УДК 547.022 : 544.188

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-12-259-35-39

*В. А. Бабкин¹, Д. С. Андреев¹, Е. С. Титова^{2,3}, С. В. Чепурнов¹,
Р. О. Болдырев¹, В. С. Белоусова⁴, А. И. Рахимов², Н. Г. Лебедев⁵*

**ОБ ЭЛЕКТРОННОМ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ОКСИДА ГРАФЕНА
В РАМКАХ МОДЕЛЕЙ ГОФФМАНА И РЕССА**

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета

² Волгоградский государственный технический университет

³ Волгоградский государственный медицинский университет Минздрава России

⁴ Первый Московский государственный медицинский университет
им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет)

⁵ Волгоградский государственный университет

E-mail: titova051@rambler.ru

Квантово-химическим методом MNDO впервые выполнен расчет геометрического и электронного строения оксида графена в рамках моделей Гоффмана и Ресса. Получены оптимизированные структуры этого соединения. Теоретически оценена кислотная сила ($pK_a = 28$ и $pK_a = 14$) соответственно в модели Гоффмана и Ресса.

Ключевые слова: оксид графена, квантово-химический расчет, метод MNDO, модели Гоффмана и Ресса, кислотная сила, универсальный показатель кислотности.

Введение

Интерес к изучению различных свойств оксида графена объясняется тем, что он является весьма перспективным материалов для расчета многих отраслей наук и техники (космос-солнечные батареи, источники энергии, медицина, сенсоры, информационные технологии, элементная база нового поколения и т. д.) [1, 2]. Оксид графена представляет собой случайным образом распределенные по поверхности подложки графена атомы углерода в sp^2 -гибридизации, окруженные областями с функциональными кислородсодержащими группами (эпоксидные, гидроксильные, карбонильные и др. [1, 2].

До настоящего времени детальная структура на электронном уровне не понятна из-за нерегулярной упаковки слоев [2, 3], в связи с чем было предложено шесть различных моделей оксида графена [3, 4]. Поэтому представляет несомненный как практический, так и научный интерес квантово-химический расчет вышеперечисленных моделей. Очевидно, что полученные из таких расчетов данные на электронном уровне будут способствовать более глубокому пониманию геометрического и электронного их строения, что в свою очередь, позволит найти новые возможно уникальные свойства изучаемых оксидов графена. Данная работа посвящена изучению геометрического и электронного строения оксида графена в рамках моделей Гоффмана и Ресса.

Методическая часть

Для расчета молекул оксида графена в рамках моделей Гоффмана и Ресса был выбран квантово-химический метод MNDO, который неоднократно использовался для расчета различных графенов, например [10, 12]. Достоинство и недостатки этого метода достаточно подробно описаны в известных монографиях [5, 6]. Расчет выполнялся в рамках молекулярной модели в газовой фазе с использованием программ [7-9].

Результаты расчетов

Геометрическое и электронное строение модели оксида графена в рамках модели Гоффмана после оптимизации его структуры показано на рис. 1.

Оптимизированные длины связей между атомами углерода в кольце находятся в диапазоне 1.33–1.57 (в ангстремах), C-H -1.08-1.09, C-O-1.36-1.47.

Заряды на атомах: C(1) -(-0.019), C(2) -(+0.044), C(3) -(-0.028), C(4) -(+0.004), C(5) -(+0.032), C(6) -(-0.016), C(7) -(+0.078), C(8) -(+0.096), C(9) -(-0.006), C(10) -(+0.005), C(11) -(+0.098), C(12) -(+0.016), C(13) -(-0.056), C(14) -(-0.016), C(15) -(-0.033), C(16) -(+0.086), C(17) -(+0.049), C(18) -(-0.028), C(19) -(+0.014), C(20) -(+0.106), C(21) -(-0.068), C(22) -(+0.036), C(23) -(+0.086), C(24) -(+0.09), C(25) -(+0.073), C(26) -(+0.066), C(27) -(+0.063), C(28) -(-0.042), C(29) -(+0.118), C(30) -(+0.01), C(31) -(+0.071), C(32) -

(-0.026), C(33) -(-0.048), C(34) -(+0.004), C(35) -(-0.033), C(36) -(-0.029), C(37) -(-0.013), C(38) -(-0.056), C(39) -(+0.09), C(40) -(+0.073), C(41) -(-0.007), C(42) -(-0.03), C(43) -(-0.011), C(44) -(-0.008), C(45) -(+0.161), C(46) -(-0.052), C(47) -(+0.006), C(48) -(+0.037), C(49) -(-0.003), C(50) -(-0.029), O(51) -(-0.08), O(52) -(-0.204), O(53) -(-0.183), O(54) -(-0.197), O(55) -(-0.177), O(56) -(-0.144), O(57) -(-0.164), O(58) -(-0.178), O(59) -(-0.182), O(60) -(-0.234), O(61) -(-0.191), H(62) -(+0.078), H(63) -(+0.072), H(64) -(+0.085), **H(65)** -(+0.097), H(66) -(+0.081), H(67) -(+0.076), H(68) -(+0.096), H(69) -(+0.079), H(70) -(+0.09), H(71) -(+0.069), H(72) -(+0.083), H(73) -(+0.074).

Рис. 1. Геометрическое и электронное строение молекулы оксид графена в рамках модели Гоффмана

Геометрическое и электронное строение модели оксида графена в рамках модели Ресса

после оптимизации его структуры показано на рис. 2.

Рис. 2. Геометрическое и электронное строение молекулы оксид графена в рамках модели Ресса

Оптимизированные длины связей между атомами углерода в кольце находится в диапазоне 1.35–1.61 (в ангстремах), C–H –1.09–1.13, C–O–1.41–1.46, H–O–0.95.

Заряды на атомах: C(1)–(–0.093), C(2)–(–0.033), C(3)–(–0.076), C(4)–(+0.026), C(5)–(+0.214), C(6)–(–0.022), C(7)–(–0.118), C(8)–(+0.122), C(9)–(–0.108), C(10)–(+0.146), C(11)–(+0.179), C(12)–(+0.018), C(13)–(–0.061), C(14)–(+0.179), C(15)–(+0.066), C(16)–(–0.052), C(17)–(+0.116), C(18)–(–0.088), C(19)–(–0.132), C(20)–(–0.042), C(21)–(+0.034), C(22)–(+0.102), C(23)–(+0.027), C(24)–(+0.064), C(25)–(–0.057), C(26)–(–0.081), C(27)–(+0.158), C(28)–(+0.015), C(29)–(–0.094), C(30)–(+0.132), C(31)–(+0.058), C(32)–(–0.009), C(33)–(–0.052), C(34)–(+0.064), C(35)–(–0.126), C(36)–(+0.181), C(37)–(+0.072), C(38)–(+0.01), C(39)–(+0.075), C(40)–(–0.034), C(41)–(+0.08), C(42)–(+0.017), C(43)–(+0.035), C(44)–(+0.001), C(45)–(+0.059), C(46)–(–0.095), C(47)–(+0.122), C(48)–(–0.031), O(49)–(–0.29), O(50)–(–0.273), O(51)–(–0.281), O(52)–(–0.282), O(53)–(–0.273), O(54)–(–0.301), H(55)–(+0.192), O(56)–(–

0.31), H(57)–(+0.187), O(58)–(–0.319), H(59)–(+0.183), O(60)–(–0.319), **H(61)–(+0.192)**, O(62)–(–0.318), H(63)–(+0.189), O(64)–(–0.32), H(65)–(+0.188), H(66)–(+0.068), H(67)–(+0.017), H(68)–(+0.014), H(69)–(+0.038), H(70)–(+0.069), H(71)–(+0.035), H(72)–(+0.052), H(73)–(+0.024), H(74)–(+0.034), H(75)–(+0.031), H(76)–(+0.056), H(77)–(+0.069), H(78)–(+0.026), H(79)–(+0.014), H(80)–(+0.022), H(81)–(+0.038), H(82)–(+0.015), H(83)–(+0.018), H(84)–(+0.036), H(85)–(+0.032), H(86)–(+0.035), H(87)–(+0.028), H(88)–(+0.017), H(89)–(+0.045), H(90)–(+0.029), H(91)–(+0.054), H(92)–(+0.019), H(93)–(+0.032), H(94)–(+0.011), H(95)–(+0.029), H(96)–(+0.024), H(97)–(+0.015), H(98)–(+0.015), H(99)–(+0.061), H(100)–(+0.035), H(101)–(+0.038).

Используя формулу, полученную для MNDO – $pK_a = 42.11 - 147.18 q_{\max}^{H^+}$ [13], находим значение $pK_a = 14$ (1 модель) и $pK_a = 28$ (2 модель). Где pK_a – универсальный показатель кислотности, $q_{\max}^{H^+}$ – максимальный заряд на атоме водорода в модели оксида графена.

Квантово-химические параметры (E_0 , E_{el} , E_x , q_{max}^{H+}) и (pKa) исследуемого оксида графена

Оксид графена	E_0 кДж/моль	E_{el} кДж/моль	E_x , эВ	q_{max}^{H+}	pKa
Модель Гоффмана	-971438	-1130756	6.6	+0.097	28
Модель Ресса	-990003	-12884710	8.6	+0.192	14

(E_0 – общая энергия молекулярной системы оксида графена, E_{el} – общая электронная энергия система оксида графена, E_x – ширина запрещенной зоны – минимальная энергия необходимая для перехода электрона из валентной области в область проводимости).

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул оксида графена в рамках моделей Гоффмана и Ресса методом MNDO. Теоретически оценена их кислотная сила (pKa=28 и pKa=14 соответственно). Установлено, что исследуемые молекулы оксида графенов относятся к классу очень слабых брэнстедовских кислот.

В конечном счете, необходимо отметить, что рассчитанные значения E_x для модели Гоффмана 6.6 эВ и для модели Ресса 8.6 эВ в соответствии с зонной теорией [12] свидетельствует о том, что изучаемые оксиды графена относятся к классу диэлектриков в связи с тем, что $E_x > 2$ эВ (табл.1).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бабаев, А. А. Оптические и электрические свойства оксида графена / А. А. Бабаев [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т.125, вып. № 6. – С. 820–824.
2. Virendra Singh. Graphene Based Materials: Past, Present and Future/Virendra Singh [and others]// Progress in Material Science. – V. 56. – 2011. – P.1178-1271.
3. Оксид графита – Wikipedia [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_графита
4. Klinowski, He H., Forstenb, M., Lurf A. A New structural model for graphite oxide. / He H. Klinowski, M. Forstenb, A. Lurf //Chemal physics Letters. –1988. –V.287, № 1-2, p. 53-56.
5. Babkin, V. A. Geometric and electronic structure of the models of dekaecene and eicocene within the framework of molecular graphene model/ V.A Babkin [and others]// Oxidation communications. – V. 37. –4. – 2014. – P. 899-909.
6. Babkin, V. A. Quantum-chemical calculation of nonlinear graphene models by the MNDO method. / V.A Babkin [and others] // Oxidation communications. – V. 43. – № 1. – 2020. –P. 14-23.
7. Ермаков, А. Г. Квантовая механика и квантовая химия / А. Г. Ермаков. – М.: Издательство «Юрайт». – 2016. – 555 с.
8. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М., 2010. – 496 с.
9. Granovsky, Alex A. // Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
10. Bode, B.M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS/. B.M. Bode and M.S. Gordon// J. Molec. Graphics. – 1998. – №16. – P. 133–138.
11. General Atomic and Molecular Electronic Structure System/ Schmidt M.W. [and others]// J.Comput.Chem. – 1993. – №14. – P. 1347-1363.
12. Ashkroort, N. Solid state physics. / N. Ashkroort, N. Mermin. – V.2. – М.: 1979. – 489 p.
13. Babkin, V.A. Theoretical estimation of acidic strength of fluorine hydrogen - boron fluoride complexes. / V.A Babkin [and others]// Intern. J. Polymeric. Mater. – 2000. – Vol. 47. – P. 513-518.

REFERENCES

*V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, E. S. Titova^{2,3}, S. V. Chepurnov¹,
R. O. Boldyrev¹, V. S. Belousova⁴, A. I. Rakhimov², N. G. Lebedev⁵*

**ON THE ELECTRONIC AND GEOMETRIC STRUCTURE OF GRAPHENE
OXIDE IN THE FRAMEWORK OF THE HOFFMAN AND RESS MODELS**

¹ Volgograd State Technical University, Sebraykov Branch

² Volgograd State Technical University

³ Volgograd State Medical University of the Ministry of Health of Russia

⁴ I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University)

⁵ Volgograd State University

Abstract. For the first time, the geometric and electronic structure of graphene oxide was calculated within the framework of the Hoffman and Ress models by the quantum-chemical method MNDO. Optimized structures of this compound are obtained. The acidic strength ($pK_a = 28$ and $pK_a = 14$) was theoretically estimated in the Hoffman and Ress model, respectively.

Keywords: quantum chemical calculation, graphene oxide, MNDO method, Hoffman and Ress models, acid strength, universal acidity index.