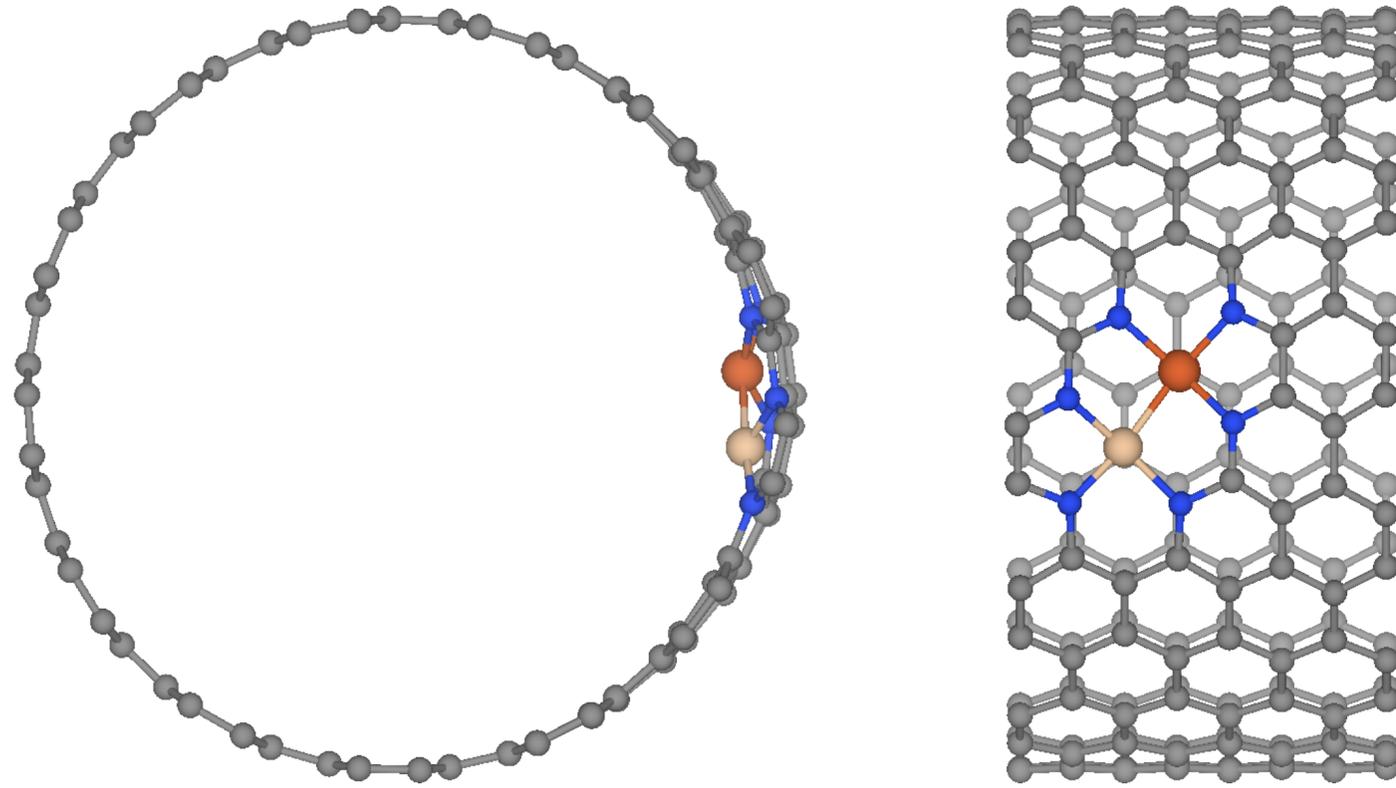


SiFe 双原子催化剂二氧化碳电催化的表面曲率效应

指导老师：曹昕睿 副教授

汇报人：王美洁

曲率模型-不同大小的碳纳米管



CNT(m, m)
 $m=4\sim 13$

● Fe ● Si ● N ● C

曲率公式的定义如下

$$\kappa = \frac{1}{r} = \frac{2\pi}{a \cdot m \cdot \sqrt{3}}$$

其中:

a 是石墨烯的晶格常数 (以 Ångström 为单位) ;

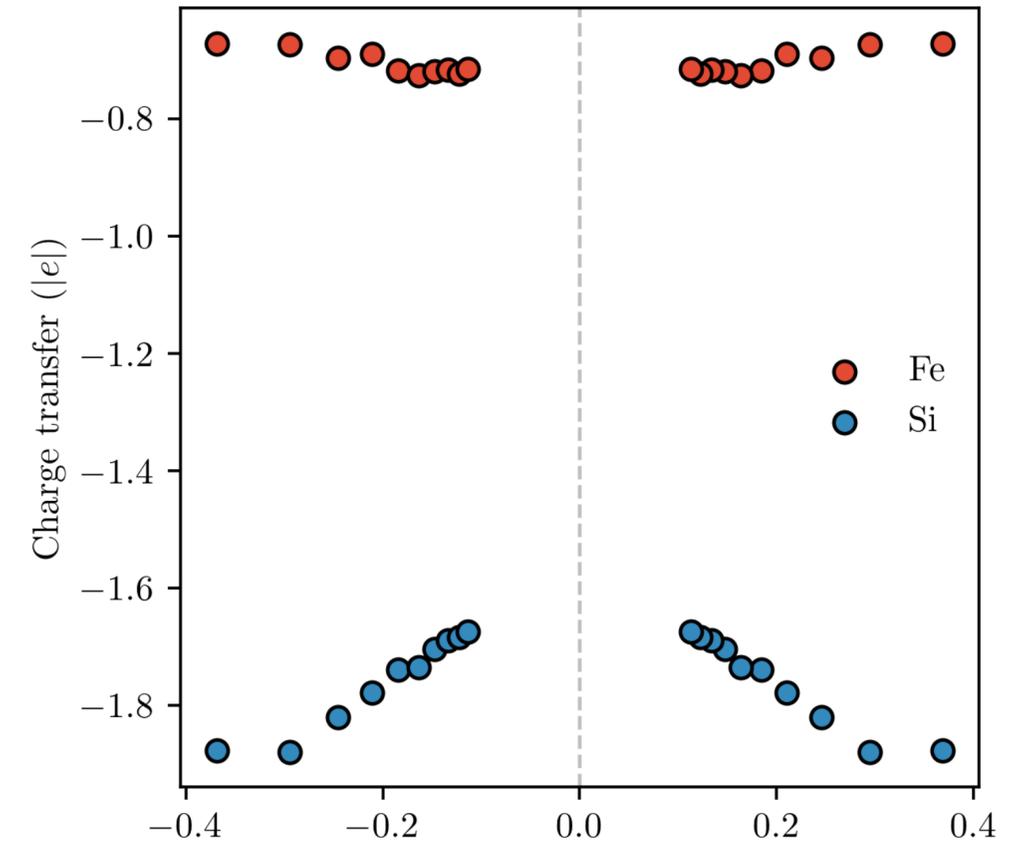
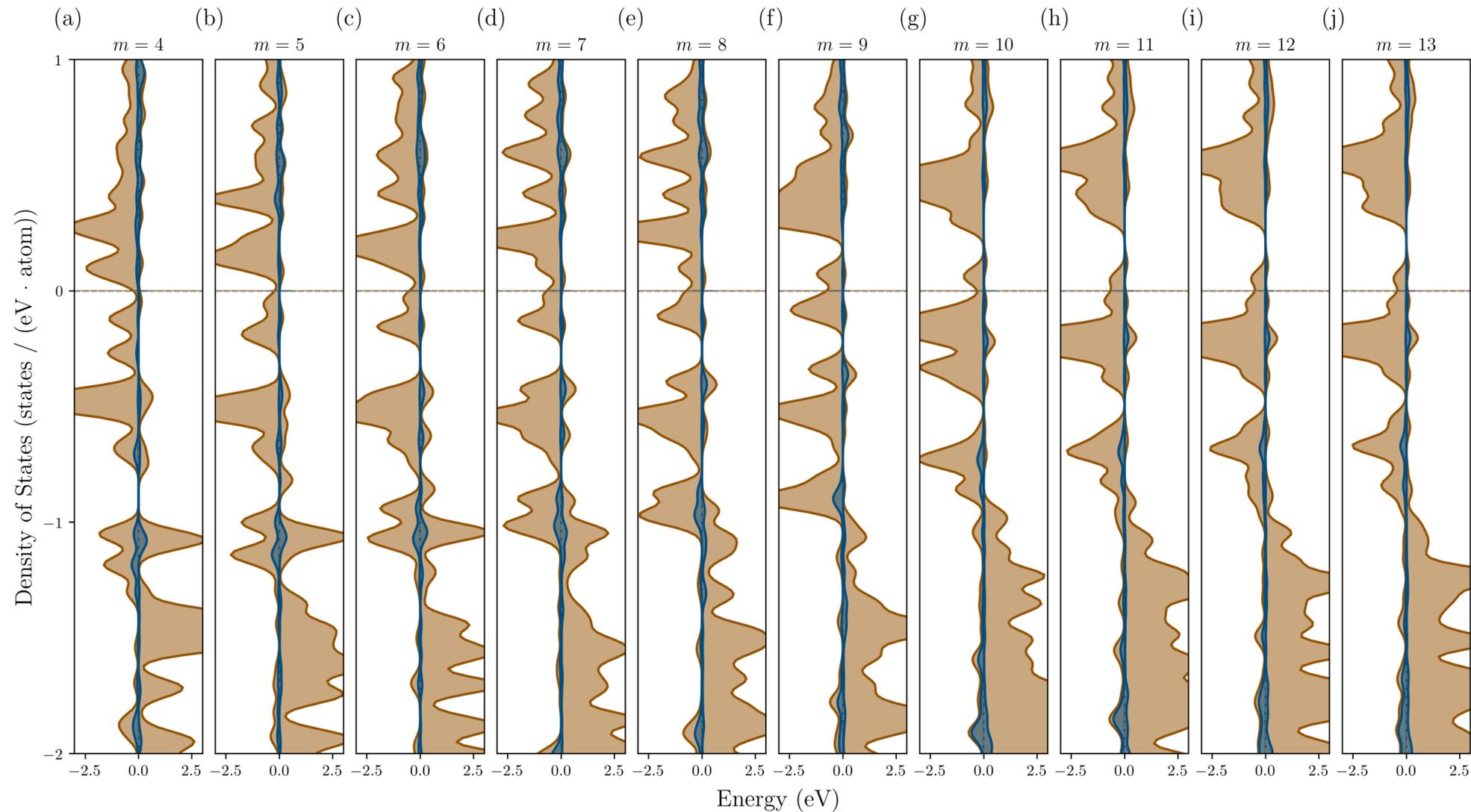
m 是 (m, m) 手性指数;

r 是对应的曲率半径;

κ 是曲率。

另外, 对凹面为曲率负, 凸面曲率为正。

不同曲率下SiFe的电子结构

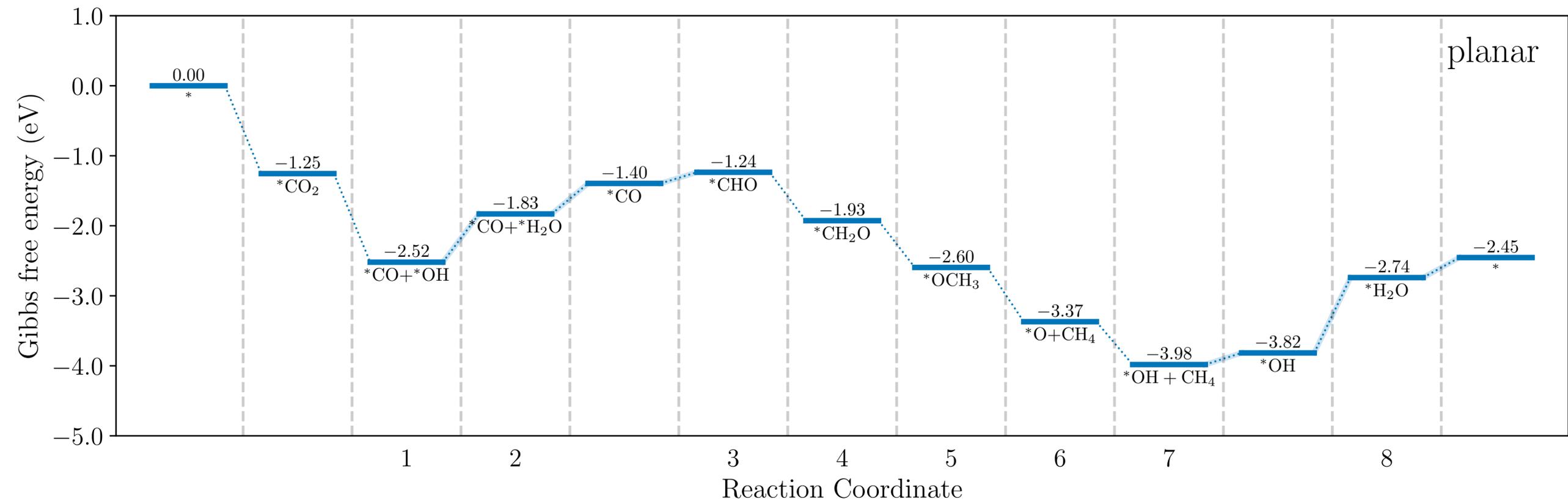
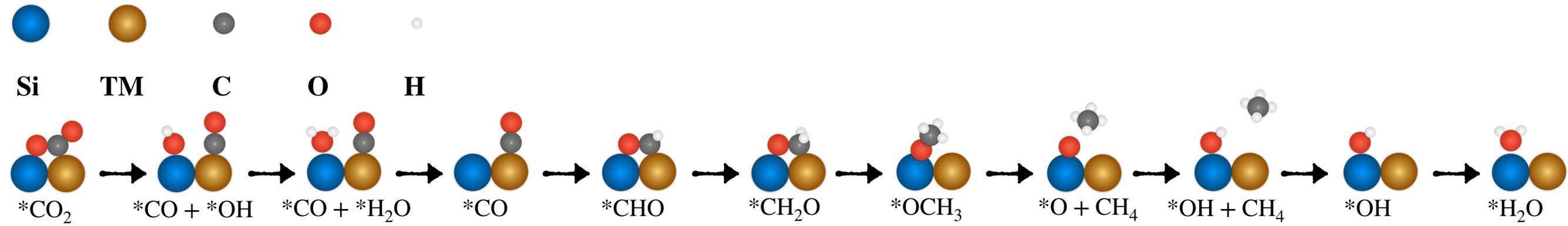


曲率对Si和Fe的电子结构具有调制作用，所有结构电子自旋向上的部分在费米能级附近都有显著的DOS分布，都表现出半金属性，适合用作电催化剂。

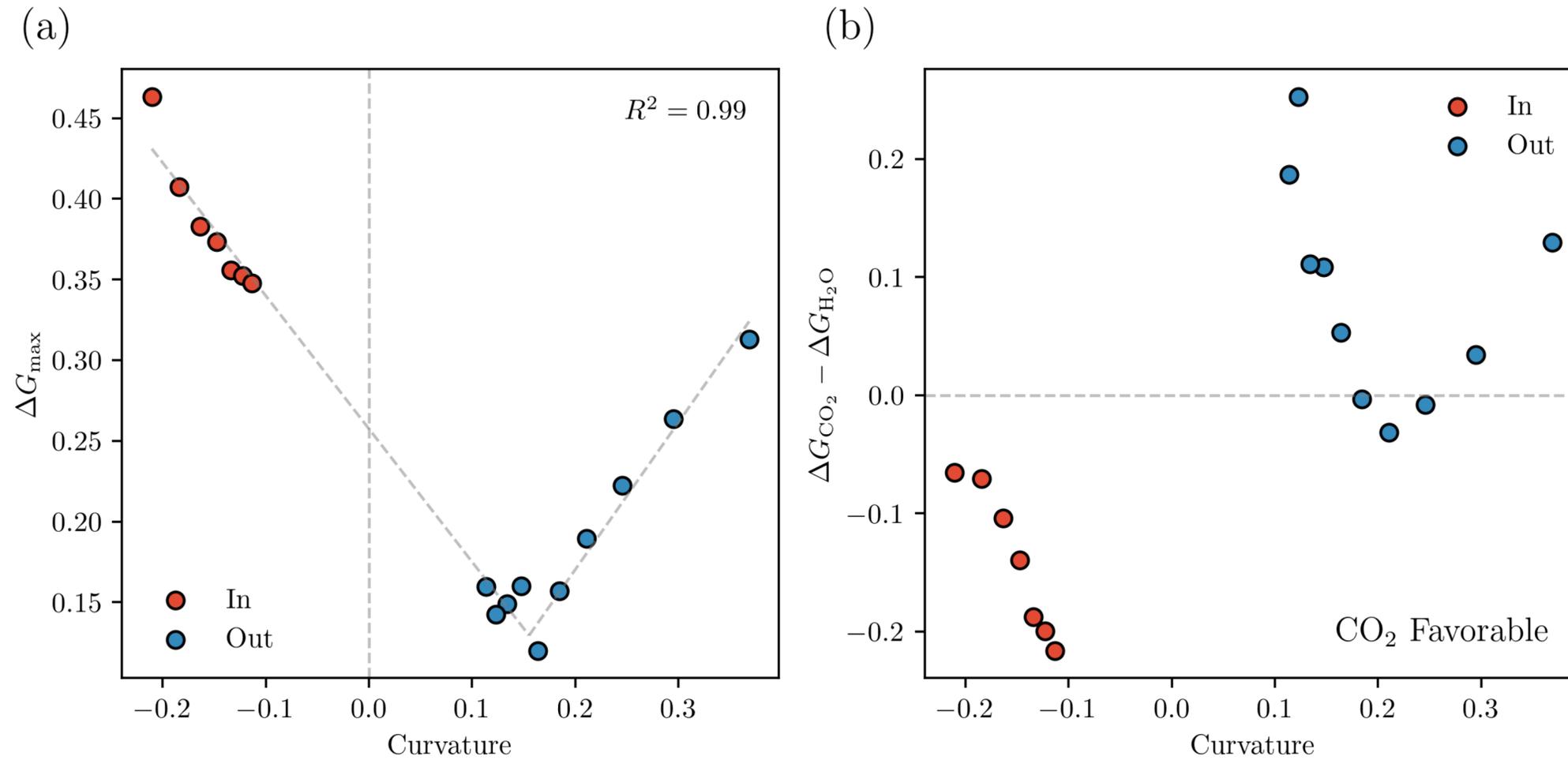
Si Fe 携带的电荷数差异较大，具有不同的性质，可以在催化反应中发挥不同的作用。

这些电子结构性质上的差异表明，曲率可以有效的调控SiFe DACs 的活性。

CO₂RR 催化活性和选择性

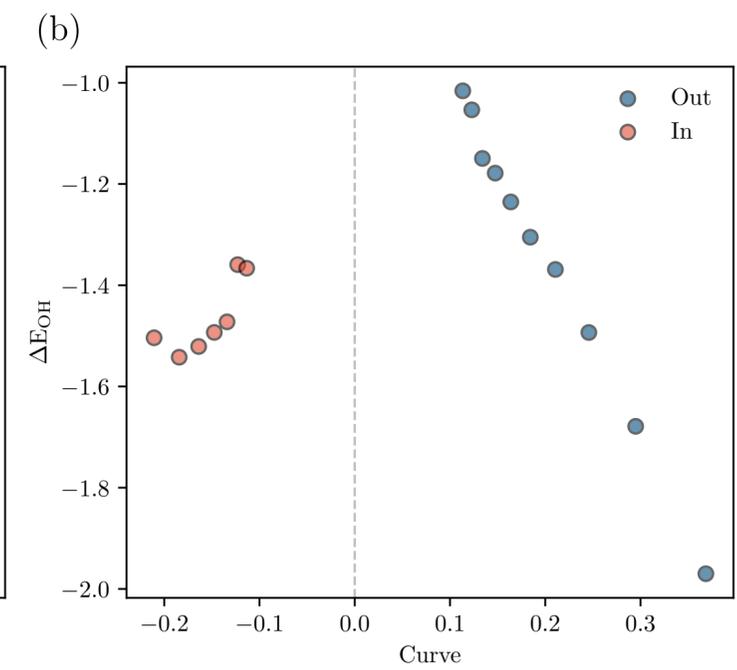
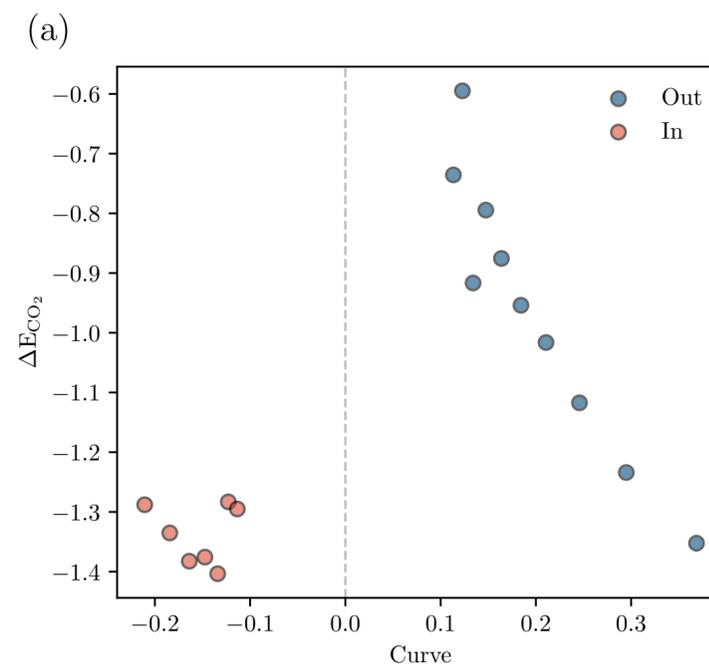
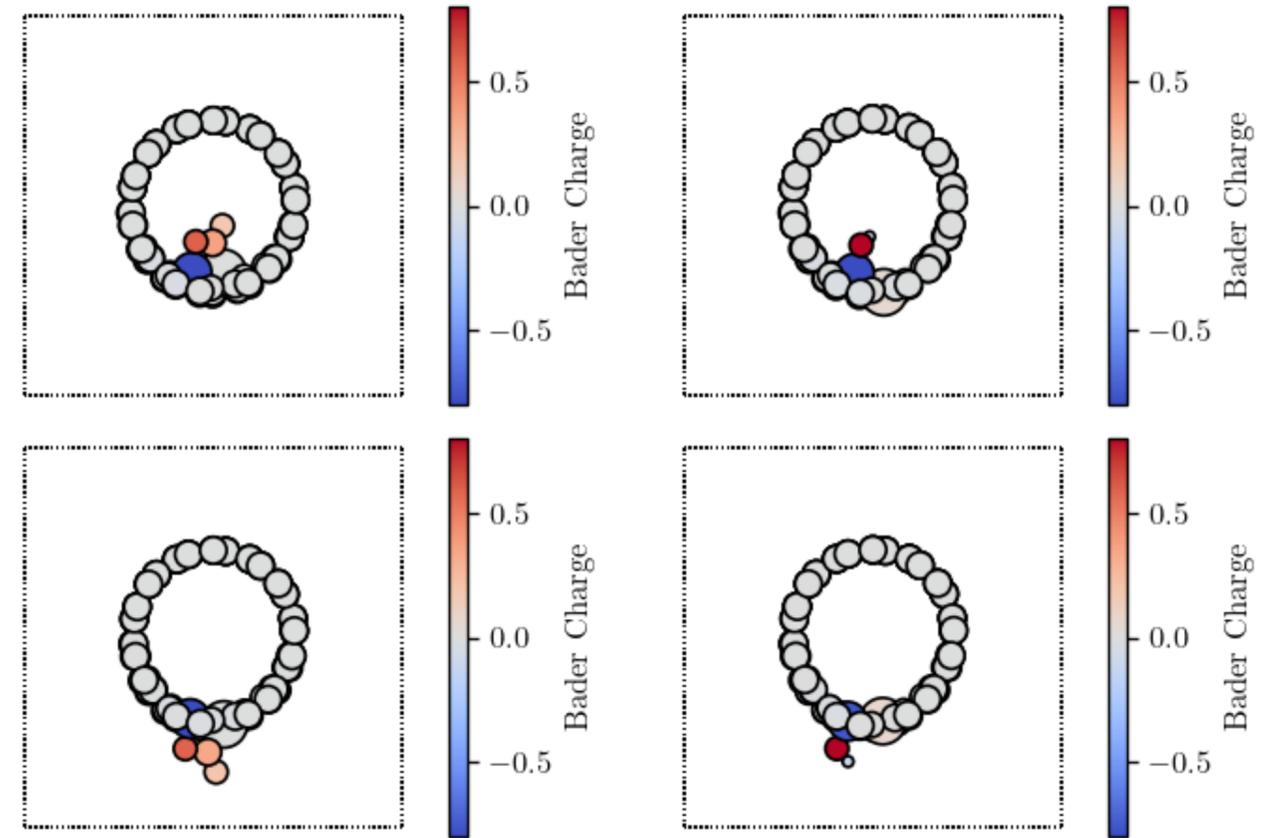
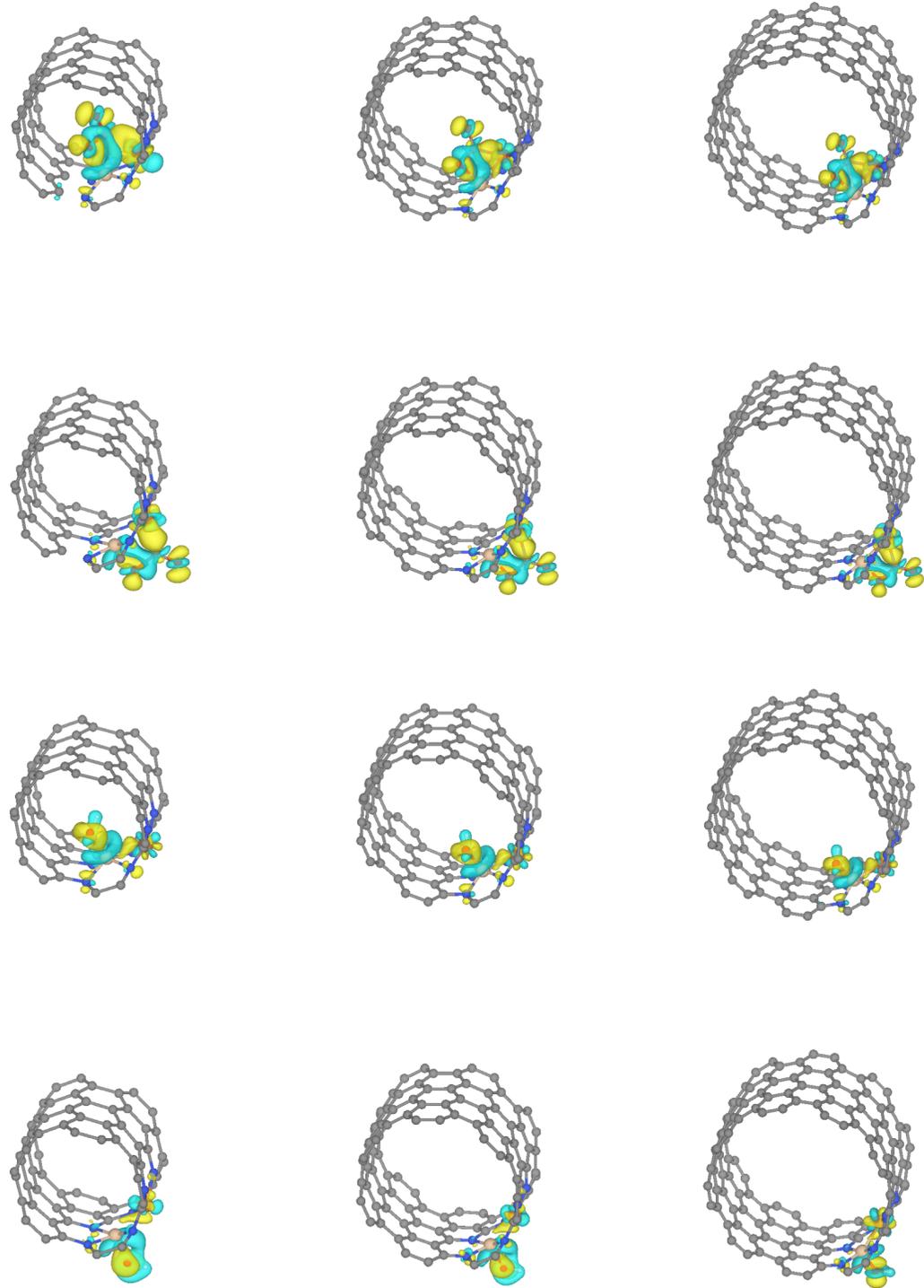


CO₂RR 催化活性和选择性

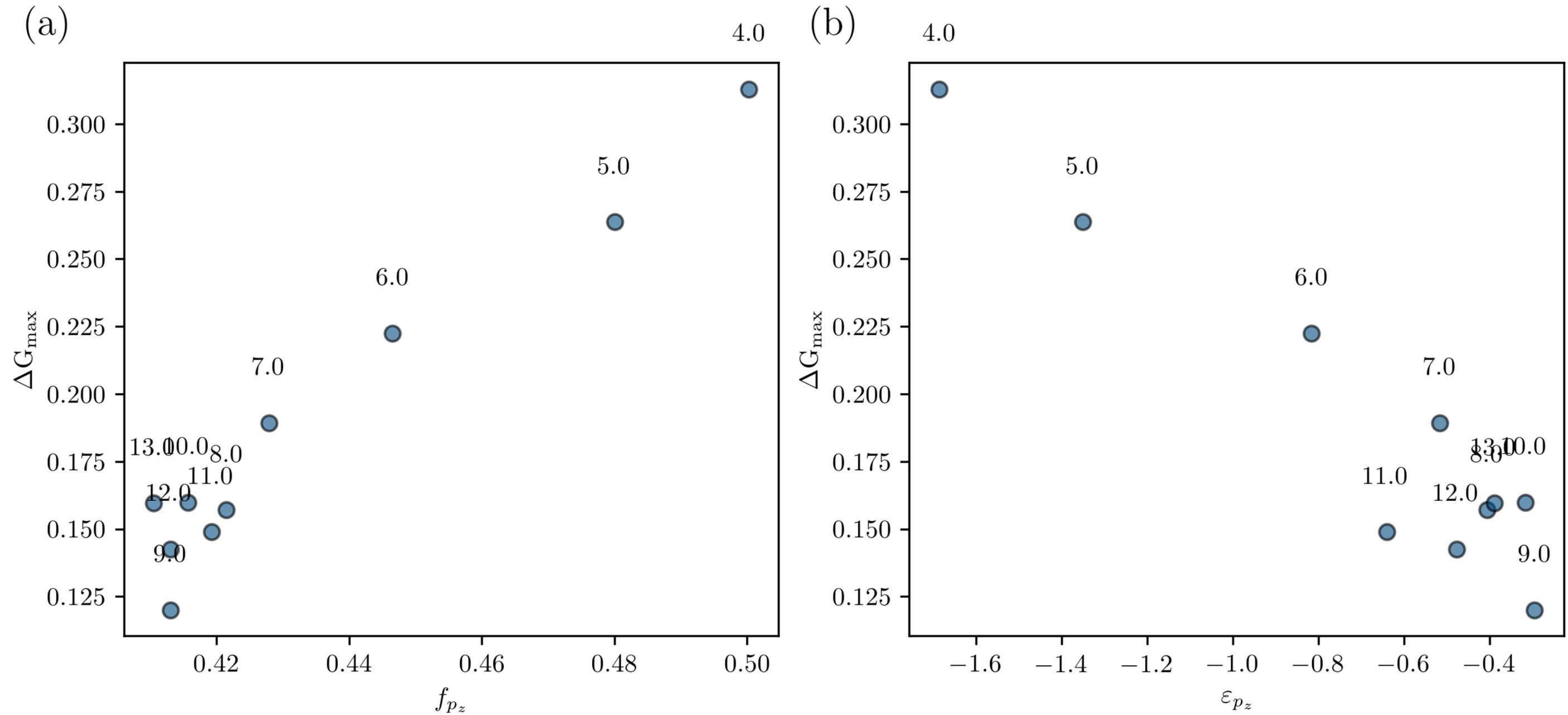


曲率和催化活性之间存在1个火山关系，一定程度的凸起可以有效增强反应活性。另外，内侧的选择性更好。外侧中 $m = 6, 7, 8$ 具有较好的选择性。

催化活性差异的来源



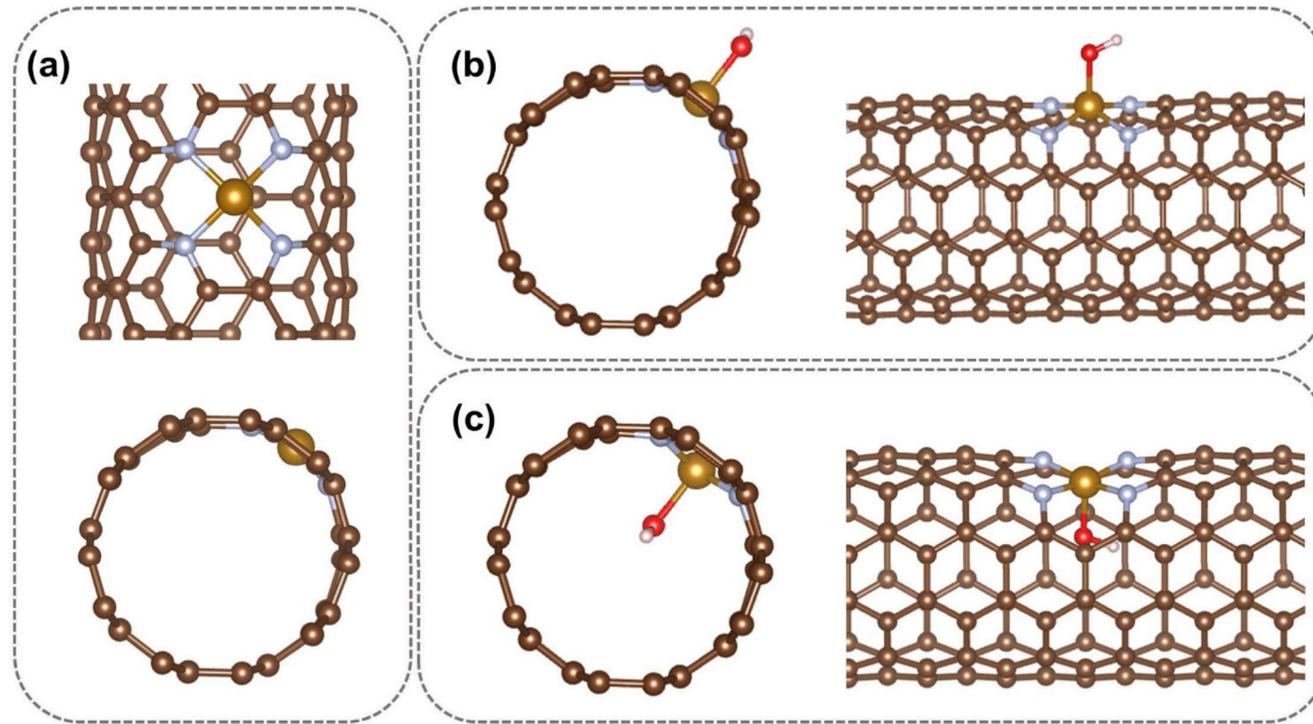
催化活性差异的来源



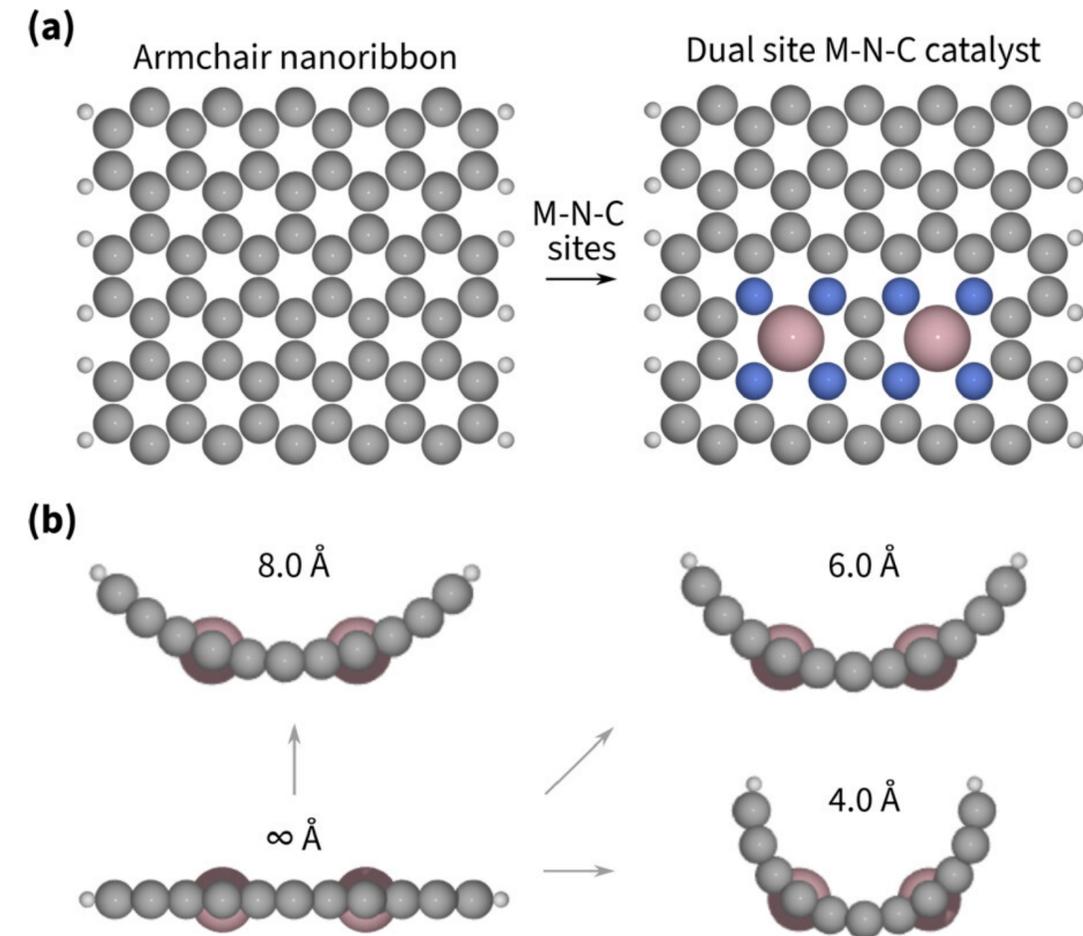
对于同一曲率大小($\kappa, -\kappa$), 结构是一样的, 传统描述符无法分辨

不同曲率对单原子双原子催化剂催化活性的影响

现有文献考虑模型1 (不同半径的碳纳米管)



现有文献考虑模型2 (不同弯曲程度的石墨烯片)

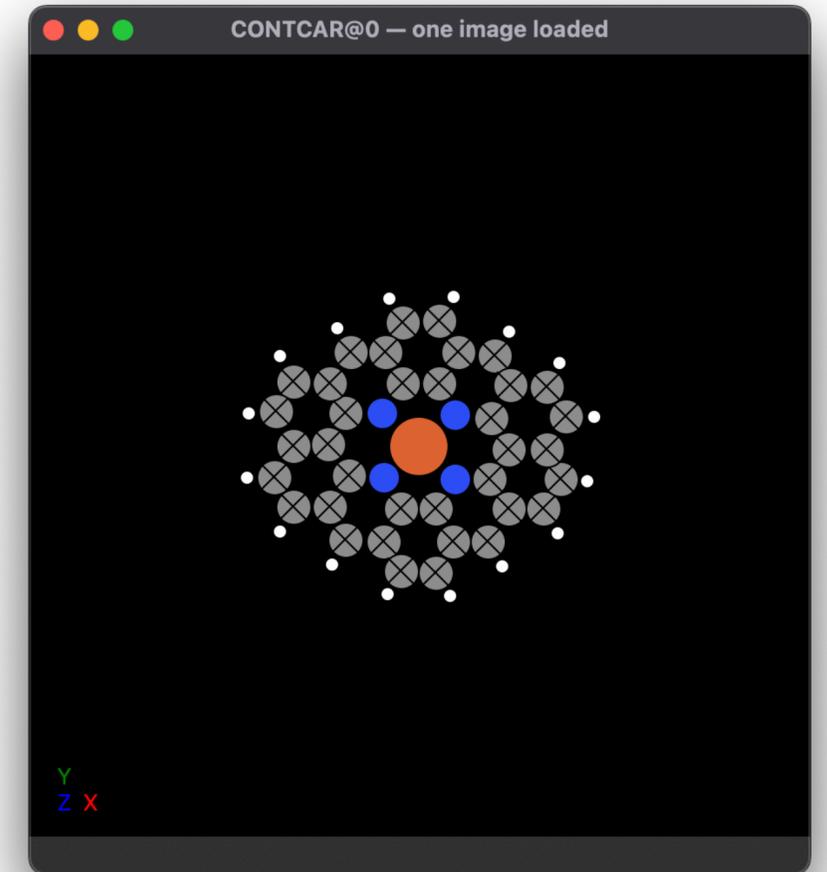
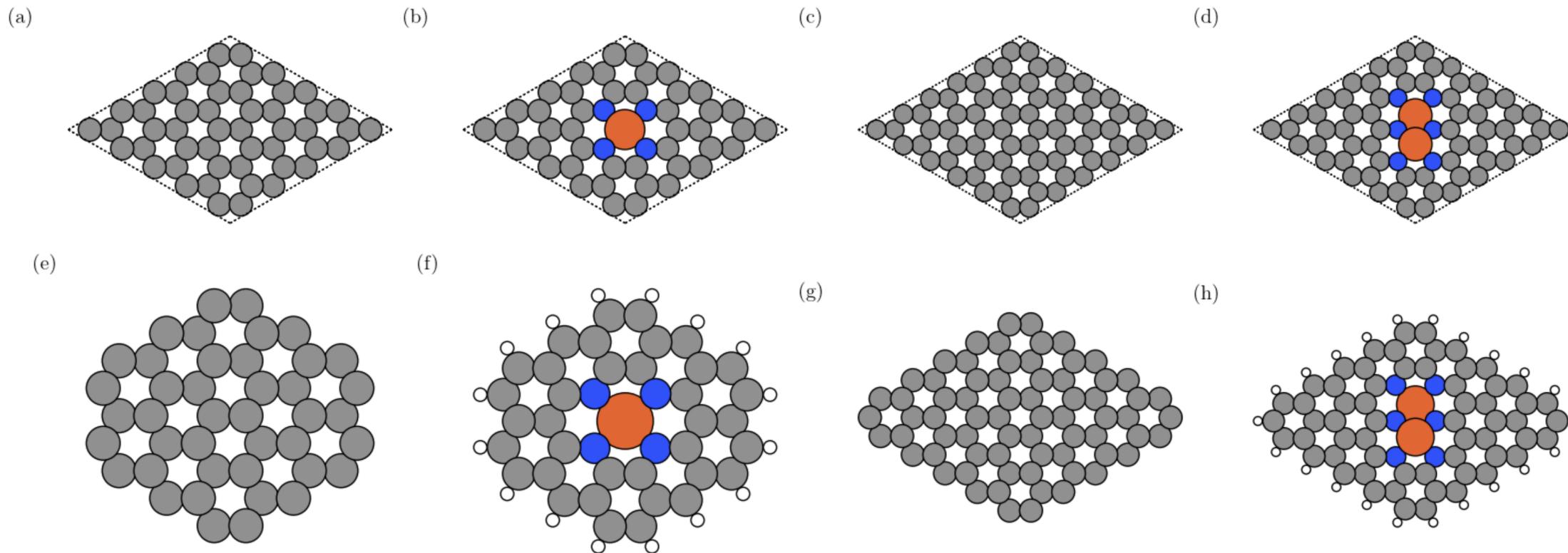


现有的文献考虑曲率的形式比较简单，主要是两类模型，一类是不同半径的碳纳米管，另一类是不同弯曲程度的石墨烯片。这两类模型的曲率都是单一的，只有1个方向。

1. 弯曲的方向?
2. 2个方向的曲率叠加?
3. 周边环境的影响?
4. ...

如何稍微**复杂化**一下这个曲率模型?

Pyridinic 型单原子催化剂和双原子催化剂



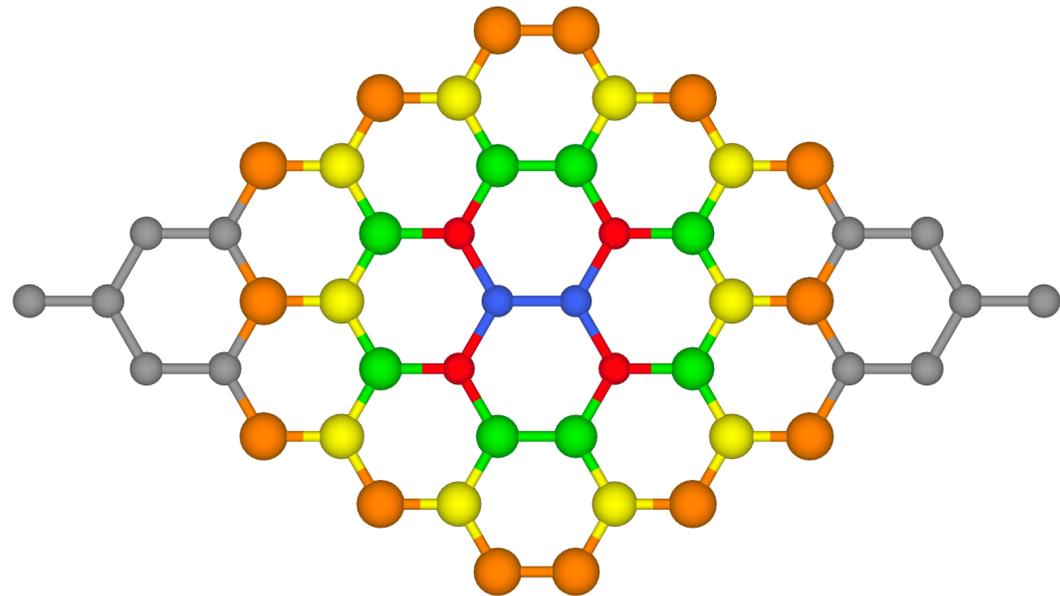
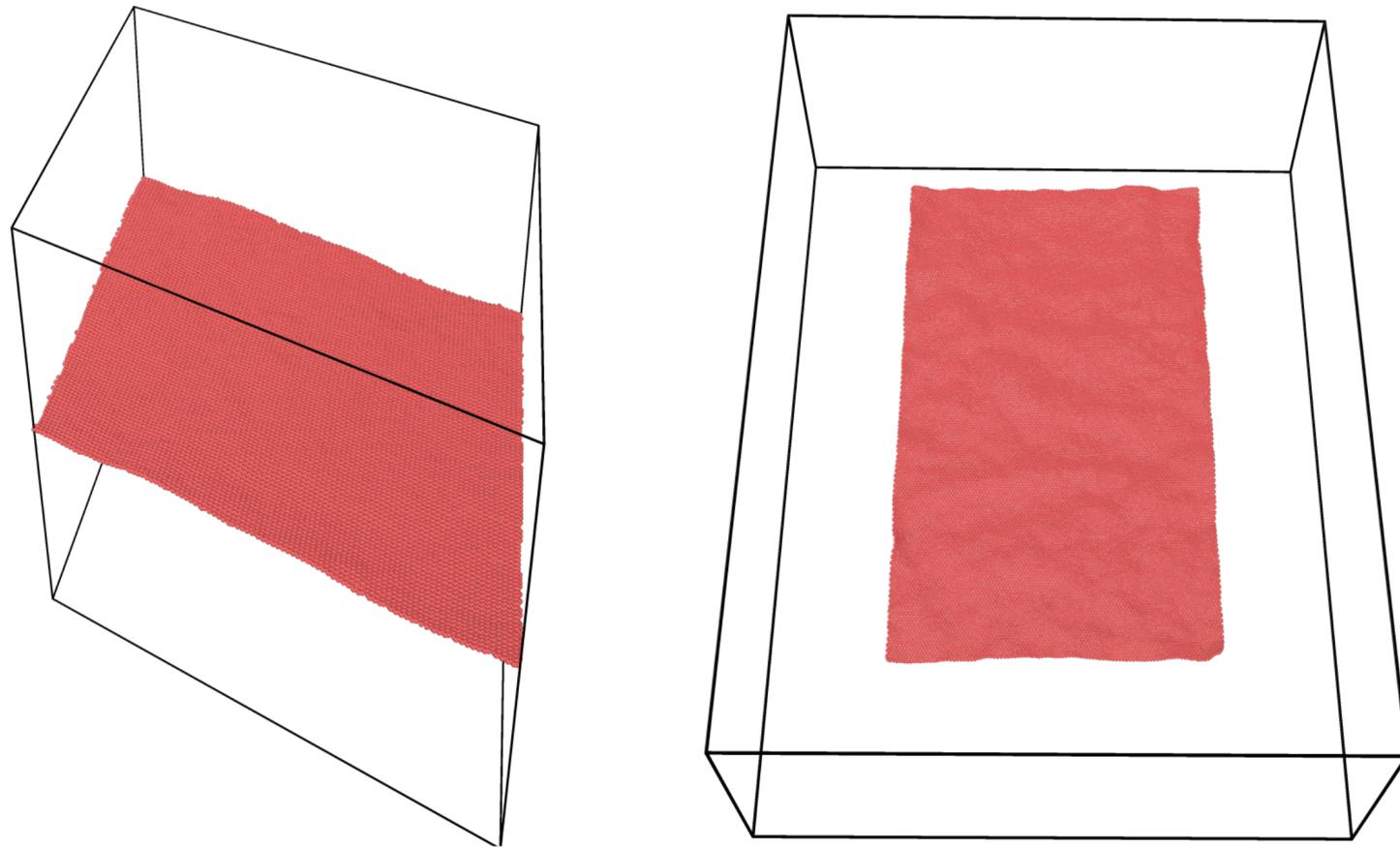
图(a)为 5×5 的石墨烯晶胞；图(b)为 Pyridinic 型单原子催化剂；图(c)为 6×6 的石墨烯晶胞；图(d)为双原子催化剂；

图(e)为由14个六元环构成的石墨烯片；图(f)为我准备考虑的SAC曲率模型；图(g)为由30个六元环构成的石墨烯片；图(h)为我准备考虑的DAC曲率模型。

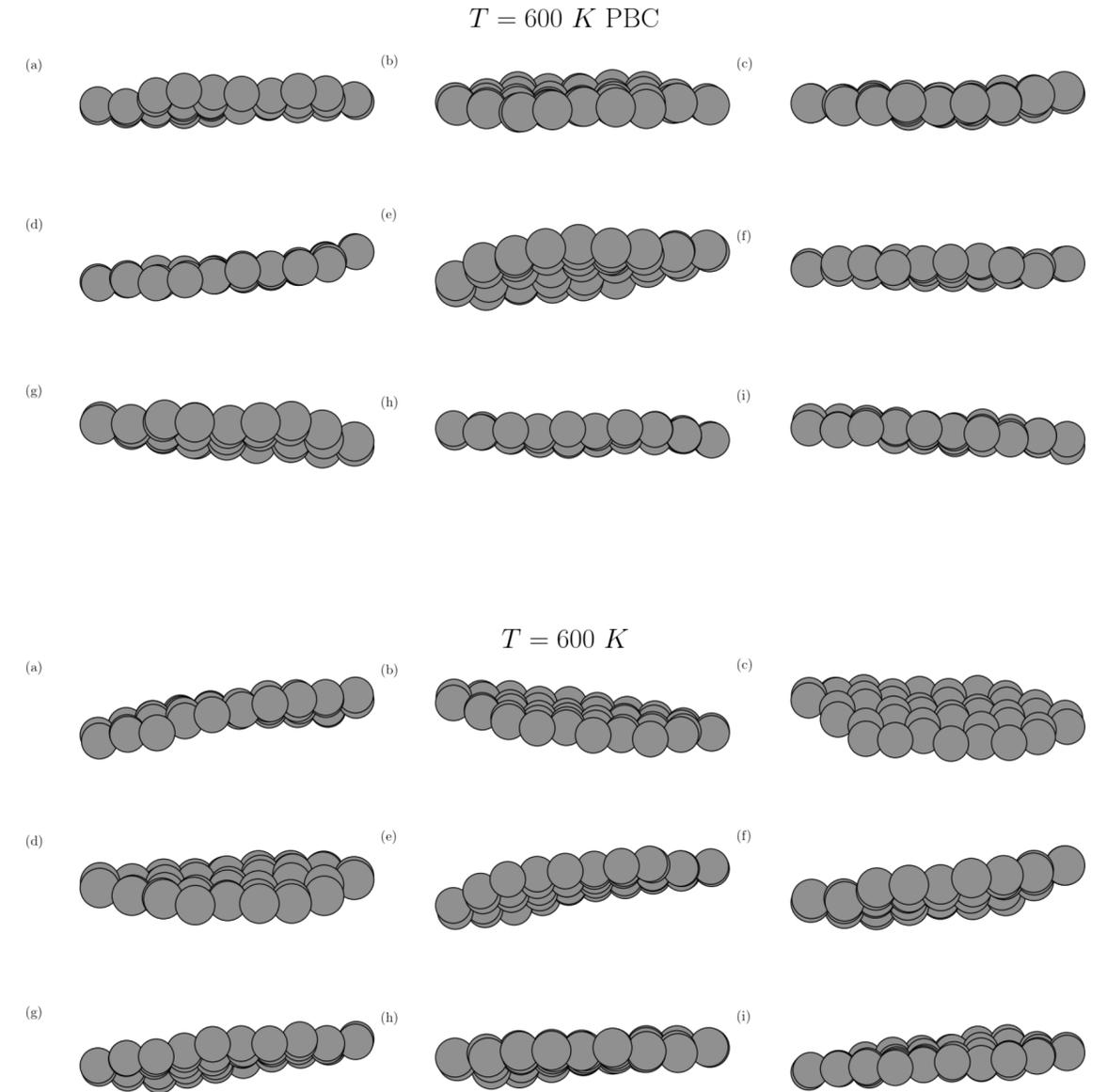
其中灰色是碳原子，蓝色是氮原子，棕色是过渡金属原子。

打叉表示原子被固定住了。
固定C进行结构优化。

分子动力学采样

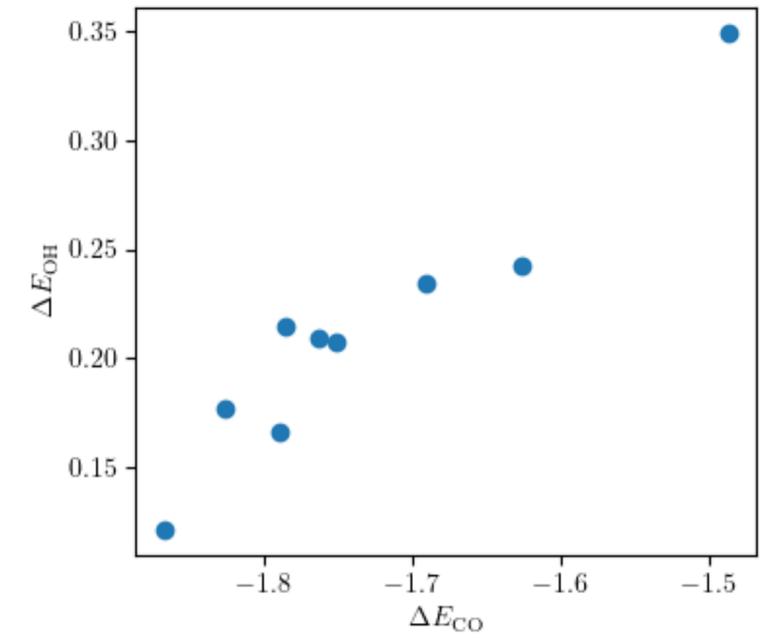
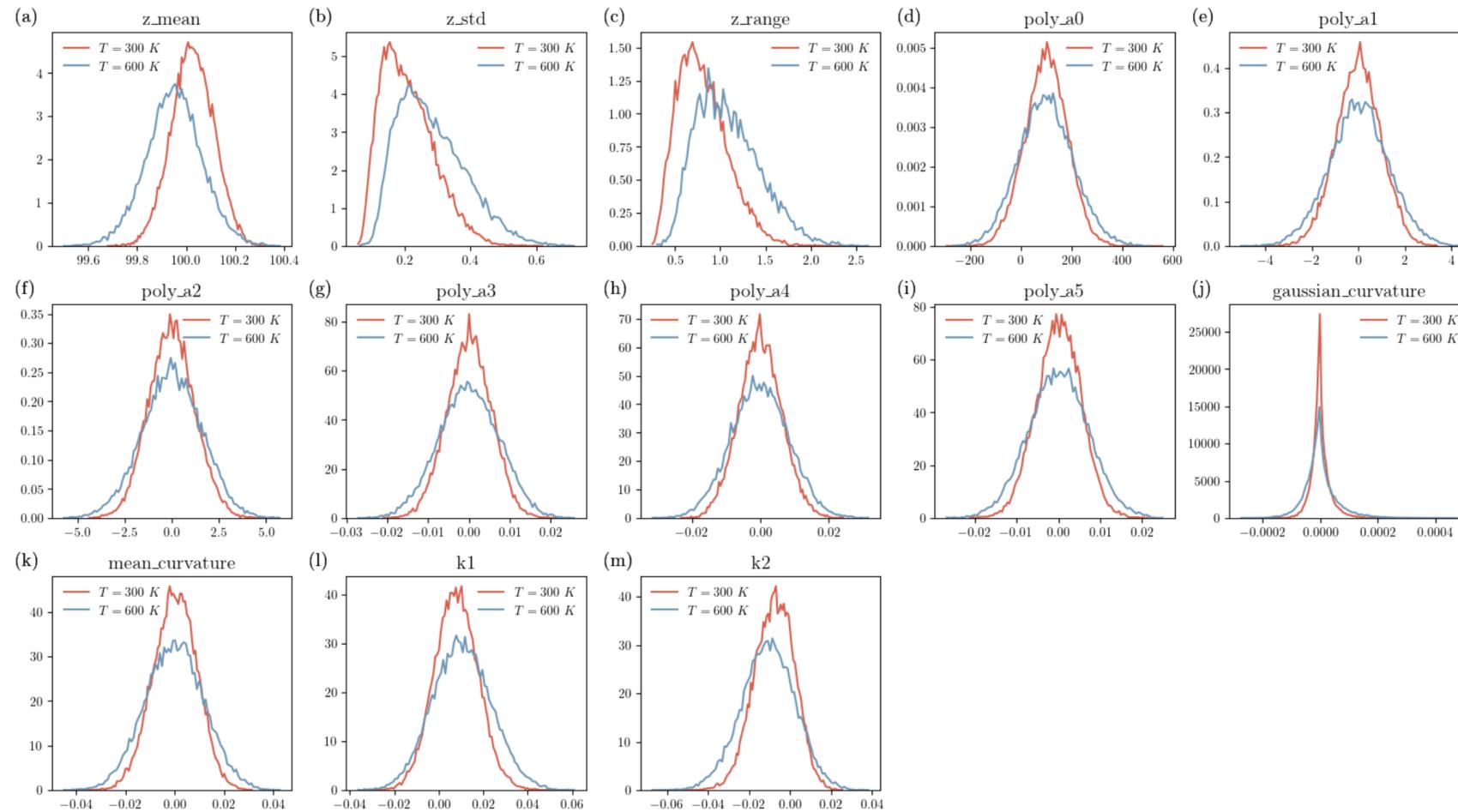


裁剪代码：遍历任意2个相邻的碳原子，一层一层往外寻找一定 cutoff 内的原子，直到满足需要的原子条件，再删掉多余的原子。



分子动力学跑出来的石墨烯小片都比较平。

分子动力学采样



$$\Delta E_{\text{CO}_{\max}} - \Delta E_{\text{CO}_{\min}} = 0.38 \text{ eV}$$

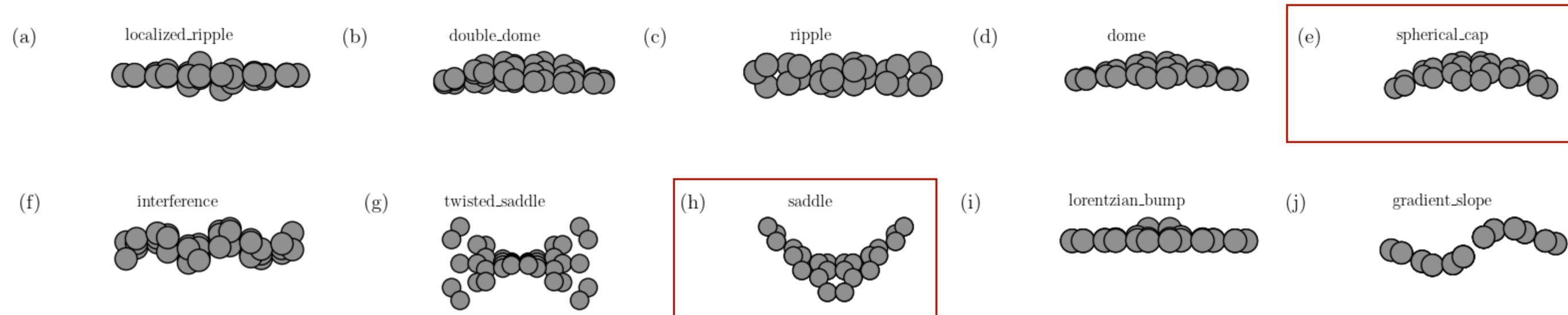
$$\Delta E_{\text{CO}_{\max}} - \Delta E_{\text{OH}_{\min}} = 0.23 \text{ eV}$$

通过多项式拟合和微分几何计算提取多种曲率相关特征。上图是导出的各个特征的分布，大部分特征都是**正态分布**。

随机抽取9个结构计算了 ΔE_{CO} 和 ΔE_{OH} ，虽然平，但是对吸附能还是有一定的调控作用

分子动力学采样的结构**有大量的重复**，不同曲率的分布范围较小

逆向设计——生成曲面，将石墨烯投影



平面石墨烯（二维六方晶格）在单一方向弯曲会形成碳纳米管（圆柱面）。若在另一个垂直方向也施加弯曲，其几何结构将遵循双轴曲率叠加原理。数学上可通过参数化曲面方程描述：

1. 双轴正曲率（球面或椭球面）

$$z(x, y) = \sqrt{R^2 - x^2 - y^2} \quad (\text{球面})$$

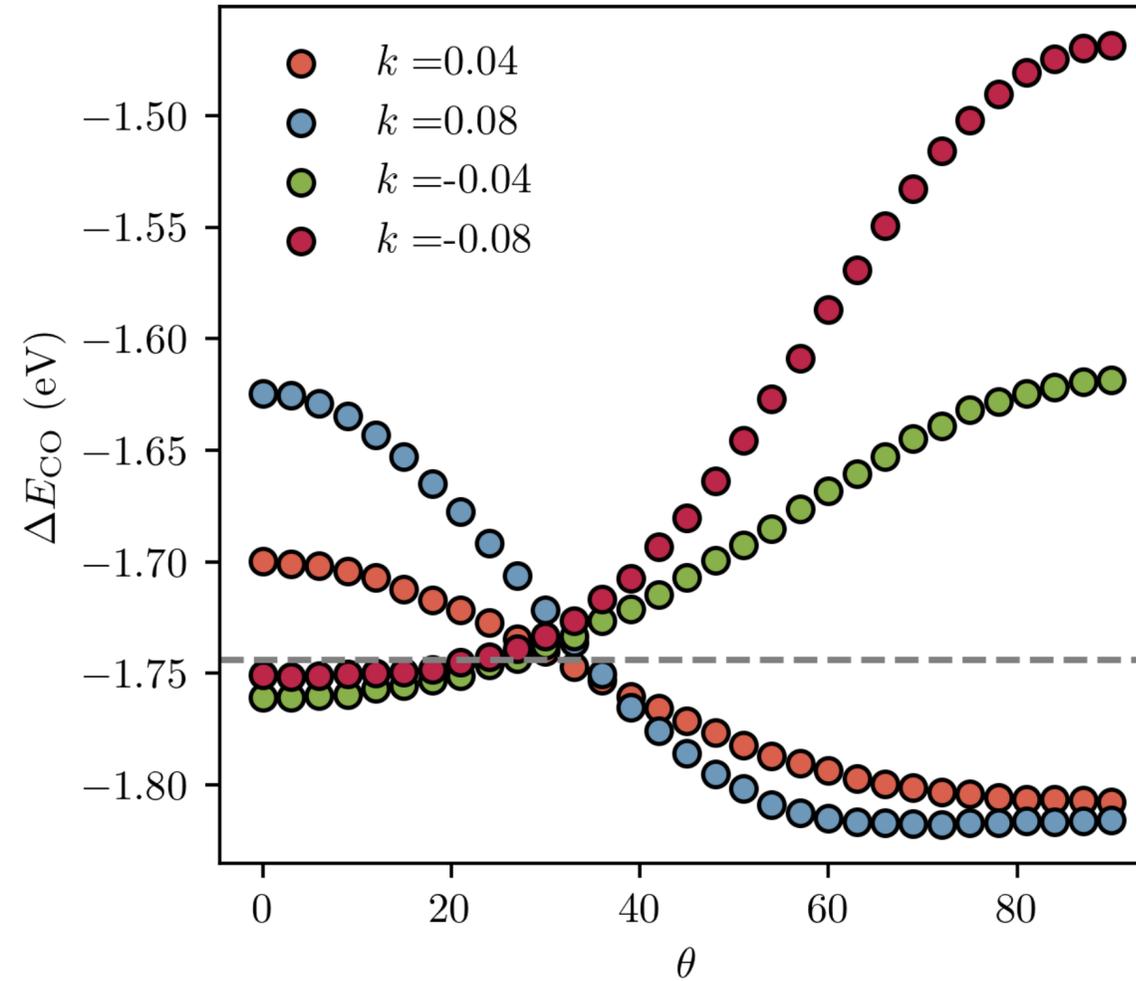
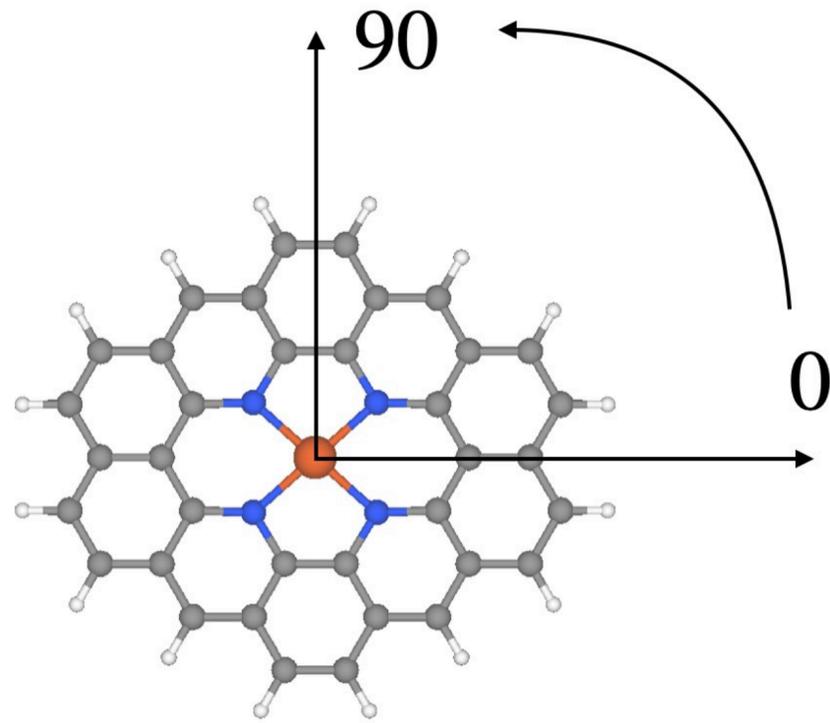
石墨烯形成完美球面需要引入拓扑缺陷（如12个五元环，类似富勒烯），否则会因晶格应力过大而破裂。

2. 双轴负曲率（双曲鞍形面）

$$z(x, y) = k(x^2 - y^2) \quad (\text{双曲抛物面})$$

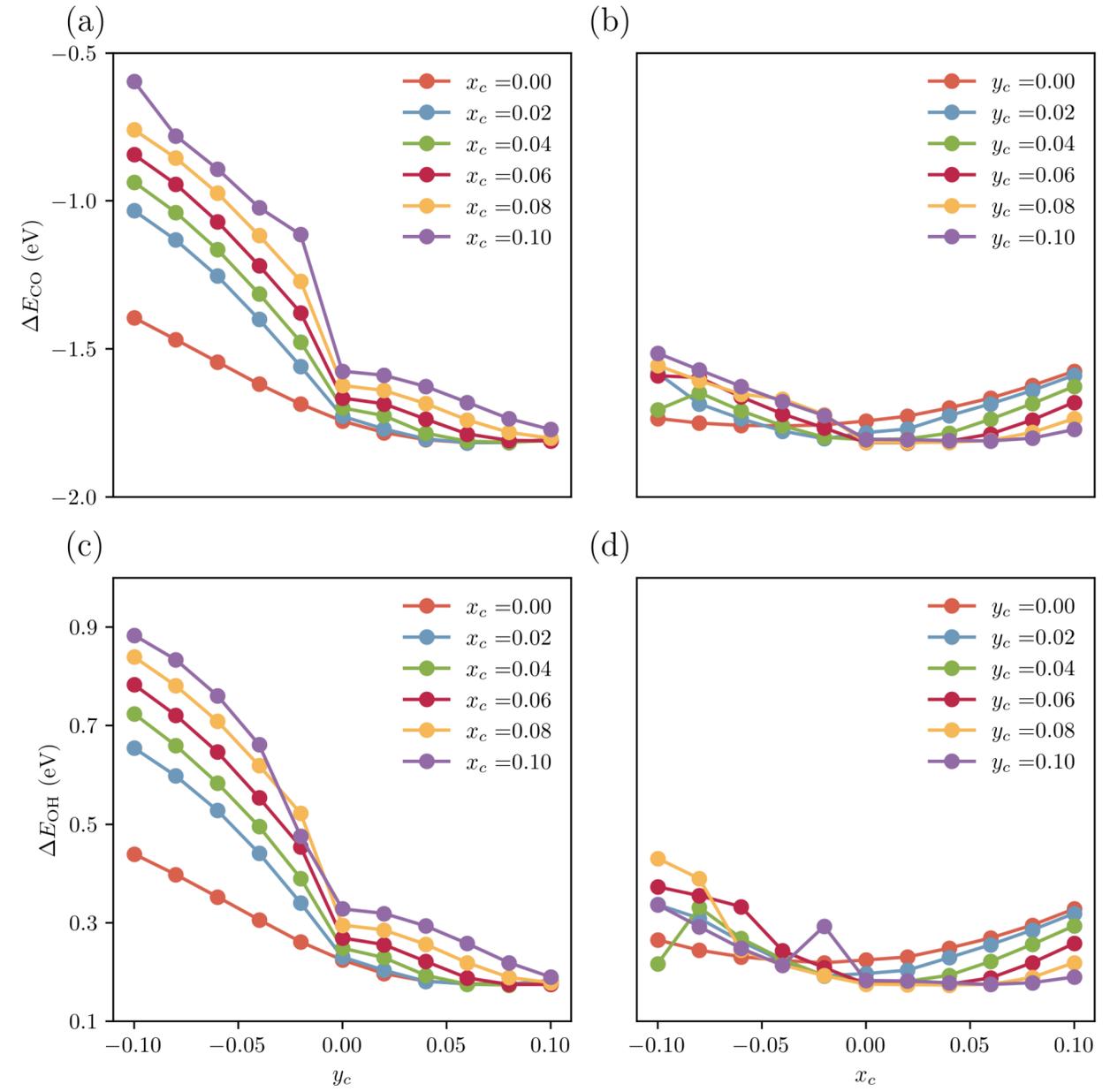
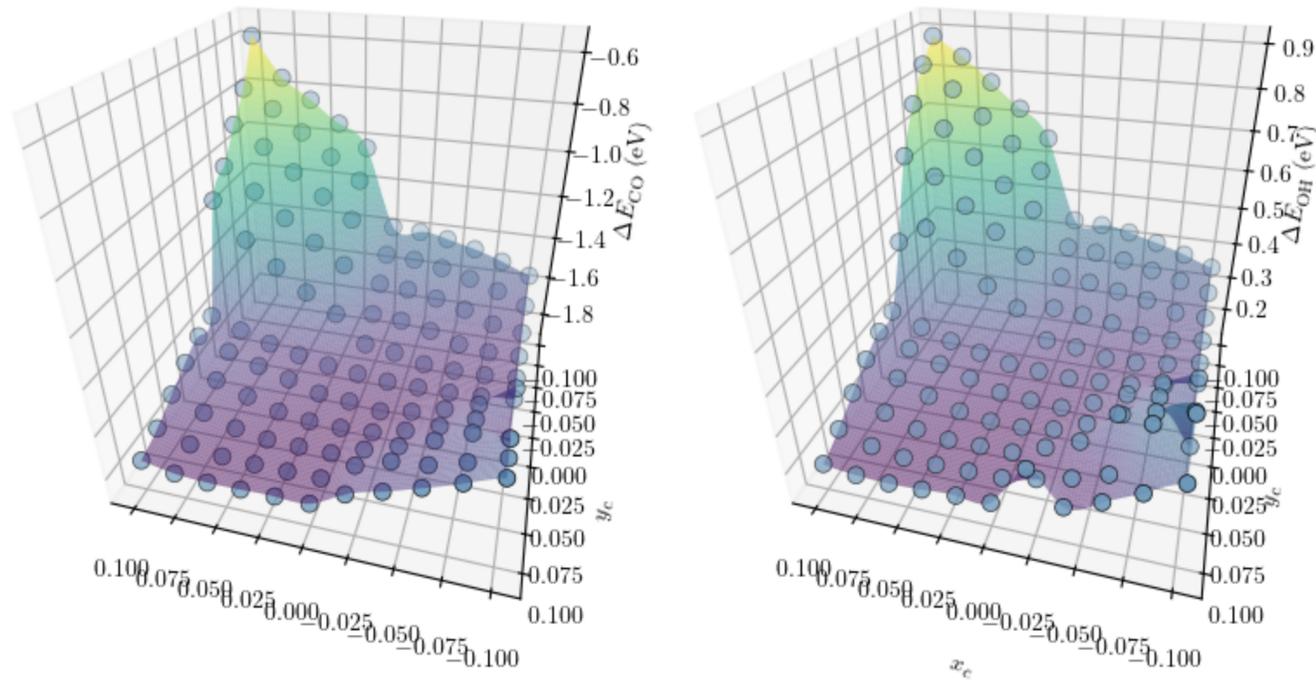
无需拓扑缺陷即可稳定存在，但需基底应力或外部约束维持形状（如吸附在纳米柱阵列上）。

单轴弯曲方向对吸附能的影响



对于弯曲方向，吸附能表现出S型曲线的关系

双轴弯曲方向对吸附能的影响



这里是不同的曲率对应的 ΔE_{CO} 和 ΔE_{OH} 可以看到整体的变化是比较平滑的，其中鞍面(+ x , - y)存在一个突变

VASP LOCPROJ

☰ LOCPROJ

Page [Discussion](#)

[Read](#) [View source](#) [View history](#)

LOCPROJ = **<sites>** : **<functions-Ylm-specs>** : **<functions-radial-specs>**

Default: **LOCPROJ** = None

Description: The **LOCPROJ** tag specifies local functions on which the orbitals are projected. These projections are written to the [PROJCAR](#) file, [LOCPROJ](#) file, and [vasprun.xml](#) file.

Disambiguation May also refer to [LOCPROJ](#) file.

When the **LOCPROJ** tag is set, VASP performs the projection of the Kohn-Sham orbitals $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ onto a localized orbitals basis $|\beta_{lm}^\alpha\rangle$ which can be written as

$$P_{lm\mathbf{k}}^\alpha \equiv \langle \beta_{lm}^\alpha | S | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle = \underbrace{\langle \beta_{lm}^\alpha | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}_{P_{lm\mathbf{k}}^{\text{SOFT},\alpha}} + \underbrace{\sum_{ij} \langle \beta_{lm}^\alpha | \tilde{p}_i \rangle Q_{ij} \langle \tilde{p}_j | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}_{P_{lm\mathbf{k}}^{\text{AUG},\alpha}}.$$

Here, the two terms on the right-hand side are called soft and augmentation part, respectively. S is the overlap matrix,

$$S = 1 + \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle Q_{ij} \langle \tilde{p}_j|.$$

The radial and the angular part of $\beta_{lm}^\alpha(\mathbf{r})$ are described by the **LOCPROJ** tag, which comprises three parts separated by colons that are denoted as **<sites>**, **<functions-Ylm-specs>**, and **<functions-radial-specs>**. For instance, to perform the projection onto a hydrogen-like $1s$ function on the first ionic position specified in the [POSCAR](#) file, the tag reads

```
LOCPROJ = 1 : s : Hy
```

