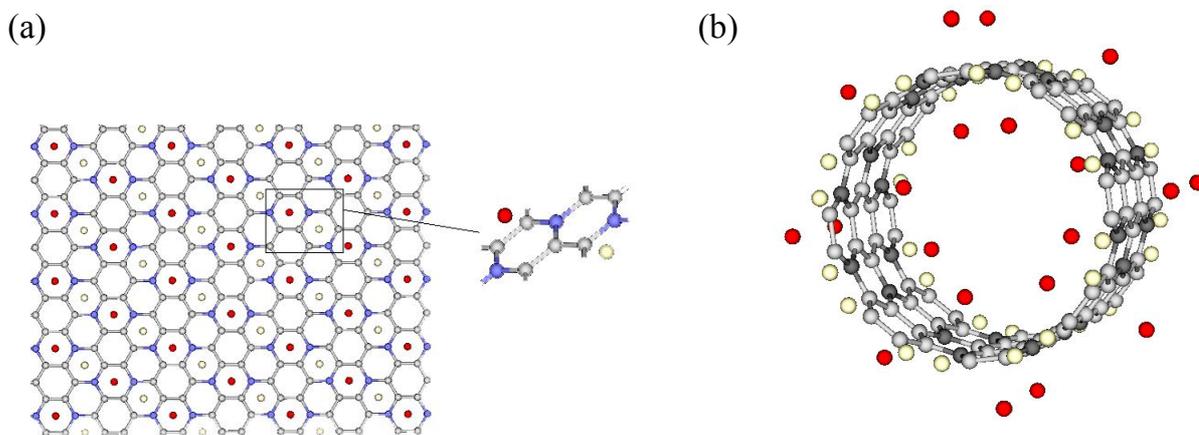


Рис. 2. (а) Схема части бор-замещенного листа графена, стабилизированного ионами лития. В решетке: светлые – углерод; темные – бор. Атомы лития над и под поверхностью показаны разными цветами (б) 3-мерная модель части бор-углеродной нанотрубки, стабилизированной литием (1 Li на 1 B).

Материал на основе  $\text{BC}_3\text{Li}$  нанотрубок (при  $d = 20 \text{ \AA}$  и  $w = 8 \text{ \AA}$ ), согласно нашим теоретическим оценкам, может обратимо адсорбировать до 6% водорода при 300 °К и давлении до 100 атмосфер. Объемная плотность водорода при этом – до 43 г/литр. Это удовлетворяет целевым значениям параметров, установленным для материалов для хранения водорода.

Успешная апробация метода позволяет перейти к расчетам больших систем, для которых обычные расчеты методом Хартри-Фока невозможны или требуют колоссальных вычислительных затрат. Метод был применен к расчету скорости электронного захвата ядром  $^7\text{Be}$ , помещенным в фуллерен  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{36}$  и  $\text{C}_{70}$ , в кластеры металла, оксида и гидроксида бериллия.

**В четвертой главе** рассмотрен распад ядра  $^7\text{Be}$ , помещенного внутри фуллерена  $\text{C}_{60}$ . В 2005-2007 гг. две команды (Ohtsuki и Ray) изучали распад через электронный захват  $^7\text{Be}$ , помещенного внутри фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Было обнаружено, что период полураспада  $^7\text{Be}$  в металлическом бериллии, измеренный при комнатной температуре, превышает значение в  $^7\text{Be}@C_{60}$  при комнатной температуре на 0.83% и 1.5%, если последний измеряется при 5°К. Эта разница

между константами  $\beta$ -распада  ${}^7\text{Be}$  через электронный захват является самой большой среди доступных экспериментов. Анализ экспериментальных данных расчетами методом функционала электронной плотности (DFT) группы Ohtsuki показал, что плотность электронов на ядре Be, инкапсулированном в центре фуллерена  $\text{C}_{60}$ , на 0.17% больше, чем электронная плотность даже на изолированном атоме бериллия. Авторы статьи объясняют этот результат как "сжатие" орбиты  $2s$  бериллия внутри  $\text{C}_{60}$ , причина которого "отталкивающее взаимодействие" между Be и стенкой фуллерена  $\text{C}_{60}$ .

С использованием описанного выше метода и пакета программ нами были выполнены прецизионные расчеты электронных волновых функций и энергий состояний системы  $\text{Be}@C_{60}$ . Расчеты энергии системы при различных положениях атома бериллия показали, что атом бериллия располагается в центре фуллерена и находится там в устойчивом равновесии, в положении с минимальной энергией. Рассчитывалась электронная плотность  $\rho(\vec{r})$  многоатомной системы в точке  $r = 0$ , то есть на ядре  ${}^7\text{Be}$ . Электронная плотность представляется через волновые функции стандартным соотношением

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \kappa_n |\varphi_n(\vec{r})|^2.$$

где  $\kappa_n$  - число электронов в электронном состоянии  $n$ . При этом волновые функции  $\varphi_n(\vec{r})$  нормированы условием

$$\int |\varphi_n(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1.$$

Для повышения точности вычисления электронной плотности на ядрах бериллия было использовано два различных технических приема. Во-первых, к стандартным гауссовым базисам на Be (например, cc-pVTZ, 6-31G\*\*) добавлялись узкие функции s-типа с показателями экспонент,  $\alpha$ , от  $10^3$  до  $10^8$ . Кроме того, для контроля точности вычислений электронная плотность на ядрах получалась путем экстраполяции локальной плотности вблизи ядра в точку положения ядра. При этом использовалась известная (следствие теоремы Като) нерелятивистская асимптотика электронной плотности многоэлектронной системы в точке любого кулоновского центра с зарядом  $Z$ :

$$\left( \frac{d\rho(r)}{dr} \right)_{r=0} = -2Z\rho(0) .$$

Совпадение значений электронной плотности на ядрах бериллия, полученных двумя способами, с точностью не хуже 0.03 атомных единиц характеризует уровень численной ошибки метода.

Полная электронная плотность  $\rho(0)$  в системе  $\text{Be@C}_{60}$ , согласно расчетам увеличивается по сравнению с атомной примерно на 0.3%, а по сравнению с плотностью в металлическом бериллии – на 2.1%. С другой стороны, экспериментальные данные показывают уменьшение периода полураспада  ${}^7\text{Be}$  внутри фуллерена  $\text{C}_{60}$  при температуре 5 °К до 52.47 дней против 53.25 дней в металлическом бериллии. Это соответствует уменьшению электронной плотности, примерно, на 1.5%. Таким образом, полученные нами оценки на плотность электронных состояний на ядре  ${}^7\text{Be}$  в рамках *ab initio* квантово-механического расчета на базе метода Хартри-Фока хорошо коррелируют с экспериментальными данными по вероятностям  $K$ -захвата в системе  ${}^7\text{Be@C}_{60}$  и в металлическом бериллии.

На рис. 3 представлено распределение электронной плотности на орбиталях, дающих основной вклад в электронную плотность на ядре  ${}^7\text{Be}$  в системе  $\text{Be@C}_{60}$ .

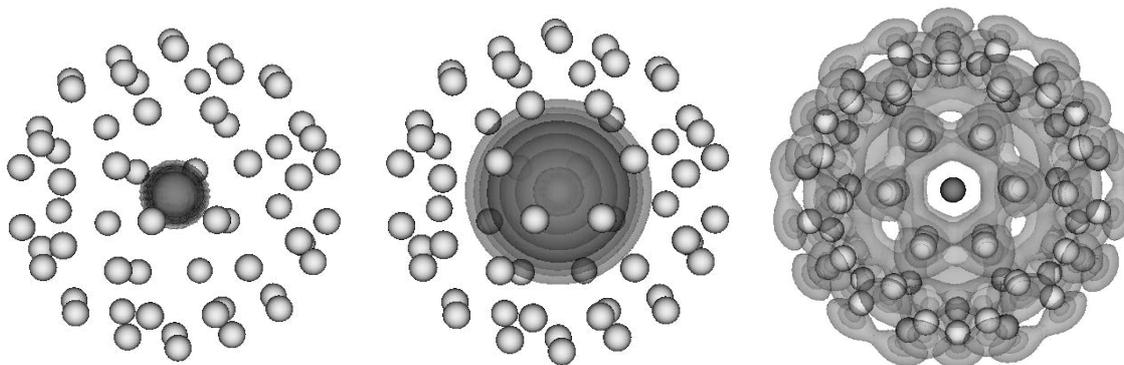


Рис. 3. Слева направо: распределение плотности на 1 – 3-й орбиталях системы  $\text{Be@C}_{60}$ , дающих основной вклад в  $\rho(0)$  атома Be.

Хорошо видно, что в  $\text{Be@C}_{60}$  вторая основная орбиталь, практически, изолирована от атомов углерода, составляющих  $\text{C}_{60}$ , и очень близка по виду к сферически симметричному  $2s$  состоянию атома Be. При этом электронная плотность указанной орбитали на ядре несколько выше, чем  $2s$  состояния в атоме. Согласно принятой трактовке, взаимодействие атома Be в центре фуллерена с

окружающими его атомами углерода приводит к сжатию  $2s$  орбитали атома бериллия.

Наш анализ показывает, что волновая функция  $2s$ -состояния Ве имеет узел в потенциале притяжения в области стенки фуллера, который имитирует отталкивающий кор между электронами Ве и "стенкой" фуллера и приводит к наблюдаемому эффекту «сжатия» атомной оболочки бериллия. Узел хорошо виден на рисунке 4, где показана электронная плотность  $1s$  и  $2s$ -состояний атома Ве и системы Ве@C<sub>60</sub>.

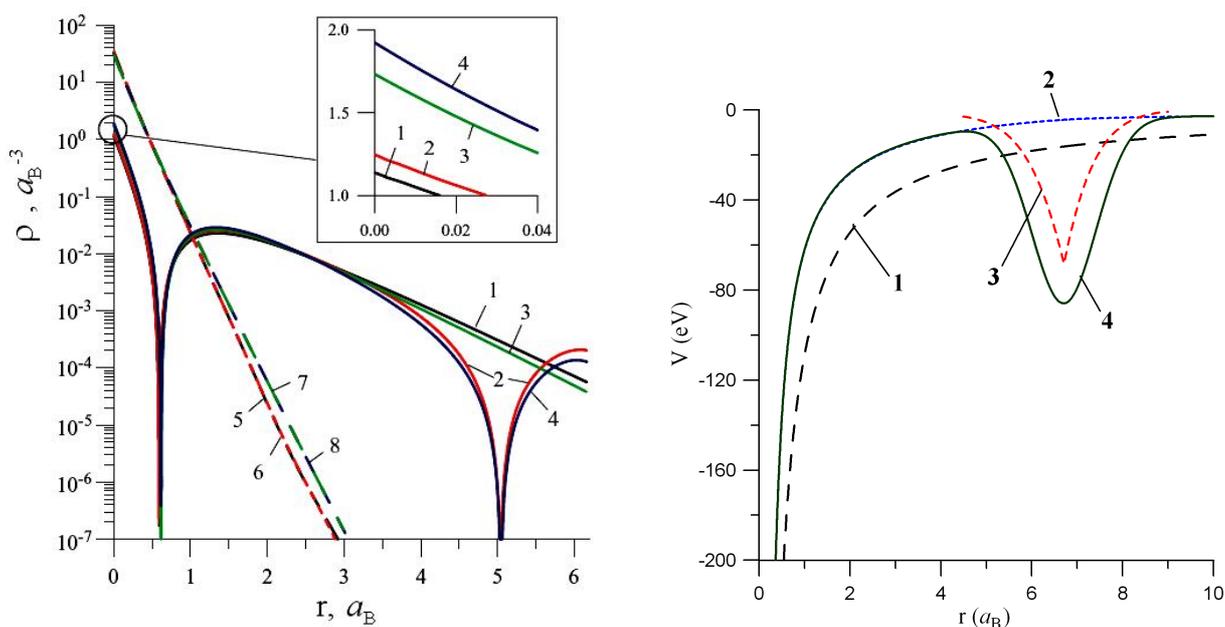


Рис. 4. Расчет электронной плотности методом Хартри-Фока (1 и 2) и модельный расчет в сферически-симметричном потенциале (3 и 4) для  $1s$  и  $2s$  состояний. Узел при  $r = 5$  А имитирует отталкивающий кор между атомом Ве и «стенкой» фуллера. Модельный потенциал показан справа. 1 – кулоновский, 2 –экранированный кулоновский потенциал, 3– кулоновский потенциал фуллера, 4 – полный модельный потенциал.

Появление узла волновой функции может быть объяснено и с помощью простого расчета, в котором фуллерен был заменен эффективным модельным притягивающим потенциалом в форме гауссовской ямы. Эффективный заряд и глубина ямы подбирались для лучшего согласия с электронной плотностью из точного расчета. Параметры потенциала: глубина  $U_0=3$  а.у., ширина  $w = 1$  а.у. Аналогичный расчет для системы Ве@C<sub>70</sub> также показал увеличение электронной плотности на ядре бериллия, но вдвое меньше – на 0.05 а.у.

Аналогичный эффект известен как проблема отталкивания на малых расстояниях в ядерной физике. Концепция жесткого отталкивающего ядра в  $\alpha$ - $\alpha$  и N-N взаимодействиях была принята до семидесятых годов XX века. Это эффективное отталкивание возникало на малых расстояниях в результате принципа блокировки Паули. Позднее было установлено, что эта концепция была ошибочна, а эффект отталкивания является следствием появления узла волновой функции при движении в притягивающем потенциале.

В пятой главе рассмотрен распад ядра  ${}^7\text{Be}$ , помещенного внутри и снаружи фуллерена  $\text{C}_{36}$ . Для выяснения наиболее оптимальной геометрии  $\text{C}_{36}$  была вычислена энергия основных известных конфигураций  $\text{C}_{36}$  – результаты показаны на рис. 5 слева. Расчет был проведен в базисе 6-31G\*\* с учетом электронных корреляций по MP2 и показал, что наиболее выгодной является наиболее симметричная конформация с симметрией  $D_{6h}$  – плоскостью и осью вращения 6 порядка – она показана на рис. 5 справа.

Полная оптимизация геометрии фуллерена  $\text{C}_{36}$  требует оптимизации по  $3 \cdot 36 - 6 = 102$  степеням свободы, что делает расчет крайне трудоемким. В то же время наложение  $D_{6h}$  симметрии уменьшает число степеней свободы до 6, что существенно облегчает расчет. Такой расчет был проведен, улучшение энергии системы за счет оптимизации составило около 0.1 а.у.

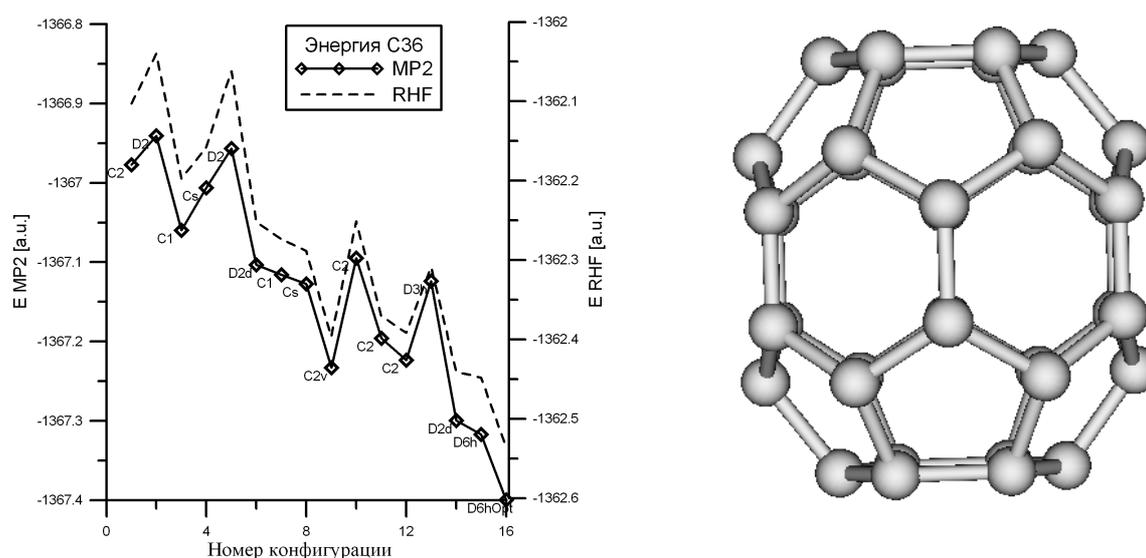


Рис. 5. Энергия различных конформаций фуллерена  $\text{C}_{36}$ , вычисленная методом ХФ+MP2 для геометрий, оптимизированных DFT (слева). Для наиболее выгодной конформации  $D_{6h}$  проведена оптимизация геометрии в ХФ +MP2, ее геометрия показана справа.

При перемещении атома бериллия по оси симметрии фуллерена, даже при фиксированной геометрии, наиболее энергетически выгодное положение оказывается сильно смещено от центра (на  $\sim 1.4$  А), то есть, находится примерно на границе поясов пятиугольников и шестиугольников. При смещении атома Ве из центра вдоль оси фуллерена можно ожидать, что фуллерен сохранит  $6h$  ось симметрии, а симметрия фуллерена относительно плоскости должна нарушиться. Это позволяет провести оптимизацию системы по 12 параметрам. Оптимальное положение атома бериллия при этом остается на прежнем расстоянии  $\sim 1.4$  А от центра фуллерена (хотя понятие центра в этом случае становится несколько условным, в качестве центра здесь принят центр масс фуллерена).

График энергии системы в зависимости от положения Ве на оси симметрии фуллерена показан на рис. 6 линией 1. Геометрия фуллерена была получена при оптимизации, как было описано выше, и зафиксирована.

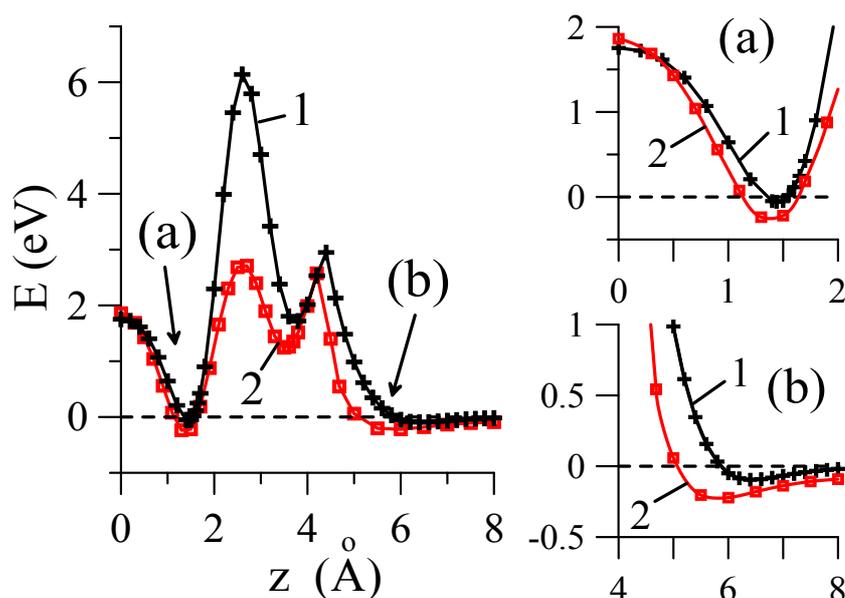


Рис. 6. График энергии системы в зависимости от положения Ве на оси симметрии фуллерена для фиксированной геометрии  $C_{36}$  (линия 1) и с оптимизацией геометрии  $C_{36}$  (линия 2). Отдельно показаны области минимумов для Ве внутри и снаружи  $C_{36}$ .

Второй энергетический минимум оказывается снаружи на расстоянии около 6.4 А от центра фуллерена ( $\sim 3.8$  А от стенки фуллерена) – в области Ван-дер-Ваальсовского связывания. Минимумы внутри и снаружи близки по энергии. В области между ними возникает потенциальный барьер, основной максимум которого приходится как раз на стенку фуллерена и имеет высоту 0.22 а.е.. Барьер

обусловлен сильным отталкиванием атома бериллия от атомов углерода кольца «дна» фуллерена. Второй, менее высокий максимум расположен на расстоянии 4.2 Å от центра (1.6 Å от стенки) фуллерена на пересечении оси с плоскостями ближайших к «дну» фуллерена пятиугольников и на продолжении их ребер. Он связан с существенной перестройкой электронной оболочки атома при его приближении к углеродной стенке.

Очевидно, что при сильном смещении атома бериллия от положения, при котором проводилась оптимизация фуллерена, эта геометрия уже не будет оставаться оптимальной. Особенно это существенно в области барьера, когда деформация фуллерена (например, растягивание углеродного кольца при прохождении через него атома бериллия) может существенно снизить энергию системы.

Чтобы учесть релаксацию фуллерена, но при этом зафиксировать относительно него положение бериллия, была заморожена левая половина фуллерена, а два крайних правых кольца оптимизировались с сохранением D<sub>6</sub>-симметрии (по 4 параметрам) при каждом положении атома бериллия (линия 2 на рис. 6). Это заметно снизило высоту барьера (до ~0.1 а.е.). Высота второго максимума практически не изменилась, хотя несколько сместилось влево его положение. Это связано с тем, что атом бериллия перемещался справа налево и, соответственно, стенка фуллерена несколько отжалась при его приближении. Аналогично несколько сместилось влево положение и увеличилась глубина внешнего минимума.

Оптимизация положения Be внутри замороженного фуллерена позволяет найти положение вне оси симметрии (рис. 7 слева) с чуть лучшим связыванием Be, чем на оси – атом смещается из оптимального положения на оси в направлении центра одного из пятиугольников. На рис. 7 справа показан график изменения электронной плотности на ядре Be при его перемещении по главной оси симметрии фуллерена C<sub>36</sub>, на вставках показано оптимальное положение Be внутри и вне фуллерена. Также для сравнения приведена плотность на ядре Be в изолированном атоме Be, ионе Be<sup>2+</sup> и в оксиде бериллия BeO.

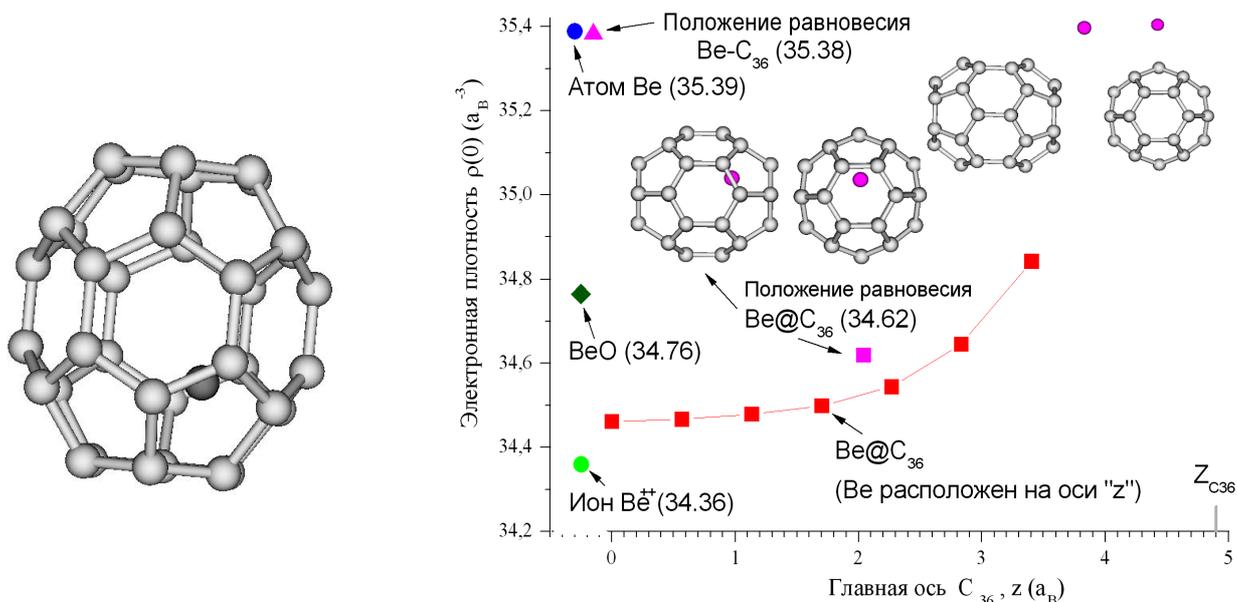


Рис. 7. Положение атома Be внутри фуллера C<sub>36</sub> и электронная плотность на нем.

Расчет показывает, что электронная плотность на ядре бериллия при помещении его внутри фуллера C<sub>36</sub> существенно уменьшается – до 34.62 а.е., то есть фуллерен C<sub>36</sub> "окисляет" бериллий даже сильнее, чем кислород в оксиде бериллия (34.76 а.е.). При этом бериллий сохраняет электрон в 1s состоянии, а остальные орбитали состояния 2s и 2p бериллия гибридизируются и смешиваются с состояниями фуллера, электроны стягиваются на фуллерен.

В итоге электронная плотность на ядре бериллия, помещенного внутри фуллера C<sub>36</sub>, оказывается существенно ниже, чем во всех остальных исследованных нами системах и близка к электронной плотности в ионе бериллия. Соответственно, время жизни <sup>7</sup>Be оказывается максимальным.

При этом электронная плотность на бериллии во внешнем энергетическом минимуме равна 35.38 а.е. и оказывается очень близка к электронной плотности на свободном атоме бериллия.

**В шестой главе** рассмотрен распад ядра <sup>7</sup>Be в кластерах кристаллов металла бериллия и оксида бериллия размером от нескольких атомов до сотни атомов. На рис. 8 представлен график значений электронной плотности на ядре <sup>7</sup>Be (центральном в кластере) в зависимости от числа атомов в кластере при моделировании металлического бериллия. Сходимость имеет место при  $N \approx 60$ . Значение при  $N = 1$  соответствует изолированному атому Be (35.39 а.е.) и с увеличением числа атомов резко падает. Некоторые колебания плотности наблюдаются при  $N = 20-70$  и связаны, по-видимому, с эффектом квантовой точки:

условия квантования для внешних обобществленных электронов в значительной степени определяются размерами и формой кластера. Средняя плотность по всем атомам ведет себя более монотонно и ее значение почти всегда выше, чем значение плотности, вычисленное на центральном атоме. Она сходится примерно к 34.79 а.е., тогда как плотность на центральном атоме выходит примерно на 34.75 а.е.

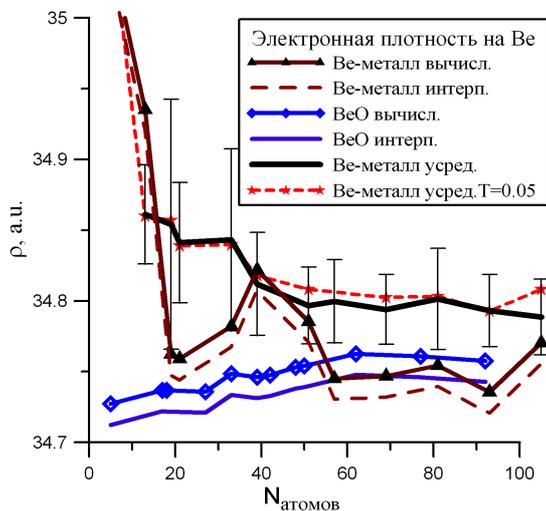


Рис.8. Сходимость электронной плотности на центральном ядре в кластерах металла и оксида бериллия и в среднем по атомам в зависимости от числа атомов в кластере.

В качестве иллюстрации на рис. 9 представлено распределение электронной плотности на орбиталях, дающих основной вклад в электронную плотность на ядре  ${}^7\text{Be}$  в металлическом кластере из 19 атомов.

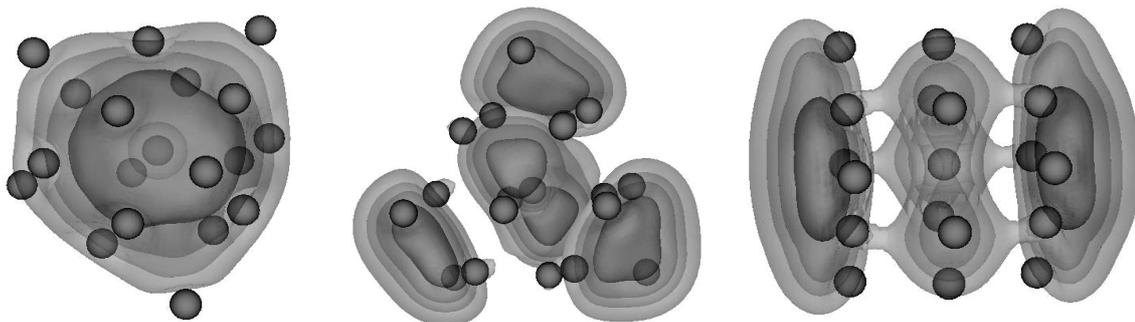


Рис.9. Слева направо: распределение плотности на 2 – 4-й орбиталях, дающих основной вклад в плотность на ядре центрального атома металлического кластера из 19 атомов бериллия (основной вклад дает 1s орбиталь центрального атома, она не показана).

В металле заметный вклад в электронную плотность на ядре дает гораздо большее число орбиталей, чем в фуллерене.

Установившаяся электронная плотность на ядре в металлическом бериллии меньше плотности для изолированного атома на 1.8% и очень близка к

электронной плотности на ядре в кристалле оксида бериллия  $\text{BeO}$ , которая по нашим расчетам,  $\rho(0) = 34.77$  меньше плотности в атоме на 1.7%.

Поэтому, с точки зрения электронной плотности на ядре,  $\text{Be}$  в металле эффективно «окислен», причем в той же степени, что и в соединении  $\text{BeO}$ . Последнее утверждение находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по измерению постоянных распада  ${}^7\text{Be}$  в металле бериллия и окиси бериллия  $\text{BeO}$ .

Также были проведены расчеты для кластеров двух модификаций оксида бериллия (структуры вюрцита и каменной соли) и гидроксида бериллия при различных давлениях размером около 40 атомов. Результаты расчета энергии и электронной плотности представлены на рисунке 10 и дают следующие аппроксимации зависимости электронной плотности от давления:

$$\rho(0) = 34.738 + 3.237 \cdot 10^{-3} P \text{ для BeO в фазе вюрцита}$$

$$\rho(0) = 34.624 + 1.592 \cdot 10^{-3} P \text{ для BeO в фазе каменной соли}$$

$$\rho(0) = 34.751 + 2.608 \cdot 10^{-3} P \text{ для гидроксида Be(OH)}_2 \text{ в } \beta\text{-фазе}$$

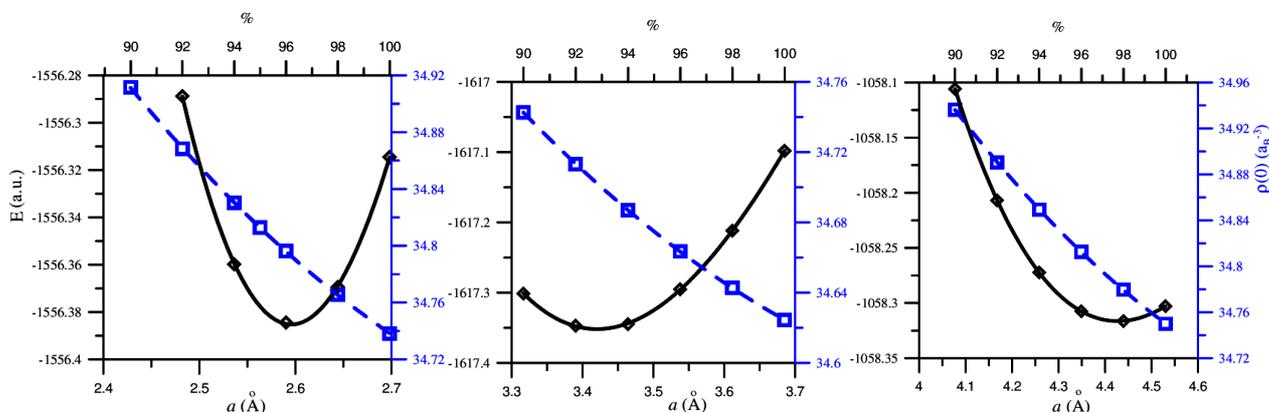


Рис. 10. Энергия и электронная плотность в зависимости от деформации для кластеров кристаллов (слева направо): оксида бериллия в фазе вюрцита и в фазе типа каменной соли, в гидроксида бериллия

На рисунках видно, что минимумы несколько смещены влево от экспериментальных значений размера ячейки, взятых за 100%. Это связано с поверхностной энергией кластера. Для уменьшения ее вклада требуется увеличение размера кластера. Расчеты занижают также и экспериментальное значение скорости увеличения электронной плотности с давлением что, тем не менее, согласуется с результатами теоретических расчетов других авторов. Это, с одной стороны, ставит под вопрос точность экспериментальных данных, с другой стороны оставляет

открытым вопросом о другой причине более быстрого роста электронной плотности с давлением, например, связанной с перестройкой геометрии ячейки – фазовым переходом или т.п.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы, перечисленные выше (стр. 3-4).

### **Публикации автора по теме диссертации**

#### **В рецензируемых журналах, индексируемых РИНЦ, SCOPUS и Web of Science:**

A1. A. Artemyev, A. Bibikov, V. Zayets, I. Bodrenko, Basis set convergence studies of Hartree-Fock calculations of molecular properties within the resolution of the identity approximation // *Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 123, no. 2. P. 024103(11); IF – 2.843

A2. E. V. Tkalya, A. V. Bibikov, I. V. Bodrenko, Electron capture beta decay of  $^7\text{Be}$  encapsulated in  $\text{C}_{60}$ : Origin of increased electron density at the Be-7 nucleus // *Physical Review C – Nuclear Physics*. 2010. Vol. 81, no. 2. P. 024610; IF – 3.146.

A3. I. V. Bodrenko, A. V. Avdeykov, D. G. Bessarabov, A. V. Bibikov, A. V. Nikolaev, M. D. Taran, E. V. Tkalya, Hydrogen storage in aromatic carbon ring based molecular materials decorated with alkali or alkali-earth metals // *Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116, no. 48. P. 25286–25292; IF – 4.484.

A4. E. V. Tkalya, A. V. Avdeykov, A. V. Bibikov, I. V. Bodrenko, A. V. Nikolaev, Electron capture beta decay of  $^7\text{Be}$  located inside and outside the  $\text{C}_{36}$  fullerene // *Physical Review C – Nuclear Physics*. 2012. Vol. 86, no. 1. P. 014608(7) ; IF – 3.146

A5. A. V. Bibikov, A. V. Avdeykov, I. V. Bodrenko, A. V. Nikolaev, E. V. Tkalya, Theoretical study of the pressure effect on the electron-capture  $\beta$  decay of  $^7\text{Be}$  in  $^7\text{BeO}$  and  $^7\text{Be}(\text{OH})_2$  // *Physical Review C – Nuclear Physics*. 2013. Vol. 88, no. 3. P. 034608(5); IF – 3.146

A6. A. V. Avdeykov, I. V. Bodrenko, D. G. Bessarabov, A. V. Bibikov, A. V. Nikolaev, A. Tokarev, M. D. Taran, E. V. Tkalya, Thermodynamical model for hydrogen storage capacity in carbon nanostructures // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40, no. 11. Pp. 4184–4193; IF – 4.229.

**В рецензируемых журналах, индексируемых РИНЦ и входящих в перечень ВАК:**

A7. А. В. Авдеенков, А. В. Бибииков, И. В. Бодренко, А. В. Николаев, М. Д. Таран, Е. В. Ткаля, Модифицированные углеродные наноструктуры как материалы для хранения водорода // Известия высших учебных заведений. Физика. 2009. Т. 52, № 11. С. 113–118; RINC – 0.249

A8. А. В. Авдеенков, А. В. Бибииков, И. В. Бодренко, А. В. Николаев, Е. В. Ткаля, Квантовомеханические ab initio расчеты распределения электронной плотности и вероятности ядерного К-захвата в системе  ${}^7\text{Be}@C_{60}$  и в металлическом бериллии // Известия высших учебных заведений. Физика. 2010. № 3/2. С. 3–7; RINC – 0.249.

**Список патентов:**

П1. Патент США: 2008 Method for storing hydrogen using novel carbon-based high capacity storage materials, Авторы: Bodrenko I., Tkalya E., Bibikov A., Queen C., № US2007/024101, дата публикации 29 мая 2008