

**Адсорбция молекул газов и органических гетероциклов на планарные наноструктуры.**

**Петрушенко И.К., к.х.н., доцент ИрННТУ. E-mail: [igor.phd@yandex.ru](mailto:igor.phd@yandex.ru),  
[igor.petrushenko@istu.edu](mailto:igor.petrushenko@istu.edu)**

**Ржечицкий А.Э., вед. Инженер ИрННТУ. E-mail: [alien308g@gmail.com](mailto:alien308g@gmail.com)**

## **1. Постановка задачи**

Последние два десятилетия были периодом интенсивных исследований одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и графена как теоретическими, так и экспериментальными методами. Их уникальные структурные, механические, электрические, физические и химические свойства были детально изучены. Однако гораздо менее интенсивно изучались свойства этих нанообъектов с точки зрения их применения в качестве систем для хранения водорода.

Руководствуясь этим соображением, мы изучили физическую адсорбцию различных молекул на данных нанообъектах в газовой фазе методами, основанными на теории функционала плотности (DFT), которая была успешно применена для прогнозирования многих свойств графена с меньшими вычислительными затратами, чем большинство традиционных неэмпирических методов.

## **2. Детали вычислений.**

Программа Orca 3.0.3 (4.0.1) была использована для выполнения DFT-D3 вычислений исследуемых систем. Расчеты проводились с помощью функционала PBE с дисперсионными поправками Grimme (D3) в базисе SVP. Для всех вычислений использовались критерии сходимости, выставяемые “по умолчанию” для Orca 3.0.3. Оптимизированные структуры были проверены как минимумов путем выполнения расчета колебательных спектров. В качестве модели графеноподобной гибридной структуры углерод-нитрид бора GBNCH (C<sub>12</sub>B<sub>7</sub>N<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) мы использовали модель на основе коронена (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>), в которой мы заменяем половину атомов углерода бора и азота (рис.1). Энергия адсорбции (E<sub>a</sub>) исследованных молекул, адсорбированных на GBNCH была рассчитана как:

$$E_a = E(\text{molecule/GBNCH}) - E(\text{molecule}) - E(\text{GBNCH}),$$

где  $E$  (молекула/GBNCH),  $E$  (молекула) и  $E$  (GBNCH) обозначают полные энергии релаксированного комплекса молекулы / GBNCH, одной молекулы молекула, и GBNCH, соответственно. Отрицательные значения  $E_a$  соответствуют экзотермическому процессу. Для всех  $E_a$  мы сделали коррекцию ошибки суперпозиции базисного набора BSSE. Равновесное расстояние ( $R$ ) является длиной нормали между центром кольца молекулы и плоскостью GBNCH. Программа GaussSum была используемых для получения графиков плотности состояний (DOS). Анализ заселенностей (NPA) был выполнен с помощью программы JANPA.

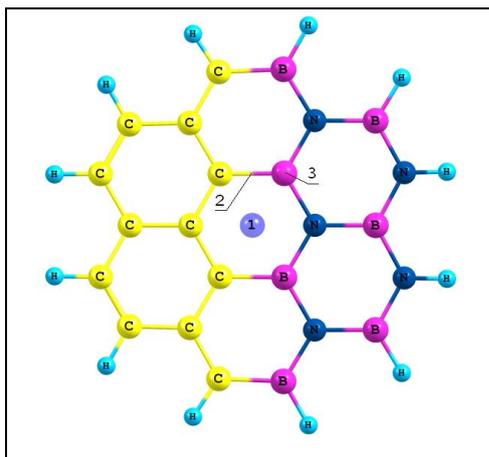


Рис.1. Модель  $C_{12}B_7N_5H_{12}$  используемая здесь как GBNCH.

Начальные положения адсорбируемой молекулы обозначены как: 1 ('hollow'), 2 ('bond'), 3 ('top').

### 3. Полученные результаты

Была исследована адсорбция пяти гетероциклов: пиридина ( $C_5H_5N$ ), пиазина (*para*- $C_4H_4N_2$ ), пиримидина (*meta*- $C_4H_4N_2$ ), пиридазина (*ortho*- $C_4H_4N_2$ ) и триазина ( $C_3H_3N_3$ ), а также бензола для целей сравнения. Рассчитанные параметры для исследуемых молекул приведены в Табл.1.

Табл. 1. Энергии адсорбции ( $E_a$ ), равновесные расстояния ( $R$ ), дипольные моменты ( $\mu$ ), перенос заряда ( $\Delta c$ ) и HOMO-LUMO зазоры ( $E_g$ )

Система	$E_a$ , эВ	$R$ , Å	$\mu$ , Debye	$\Delta c^1$ , e	$E_g$ , эВ
GBNCH	-	-	$2.25^2$	-	2.26
бензол	-0.31	3.34	0	0.018	$2.24 (<1\%)^3$
пиазин	-0.32	3.29	0	0.012	$2.21 (\sim 2\%)$

пиридазин	-0.39	3.17	3.95	0.106	1.94 (~14%)
пиридин	-0.33	3.28	2.09	0.023	2.24 (<1%)
пиримидин	-0.32	3.31	2.19	0.012	2.23 (~1%)
триазин	-0.30	3.25	0.008	0.005	2.21 (~2%)

<sup>1</sup>Положительные значения  $\Delta\epsilon$  показывают перенос электрона к GBNCH. <sup>2</sup> $\mu$  значения показаны для индивидуальных молекул. <sup>3</sup>Относительные изменения в значениях  $E_a$  даны в скобках.

Для получения более подробной информации о взаимосвязи структуры к  $E_a$ , мы рассмотрели общую энергию взаимодействия  $\phi(z)$  молекулы, находящейся на расстоянии  $z$  от поверхности. Она может быть представлена следующим образом:

$$\phi(z) = \phi_D + \phi_R + \phi_P + \phi_{F\mu} + \phi_{FQ}, \quad (1)$$

где  $\phi_D$  и  $\phi_R$  представляют притягивающую и отталкивающую энергии, соответственно;  $\phi_P$ ,  $\phi_{F\mu}$ , и  $\phi_{FQ}$  являются энергиями поляризации, энергией поле-диполь, и энергией взаимодействия градиент поля-квадруполь соответственно. Два первых члена в правой части выражения (1) представляют собой энергии неспецифических взаимодействий, присущих всем исследуемым молекулам. Член  $\phi_P$  зависит от природы адсорбата и адсорбента. Он присущ также всем исследуемым молекулам, т.к. полярные связи C-B и C-N, способствуют наведению дипольного момента на адсорбируемую молекулу. Что касается 4-го члена,  $\phi_{F\mu}$ , то он присущ молекулам со значительными дипольными моментами и обуславливает увеличенное значение  $E_a$  для пиридазина.

Резюмируя, в работе были выполнены DFT-D3 расчеты для изучения физической адсорбции ряда из пяти N-содержащих гетероциклов и для сравнения - молекулы бензола на GBNCH. На полуколичественном уровне, разность  $E_a$  для всех исследованных молекул может быть объяснена величиной их  $\mu$ . Их большие значения соответствуют большему  $E_a$ , которые варьируются от - 0,30 до -0,39 эВ. Молекула пиридазина, которая может быть характеризуется наибольшим значением  $\mu$  среди исследованных молекул, демонстрирует максимальную  $E_a$ . Для неполярных молекул имеет место только одно неспецифическое взаимодействие (постоянный диполь – индуцированный диполь), что приводит к меньшему  $E_a$ . Для полярных молекул возникает дополнительный член, соответствующий взаимодействиям поле-диполь. В большинстве исследованных случаев адсорбированные молекулы занимают положение, при котором их кольца находятся выше локальных максимумов электронной плотности GBNCH. Эти конфигурации приводят к стабилизации комплексов и, таким образом, усиливают  $E_a$ . Физическая адсорбция всех молекул на GBNCH, за исключением пиридазина, приводит к небольшим изменениям в его электронной

структуре, представляя простой способ добавления произвольной функциональности в GBNCH, сохраняя его электронные свойства без изменений.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы:

Использование вычислительного кластера НГУ позволило значительно ускорить получение результатов. Несмотря на то, что нам удалось распараллелить программу Orca лишь на 12 процессоров, это дало большой прирост скорости вычислений. Мы выражаем благодарность нашим коллегам за предоставленное компьютерное время. В статьях в разделе «Благодарности» мы выражаем нашу признательность.

Результаты работы опубликованы в следующем журнале (со ссылкой на суперкомпьютер НГУ):

1. IK Petrushenko, KB Petrushenko, Physical adsorption of N-containing heterocycles on graphene-like boron nitride-carbon heterostructures: A DFT study, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1117 (2017) 162–168.