УДК 547.022: 544.188

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-22-26

*В. А. Бабкин¹, Д. С. Андреев¹, Е. С. Титова^{2,3}, С. В. Чепурнов¹, Р. О. Болдырев¹, В. С. Белоусова⁴
С. Ж. Хачатрян¹, В. Т. Фомичев⁵, А. П. Князев¹, А. И. Рахимов²*

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ ОКСИД ГРАФЕНА
В РАМКАХ МОДЕЛИ НАКАДЗИМА-МАЦУО И ЛЕРФА-КЛИНОВСКОГО**

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 Институт архитектуры и строительства
Волгоградского государственного технического университета

E-mail: titova051@rambler.ru

Используя классический полуэмпирический квантово-химический метод MNDO, впервые выполнен расчет молекул оксида графена в рамках моделей Накадзима-Мацуо и Лерфа-Клиновского. Теоретически оценена кислотная сила этих моделей и энергия Хартри. Установлено, что изучаемые оксиды графена относятся к диэлектрикам и к классу средних кислот Бренстеда ($pK_a = 9-14$).

Ключевые слова: оксид графена, квантово-химический метод, MNDO, модели Накадзима-Мацуо и Лерфа-Клиновского, кислотная сила, универсальный показатель кислотности, энергия Хартри.

Введение

Интерес к изучению различных свойств оксида графена объясняется тем, что он является весьма перспективным материалом для многих отраслей науки и техники (космос, источники энергии, медицина, сенсоры для определения влажности воздуха, эффективные мембраны для фильтрования воды и органических растворителей, информационные технологии, элементная база нового поколения и т. д.) [1, 2]. Под оксидом графена понимают частицы графена с присоединенными по краям или внутри углеродной сетки кислородсодержащими функциональными группами и/или молекулами (эпоксидные, гидроксильные, карбонильные и др.) [1, 2]. В связи с этим в настоящее время предложено шесть различных моделей оксида графена [3, 4]: 1. Модель Декани; 2. Модель Накадзима-Мацуо; 3. Модель Ресса; 4. Модель Шольца-Боема; 5. Модель Лерфа-Клиновского; 6. Модель Гоффмана.

До настоящего времени детальная структура этих соединений на электронном уровне не изучена из-за нерегулярной упаковки слоев [2, 3]. В связи с этим 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 пони-

манию геометрического и электронного 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 Накадзима-Мацуо и Лерфа-Клиновского.

Методическая часть

Для расчета молекул оксида графена в рамках моделей Накадзима-Мацуо и Лерфа-Клиновского был выбран квантово-химический метод MNDO, который неоднократно использовался для расчета различных графенов, например, [5, 6]. Достоинство и недостатки этого метода достаточно подробно описаны в известных монографиях [7, 8]. Расчет выполнялся в рамках молекулярной модели с оптимизацией геометрического строения по всем параметрам в газовой фазе с использованием программ [9, 10, 11].

Результаты расчетов

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

Оптимизированные длины связей между атомами углерода в кольце находится в диапазоне 1.54-1.62 Å, C-H -1.11-1.13 Å, C-O-1.39-1.42 Å, H-O-0.94-0.95 Å.

Заряды на атомах: C(1) $-(+0.015)$, C(2) $-(-0.073)$, C(3) $-(+0.004)$, C(4) $-(-0.020)$, C(5) $-(+0.146)$, C(6) $-(-0.013)$, C(7) $-(-0.049)$, C(8) $-(+0.139)$, C(9) $-(-0.050)$, C(10) $-(+0.126)$, C(11) $-(-0.038)$, C(12) $-(+0.122)$, C(13) $-(-0.028)$, C(14) $-(+0.156)$, C(15) $-(-0.054)$, C(16) $-(+0.182)$, C(17) $-(-0.013)$, C(18) $-(-0.020)$, C(19) $-(-0.063)$, C(20) $-(+0.134)$, C(21) $-(-0.049)$, C(22) $-(+0.027)$, C(23) $-(-0.004)$, C(24) $-(+0.007)$, C(25) $-(-0.092)$, C(26) $-(+0.019)$, C(27) $-(-0.068)$, C(28) $-(+0.160)$, C(29) $-(-0.052)$, C(30) $-(+0.111)$, C(31) $-(-0.026)$, C(32) $-(+0.006)$, C(33) $-(-0.090)$, C(34) $-(+0.154)$, C(35) $-(+0.018)$, C(36) $-(-0.075)$, C(37) $-(+0.149)$, C(38) $-(-0.094)$, C(39) $-(+0.180)$, C(40) $-(-0.056)$, C(41) $-(+0.150)$, C(42) $-(-0.070)$, C(43) $-(-0.017)$, C(44) $-(-0.014)$, C(45) $-(+0.031)$, C(46) $-(-0.050)$, C(47) $-(+0.154)$, C(48) $-(-0.050)$, C(49) $-(+0.110)$, C(50) $-(-0.013)$, C(51) $-(+0.184)$, C(52) $-(-0.032)$, C(53) $-(+0.143)$, C(54) $-(-0.056)$, C(55) $-(+0.002)$, C(56) $-(-0.025)$, O(57) $-(-0.330)$, O(58) $-(-0.314)$, O(59) $-(-0.325)$, O(60) $-(-0.324)$, O(61) $-(-0.327)$, O(62) $-(-0.308)$, O(63) $-(-0.316)$, O(64) $-(-0.314)$, O(65) $-(-0.306)$, O(66) $-(-0.308)$, O(67) $-(-0.316)$, O(68) $-(-0.324)$, O(69) $-(-0.346)$, O(70) $-(-0.329)$, O(71) $-(-0.324)$, O(72) $-(-0.347)$, O(73) $-(-0.312)$, H(74) $-$ $(+0.041)$, H(75) $-(+0.007)$, H(76) $-(+0.064)$, H(77) $-(-0.033)$, H(78) $-(+0.040)$, H(79) $-(0.000)$, H(80) $-(-0.008)$, H(81) $-(+0.023)$, H(82) $-(-0.005)$, H(83) $-(-0.032)$, H(84) $-(+0.014)$, H(85) $-(-0.003)$, H(86) $-(-0.030)$, H(87) $-(-0.003)$, H(88) $-(+0.007)$, H(89) $-(-0.060)$, H(90) $-(0.000)$, H(91) $-(+0.022)$, H(92) $-(-0.002)$, H(93) $-(+0.019)$, H(94) $-(+0.006)$, H(95) $-(-0.014)$, H(96) $-(+0.032)$, H(97) $-(+0.024)$, H(98) $-(-0.029)$, H(99) $-(+0.015)$, H(100) $-(+0.024)$, H(101) $-(+0.035)$, H(102) $-(+0.020)$, H(103) $-(+0.008)$, H(104) $-(+0.032)$, H(105) $-(+0.035)$, H(106) $-(+0.017)$, H(107) $-(-0.004)$, H(108) $-(-0.003)$, H(109) $-(+0.031)$, H(110) $-(+0.057)$, H(111) $-(+0.009)$, H(112) $-(-0.003)$, H(113) $-(+0.032)$, H(114) $-(+0.016)$, H(115) $-(+0.040)$, H(116) $-(+0.027)$, H(117) $-(+0.015)$, H(118) $-(+0.004)$, H(119) $-(+0.002)$, H(120) $-(+0.025)$, H(121) $-(+0.186)$, H(122) $-(+0.179)$, H(123) $-(+0.179)$, H(124) $-(+0.204)$, H(125) $-(+0.184)$, H(126) $-(+0.190)$, H(127) $-(+0.205)$, H(128) $-(+0.204)$, H(129) $-(+0.178)$, H(130) $-(+0.200)$, **H(131) $-(+0.211)$** , H(132) $-(+0.184)$, H(133) $-(+0.185)$, H(134) $-(+0.198)$, H(135) $-(+0.20)$, H(136) $-(+0.187)$, H(137) $-(+0.191)$.

Рис. 1. Геометрическое и электронное строение молекулы оксида графена в рамках модели Накадзима-Мацуо

Геометрическое и электронное строение модели оксида графена в рамках модели Лерфа-

Клиновского после оптимизации его структуры показано на рис. 2.

Заряды на атомах: C(1)-(-0.039), C(2)-(-0.105), C(3)-(+0.007), C(4)-(-0.014), C(5)-(-0.033), C(6)-(-0.038), C(7)-(+0.224), C(8)-(-0.096), C(9)-(+0.09), C(10)-(-0.057), C(11)-(-0.065), C(12)-(+0.138), C(13)-(+0.105), C(14)-(+0.065), C(15)-(+0.292), C(16)-(-0.104), C(17)-(+0.245), C(18)-(+0.22), C(19)-(-0.172), C(20)-(+0.003), C(21)-(-0.278), C(22)-(+0.246), C(23)-(+0.201), C(24)-(-0.158), C(25)-(-0.005), C(26)-(+0.073), C(27)-(+0.151), C(28)-(-0.165), C(29)-(+0.215), C(30)-(-0.054), C(31)-(+0.077), C(32)-(+0.076), C(33)-(-0.014), C(34)-(-0.072), C(35)-(-0.095), C(36)-(+0.028), C(37)-(-0.045), C(38)-(-0.037), C(39)-(-0.023), C(40)-(+0.248), C(41)-(-0.188), C(42)-(+0.089), C(43)-(-0.49), C(44)-(+0.221), C(45)-(-0.064), C(46)-(+0.239), C(47)-(+0.01), C(48)-(+0.234), C(49)-(-0.074), C(50)-(+0.018), C(51)-(+0.018), C(52)-(+0.238), C(53)-(-0.042), C(54)-(+0.032), C(55)-(-0.089), C(56)-(-0.077), C(57)-(+0.032), C(58)-(-0.037), C(59)-(-0.142), C(60)-(+0.064), C(61)-(-0.177), C(62)-(+0.084), C(63)-(+0.009), C(64)-(+0.17), C(65)-(-0.021), C(66)-(+0.195), C(67)-(-0.053), C(68)-(+0.14), C(69)-(-0.083), C(70)-(+0.097), C(71)-(+0.222), C(72)-(-0.014), C(73)-(+0.082), C(74)-(+0.079), C(75)-(-0.076), C(76)-(-0.01), C(77)-(+0.096), C(78)-(+0.05), C(79)-(+0.011), C(80)-(-0.022), C(81)-(-0.114), C(82)-(+0.034), C(83)-(+0.161), C(84)-(+0.189), C(85)-(+0.001), C(86)-(-0.007), C(87)-(+0.093), C(88)-(-0.022), C(89)-(+0.119), C(90)-(+0.056), C(91)-(+0.043), C(92)-(+0.083), C(93)-(-0.033), C(94)-(+0.216), C(95)-(+0.024), C(96)-(+0.091), C(97)-(+0.041), C(98)-(-0.072), C(99)-(+0.03), C(100)-(-0.02), C(101)-(+0.078), C(102)-(-0.09), C(103)-(+0.004), C(104)-(+0.04), C(105)-(+0.03), C(106)-(-0.005), C(107)-(+0.185), C(108)-(-0.081), C(109)-(-0.035), C(110)-(+0.147), C(111)-(-0.038), C(112)-(-0.013), C(113)-(-0.034), C(114)-(-0.051), C(115)-(+0.02), C(116)-(+0.007), C(117)-(+0.012), C(118)-(-0.022), C(119)-(+0.205), C(120)-(-0.048), C(121)-(+0.167), C(122)-(+0.161), C(123)-(+0.01), C(124)-(-0.051), C(125)-(+0.055), C(126)-(+0.009), C(127)-(+0.169), C(128)-(-0.09), C(129)-(+0.031), C(130)-(-0.134), C(131)-(+0.164), C(132)-(-0.055), C(133)-(-0.026), C(134)-(-0.034), C(135)-(+0.042), C(136)-(+0.103), C(137)-(-0.11), C(138)-(+0.221), C(139)-(+0.003), C(140)-(+0.207), C(141)-(-0.048), C(142)-(+0.104),

C(143)-(-0.063), C(144)-(+0.003), C(145)-(+0.059), C(146)-(+0.107), C(147)-(+0.027), C(148)-(+0.092), O(149)-(-0.322), O(150)-(-0.245), O(151)-(-0.331), O(152)-(-0.317), O(153)-(-0.328), O(154)-(-0.32), O(155)-(-0.304), O(156)-(-0.196), O(157)-(-0.197), O(158)-(-0.20), O(159)-(-0.243), O(160)-(-0.34), O(161)-(-0.302), O(162)-(-0.325), O(163)-(-0.25), O(164)-(-0.328), O(165)-(-0.315), O(166)-(-0.214), O(167)-(-0.282), O(168)-(-0.28), O(169)-(-0.323), O(170)-(-0.319), O(171)-(-0.298), O(172)-(-0.222), O(173)-(-0.33), O(174)-(-0.181), O(175)-(-0.324), O(176)-(-0.319), O(177)-(-0.315), O(178)-(-0.311), O(179)-(-0.324), O(180)-(-0.248), O(181)-(-0.251), O(182)-(-0.262), C(183)-(+0.207), C(184)-(-0.106), C(185)-(-0.05), O(186)-(-0.308), O(187)-(-0.296), O(188)-(-0.20), O(189)-(-0.244), O(190)-(-0.237), H(191)-(+0.068), H(192)-(+0.062), H(193)-(+0.049), H(194)-(+0.076), H(195)-(+0.081), H(196)-(+0.061), H(197)-(+0.066), H(198)-(+0.072), H(199)-(+0.072), H(200)-(+0.077), H(201)-(+0.061), H(202)-(+0.062), H(203)-(+0.078), H(204)-(+0.078), H(205)-(+0.066), H(206)-(+0.055), H(207)-(+0.081), H(208)-(+0.069), H(209)-(+0.062), H(210)-(+0.074), H(211)-(+0.064), H(212)-(+0.066), H(213)-(+0.066), H(214)-(+0.067), H(215)-(+0.016), H(216)-(+0.042), H(217)-(+0.071), H(218)-(+0.068), H(219)-(+0.07), H(220)-(+0.071), H(221)-(+0.184), H(222)-(+0.221), H(223)-(+0.197), **H(224)-(+0.225)**, H(225)-(+0.201), H(226)-(+0.176), H(227)-(+0.217), H(228)-(+0.212), H(229)-(+0.192), H(230)-(+0.198), H(231)-(+0.191), H(232)-(+0.204), H(233)-(+0.202), H(234)-(+0.204), H(235)-(+0.202), H(236)-(+0.208), H(237)-(+0.186), H(238)-(+0.204), H(239)-(+0.197), H(240)-(+0.204), H(241)-(+0.205), H(242)-(+0.015), H(243)-(+0.066), H(244)-(+0.073), H(245)-(+0.192), H(246)-(+0.198).

Оптимизированные длины связей между атомами углерода в кольце находится в диапазоне 1.34-1.62 Å, C-H -1.09-1.13 Å, C-O-1.37-1.43 Å, H-O-0.95 Å.

Используя формулу, полученную для метода MNDO, $pK_a = 42.11 - 147.18q_{\max}^{H^+}$ [12], находим значение $pK_a=9$ (1 модель) и $pK_a=11$ (2 модель). Где pK_a - универсальный показатель кислотности, $q_{\max}^{H^+}$ - максимальный заряд на атоме водорода в модели оксида графена.

Рис. 2. Геометрическое и электронное строение молекулы оксида графена в рамках модели Лерфа-Клиновского

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 Накадзима-Мацуо	-1305352	-21782410	11.3	+0.211	11
Модель Лерфа-Клиновского	-3145627	-71212278	2.89	+0.225	9

E_0 – общая энергия молекулярной системы, E_{el} – общая электронная энергия системы, 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 молекулы оксида графена в рамках исследуемых моделей методом MNDO. Теоретически оценена их кислотная сила (pKa = 9 для 1 модели и pKa = 11 для 2 модели).

В конечном счете, необходимо отметить, что рассчитанные в работе значения энергии E_x для модели Накадзима-Мацуо и Лерфа-Клиновского в соответствии с зонной теорией [13] свидетельствуют о том, что изучаемые оксиды графена относятся к классу диэлектриков в связи с тем, что значения $E_x = 11.3$ эВ (для модели Накадзима-Мацуо) и $E_x = 2.89$ эВ (для модели Лерфа-Клиновского) больше 2 эВ (таблица).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бабаев, А. А. Оптические и электрические свойства оксида графена / А. А. Бабаев [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125, № 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., Lerf A. A New structural model for graphite oxide. / He H. Klinowski, M. Forstenb, A. Lerf //Chemal physics Letters. –1988. – V.287, № 1-2, p. 53-56.
5. Babkin, V.A. Geometric and electronic structure of the models of dekacene and eicocene within the framework of molecular graphene model. / V.A. Babkin [and others] // Oxidation communications. – 2014. –V. 37, №4, p. 899.

6. Babkin, V.A. Quantum-chemical calculation of nonlinear graphene models by the MNDO method. / V.A. Babkin [and others] // Oxidation communications. – 2020. – V. 43, №1, 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. Babkin, V.A. Yu.A. Theoretical estimation of acidic strength of fluorine hydrogen - boron fluoride complexes. / V.A. Babkin [and others] // Intern. J. Polymeric. Mater. – 2000. – V. 47, p. 513-518.
13. Ашкроорт, Н. Физика твердого тела / Н. Ашкроорт, Н. Мермин. – Т. 2. – М.: Мир, 1979. – 489 с.
3. Graphite_oxide - Wikipedia [Electronic resource] Access mode https://ru.wikipedia.org/wiki/Graphite_oxid
4. Klinowski, He H., Forstenb, M., Lerf A. A New structural model for graphite oxide. / He H. Klinowski, M. Forstenb, A. Lerf //Chemal physics Letters. –1988. – V.287, № 1-2, p. 53-56.
5. Babkin, V.A. Geometric and electronic structure of the models of dekacene and eicocene within the framework of molecular graphene model. / V.A. Babkin [and others] // Oxidation communications. – 2014. –V. 37, №4, p. 899.
6. Babkin, V.A. Quantum-chemical calculation of nonlinear graphene models by the MNDO method. / V.A. Babkin [and others] // Oxidation communications. – 2020. – V. 43, №1, p. 14-23.
7. Ermakov, A.G. Quantum mechanics and quantum chemistry / A.G. Ermakov. - publishing house "Yurayt", 2016. – 555 p.
8. Tsirelson, V.G. Quantum chemistry. Molecules, molecular systems and solids / V.G. Tsirelson. – М., 2010. – 496 p.
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. Babkin, V.A. Yu.A. Theoretical estimation of acidic strength of fluorine hydrogen - boron fluoride complexes. / V.A. Babkin [and others] // Intern. J. Polymeric. Mater. – 2000. – V. 47, p. 513-518.
13. Ashkroort, N. Solid state physics. / N. Ashkroort, N. Mermin. – V.2. – М.: 1979. – 489 p.

REFERENCES

1. Babaev, A.A. Optical and electrical properties of graphene oxide. / A. A. Babaev [and others] // Optics and Spectroscopy. – 2018. –V.125, №6. –p. 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.

*V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, E. S. Titova^{2,3}, S. V. Chepurnov¹, R. O. Boldyrev¹,
V. S. Belousova⁴, S. G. Kachatryan¹, V. T. Fomichev⁵, A. P. Knyazev¹, A. I. Rakhimov²*

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF THE GRAPHENE OXIDE MOLECULE IN THE FRAMEWORK OF THE NAKAJIMA-MATSUO AND LERFA-KLINOVSKY

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 Institute of Architecture and Construction, Volgograd State Technical University

Abstract. Using the classical semi-empirical quantum-chemical method MNDO, for the first time the calculation of graphene oxide molecules was performed within the framework of the Nakajima-Matsuo and Lerf-Klinovsky models. The acidic strength of these models and the Hartree energy are theoretically estimated. It was found that the studied graphene oxides belong to dielectrics and to the class of intermediate Bronsted acids (pKa = 9-14).

Keywords: graphene oxide, quantum chemical method, MNDO, Nakajima-Matsuo and Lerf-Klinovsky models, acid strength, universal acidity index, Hartree energy.