УДК 541.49

DOI: 10.21779/2542-0321-2025-40-4-122–129

***Ю. М. Султанов*[1], *С. М. Рамазанова*[2], *С. И. Сулейманов*[3], *М. В. Кадиев*[3], *Ф. М. Халикова*[4]**

Полуэмпирическое квантово-химическое моделирование термодинамики адсорбции метана и углекислого газа на N- и B-монодопированном циркумкоронене

[1] *Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН; Россия, 367030, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 39а*

[2] *Дагестанский государственный технический университет; Россия, 367026, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 70*

[3] *Институт физики им. Х. И. Амирханова ДФИЦ РАН; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; s.sagim.i@ya.ru;*

[4] *Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а*

Аннотация. В статье методом полуэмпирического квантово-химического расчёта GFN2-xTB исследована термодинамика адсорбции метана и углекислого газа на недопированном, а также N- и B-монодопированном циркумкоронене – молекулярной модели графеновых квантовых точек. Показано, что введение гетероатомов повышает энергию взаимодействия (энтальпию адсорбции) по сравнению с недопированной системой: для метана наибольшее усиление адсорбции наблюдается при азотном допировании, а для углекислого газа – при борном. Вместе с тем усиление адсорбции на допированных структурах сопровождается существенным снижением энтропии. В результате энергия Гиббса адсорбции оказывается менее благоприятной (менее отрицательной), чем в случае недопированного циркумкоронена. Полученные данные подчёркивают критическую роль энтропийного вклада при оценке термодинамической эффективности адсорбентов на основе графеновых квантовых точек и указывают на необходимость комплексного учёта как энтальпийных, так и энтропийных факторов при проектировании допированных углеродных материалов для сенсорики и адсорбции газов.

Ключевые слова: адсорбция, допирование, циркумкоронен, GFN2-xTB.

Благодарности: *исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-13-20087.*

Введение

Повышение эффективности адсорбции газов, таких, как метан (CH_4) и диоксид углерода (CO_2), остается актуальной задачей в области создания газовых датчиков, систем хранения и технологий улавливания. Перспективными материалами для решения этих проблем являются наноструктуры на основе графена, в частности, это графеновые квантовые точки (GQDs) и их молекулярные аналоги, такие, как, например, циркумкоронен ($C_{54}H_{18}$). Однако поверхность чистого графена взаимодействует с молекулами CH_4 и CO_2 преимущественно за счет слабых вандер-ваальсовых сил, что приводит к низкой энергии адсорбции [1; 2].

Эффективной стратегией модификации адсорбционных свойств является химическое допирование (легирование), при котором в углеродную решетку встраиваются гетероатомы. Наиболее изученными донорно-акцепторными парами допирования являются азот (N) и бор (B). Исследования показывают, что N-допирование создает в решетке локальные зарядовые неоднородности («активные центры»), усиливая взаимодействие с неполярными молекулами, такими как CH_4 и CO_2. В свою очередь B-допирование, выступая в роли акцептора электронов, модифицирует электронную структуру углеродного материала, что также способствует увеличению энергии адсорбции [3].

Целью данной работы является сравнительное исследование термодинамики адсорбции метана и диоксида углерода на недопированном, N- и B-монодопированном циркумкоронене. Циркумкоронен – компактная полициклическая ароматическая молекула, рассматриваемая в качестве модельной системы для графеновых квантовых точек.

Выбор полуэмпирического метода GFN2-xTB [4] был сделан ввиду его оптимального соотношения точности и вычислительной эффективности для задач адсорбции на углеродных наноструктурах. Метод параметризован для точного описания нековалентных взаимодействий и структурной геометрии больших систем, доступен для элементов вплоть до радона ($Z = 86$). Кроме того, GFN2-xTB включает модель дисперсионных взаимодействий D4 [5] и позволяет рассчитывать колебательные частоты, необходимые для последующего термодинамического анализа.

Методика расчётов. Квантово-химические расчёты термодинамических параметров молекулярных структур CH_4, CO_2, $C_{54}H_{18}$ (циркумкоронен), $C_{53}BH_{18}$ (B-монодопированный циркумкоронен) и $C_{53}NH_{18}$ (N-монодопированный циркумкоронен) были проведены полуэмпирическим методом GFN2-xTB [4]. Для газообразных молекул CH_4 и CO_2 расчёты выполнялись в приближении идеального газа при стандартных условиях с учётом вклада поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы. Поскольку исследуемые графеновые структуры (до и после адсорбции) моделируются в конденсированной фазе, их термодинамические параметры были рассчитаны без учёта вкладов поступательного и вращательного движения по формулам (1–3).

Полная внутренняя энергия (E):

$$E = E_{el} + E_{ZPE} + E_{vib}, \quad (1)$$

где E_{el} – полная электронная энергия, полученная из расчёта электронной структуры; E_{ZPE} – энергия нулевых колебаний, учитывающая квантовые колебательные эффекты при $T = 0$ K; E_{vib} – поправка к колебательной энергии при конечной температуре, учитывающая заселенность возбуждённых колебательных состояний.

Энтропийная энергия ($T{\cdot}S$):

$$T{\cdot}S = T{\cdot}S_{el} + T{\cdot}S_{vib}, \quad (2)$$

где S_{el} – электронная энтропия; S_{vib} – колебательная энтропия (определяемая заселенностью колебательных уровней).

Поскольку графеновые структуры моделируются в конденсированном состоянии, их энтальпия (H) приближенно равна внутренней энергии (E). Поэтому энергия Гиббса рассчитывалась по формуле:

$$G = E - T{\cdot}S. \quad (3)$$

Все расчёты проводились в программе ORCA 6.1.0 [6]. Визуализацию структур осуществляли с помощью программы ChemCraft [7]. Исходные геометрии всех струк-

тур были построены и предварительно оптимизированы в вакууме с использованием силового поля MMFF94 [8] в программе Avogadro [9]. На заключительном этапе расчётов для всех полученных структур методом GFN2-xTB [4] был выполнен расчёт частот колебательных мод в гармоническом приближении [10]. Частотный анализ подтвердил отсутствие мнимых частот, что свидетельствует о нахождении систем в минимумах на поверхности потенциальной энергии и подтверждает стабильность исследуемых структур. Атомные заряды по Левдину [11] были рассчитаны композиционным методом r^2SCAN-3c [12].

Термодинамические параметры адсорбции газов CH_4 и CO_2 на графеновых поверхностях ($C_{54}H_{18}$, $C_{53}BH_{18}$ и $C_{53}NH_{18}$) были определены на основе полученных расчётных данных для индивидуальных молекулярных структур по формуле:

$$\Delta G = G_{GQD+g} - G_{GQD} - G_g, \quad (4)$$

где: $G = E$, $T{\cdot}S$, G; GQD = $C_{54}H_{18}$, $C_{53}BH_{18}$, $C_{53}NH_{18}$; g = CH_4, CO_2.

Результаты. На рис. 1–3 представлены атомные заряды, рассчитанные методом r^2SCAN-3c [12] по схеме Левдина [11] для недопированного, а также B- и N-монодопированного циркумкоронена.

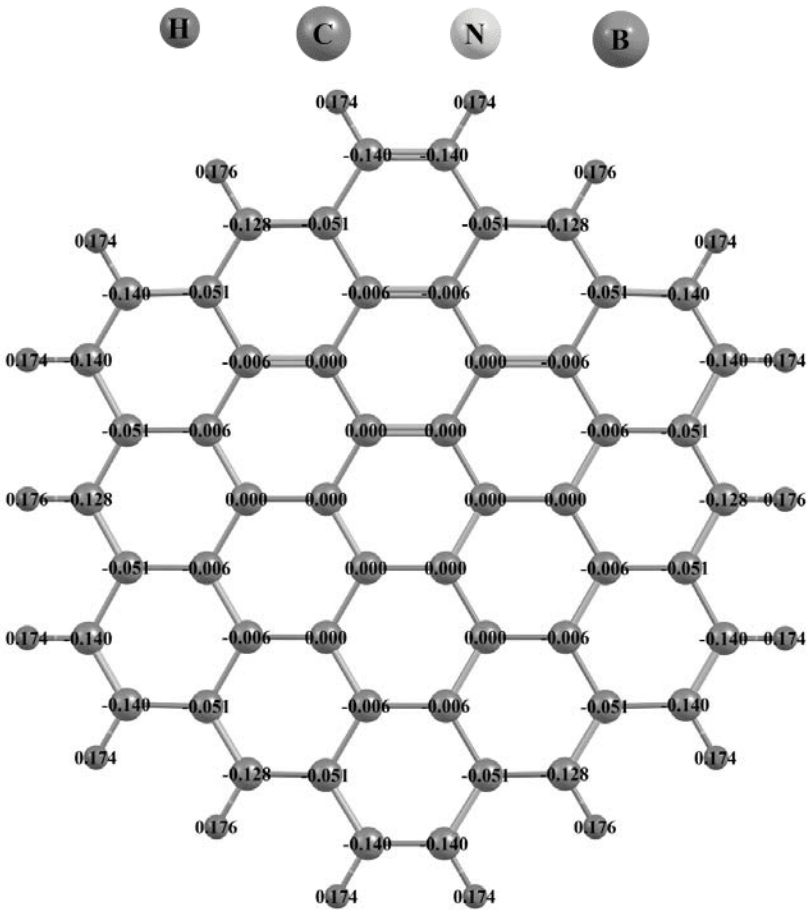


Рис. 1. Атомные заряды циркумкоронена ($C_{54}H_{18}$)

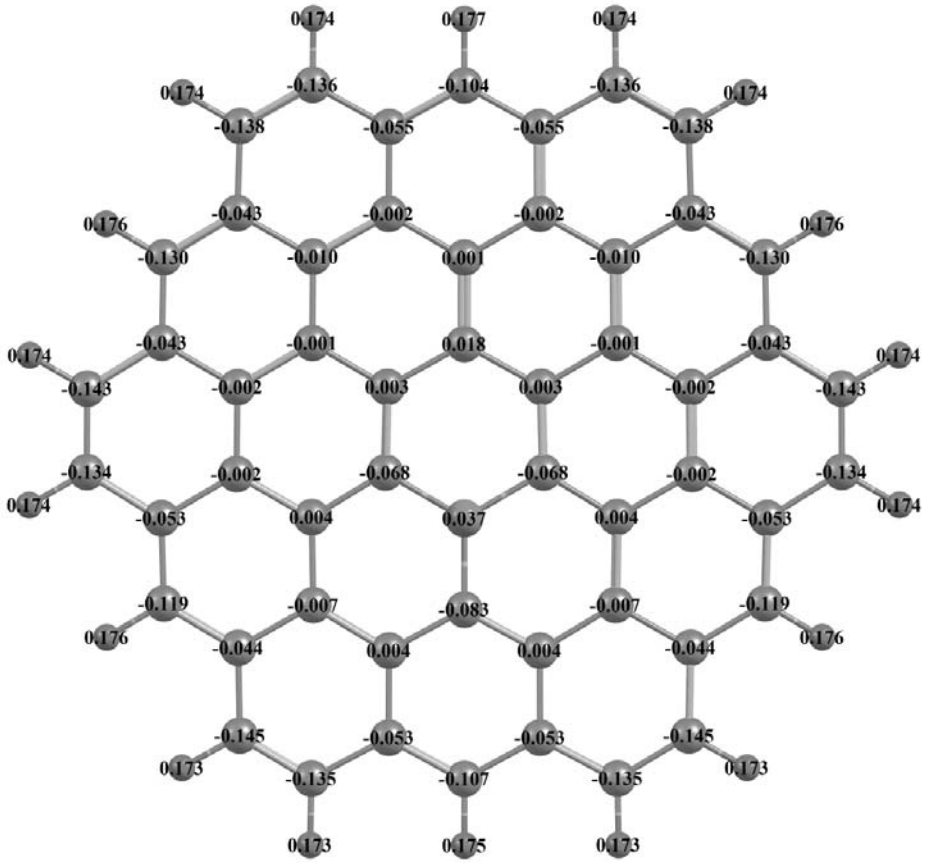


Рис. 2. Атомные заряды B-допированного циркумкоронена ($C_{53}BH_{18}$)

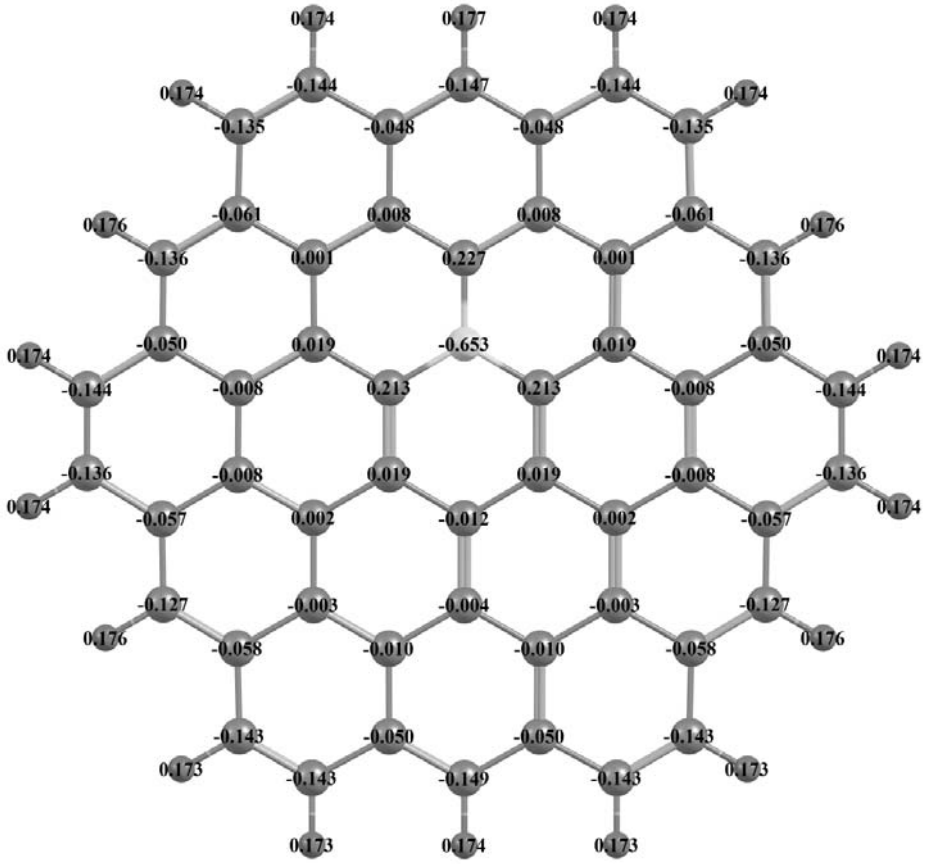


Рис. 3. Атомные заряды N-допированного циркумкоронена ($C_{53}NH_{18}$)

Отрицательный заряд на атоме азота (-0,653) и положительный на атоме бора (0,037) служат прямым количественным подтверждением образования «активных центров». Несмотря на различную природу (избыток электронов у атома азота и их недостаток у атома бора), оба типа допирования приводят к усилению энергии адсорбции CH_4 и CO_2.

В табл. 1 представлены рассчитанные методом GFN2-xTB [4] термодинамические параметры адсорбции CH_4 и CO_2 на недопированный ($C_{54}H_{18}$), а также B- и N-монодопированный циркумкоронен ($C_{53}BH_{18}$ и $C_{53}NH_{18}$).

Таблица 1. Термодинамические параметры адсорбции CH_4 и CO_2 на $C_{54}H_{18}$, $C_{53}BH_{18}$ и $C_{53}NH_{18}$

Структуры	ΔE, кДж/моль	$T\cdot\Delta S$, кДж/моль	ΔG, кДж/моль
$C_{53}BH_{18}+CH_4$	– 3,254	– 24,466	18,733
$C_{53}BH_{18}+CO_2$	– 13,043	– 38,117	22,595
$C_{53}NH_{18}+CH_4$	– 4,387	– 27,681	20,814
$C_{53}NH_{18}+CO_2$	– 12,949	– 36,195	20,767

$C_{54}H_{18}$+CH_4	– 3,001	– 25,584	20,103
$C_{54}H_{18}$+CO_2	– 12,582	– 37,441	22,380

Для всех исследуемых поверхностей графеновых структур энергия Гиббса адсорбции (ΔG) как для CH_4, так и для CO_2 имеет положительные значения. Это указывает на то, что процесс адсорбции не является термодинамически спонтанным при стандартных условиях.

Анализ энергии адсорбции (ΔE) показывает, что допирование оказывает заметное влияние на энергию связи исследуемых газов (CH_4 и CO_2) с поверхностью GQDs. Для метана наибольшее усиление адсорбции наблюдается при N-допировании, а для углекислого газа – при B-допировании. Данный результат подтверждает, что введение гетероатомов создает более благоприятные центры для адсорбции.

Однако анализ энтропийного вклада ($T{\cdot}\Delta S$) вносит важное уточнение. Адсорбция на допированных структурах сопровождается значительно большей потерей энтропии по сравнению с недопированной поверхностью. Это указывает на существенное ограничение степеней свободы молекул CH_4 и CO_2 при их связывании с активными центрами, созданными гетероатомами, что, вероятно, связано с более жёсткой и специфической фиксацией.

В итоге существенный отрицательный вклад энтропийного члена является определяющим для величины энергии Гиббса (ΔG), что и объясняет положительные значения ΔG для всех исследуемых систем.

Заключение

Гетероатомы (B и N) усиливают энергию взаимодействия CH_4 и CO_2 с поверхностью графеновых квантовых точек, что является желательным эффектом. Однако это усиление связи приводит к большим ограничениям в движении адсорбированной молекулы, что выражается в сильном отрицательном энтропийном факторе. В результате с термодинамической точки зрения при стандартных условиях адсорбция на допированных структурах оказывается менее выгодной, чем на недопированных. Это важное наблюдение указывает на то, что для практического применения таких материалов в сенсорах или системах хранения необходимо оптимизировать условия (например, давление), чтобы компенсировать неблагоприятный энтропийный вклад и использовать выгоду от повышенной энергии адсорбции.

Литература

1. Anithaa, V. S. DFT-based investigation on adsorption of methane on pristine and defected grapheme / V. S. Anithaa // Struct. Chem. 2017. Vol. 28, № 6. – Pp. 1935–1952.

2. Le, O. K. Effects of N-doped concentration in graphene on CO_2 adsorption / O. K. Le // Sci. Technol. Dev. J. Eng. Technol. 2023. – Reg. 1040.

3. Bhuiya, M. Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for Efficient Detection of Toxic Gas / M. Bhuiya // J. Electron. Mater. 2024. Vol. 53, № 7. – Pp. 3569–3581.

4. Bannwarth, C. GFN2-xTB – An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions / C. Bannwarth // J. Chem. Theory Comput. 2019. Vol. 15, № 3. – Pp. 1652–1671.

5. Caldeweyher, E. Extension of the D3 dispersion coefficient model / E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 147, № 3. – Reg. 4993215.

6. Neese, F. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152, № 22. – Reg. 4608.

7. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. – URL: https://www.chemcraftprog.com (дата обращения: 26.11.2025).

8. Halgren, T. A. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94 / T. A. Halgren // J. Comput. Chem. 1996. Vol. 17, № 5–6. – Pp. 490–519.

9. Hanwell, M. D. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform / M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison // J. Cheminformatics. 2012. Vol. 4, № 1. – Pp. 4–17.

10. Schlegel, H. B. Geometry optimization / H. B. Schlegel // WIREs Comput. Mol. Sci. 2011. Vol. 1, № 5. – Pp. 790–809.

11. Löwdin, P. O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction / P. O. Löwdin // Phys. Rev. 1955. Vol. 97. – Pp. 1474–1489.

12. Grimme, S. r^{2}SCAN-3c: A “Swiss army knife” composite electronic-structure method / S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J. M. Mewes // J. Chem. Phys. 2021. Vol. 154, № 6. – Reg. 40021.

Поступила в редакцию 26 ноября 2025 г.
Принята 3 декабря 2025 г.

UDC 541.49

DOI: 10.21779/2542-0321-2025-40-4-122–129

Semi-Empirical Quantum-Chemical Modeling of the Thermodynamics of Methane and Carbon Dioxide Adsorption on N- and B-monodoped Circumcoronene

***Yu. M. Sultanov*[1], *S. M. Ramazanova*[2], *S. I. Suleymanov*[3], *M. V. Kadiev*[3], *F. M. Khalikova*[4]**

[1] Institute of Geothermal Problems and Renewable Energy – Branch of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367030, Makhachkala, Imam Shamil av., 39a;

[2] Dagestan State Technical University; Russia, 367026, Makhachkala, Imam Shamil av., 70;

[3] Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45; s.sagim.i@ya.ru;

[4] Dagestan State University; Russia, 367001, M. Gadzhiev st., 43a;

Abstract. This work employs the GFN2-xTB semi-empirical quantum-chemical method to study the thermodynamics of methane and carbon dioxide adsorption on undoped, as well as N- and

B-monodoped circumcoronene, a molecular model for graphene quantum dots. It is shown that the introduction of heteroatoms increases the interaction energy (adsorption enthalpy) compared to the undoped system: for methane, the greatest enhancement of adsorption is observed with nitrogen doping, while for carbon dioxide, it is with boron doping. However, the enhanced adsorption on doped structures is accompanied by a significant entropy loss. As a result, the Gibbs energy of adsorption is less favorable (less negative) than in the case of undoped circumcoronene. The obtained data emphasize the critical role of the entropic contribution in assessing the thermodynamic efficiency of adsorbents based on graphene quantum dots and indicate the necessity of a comprehensive account of both enthalpic and entropic factors when designing doped carbon materials for gas sensing and adsorption.

Keywords: adsorption, doping, circumcoronene, GFN2-xTB.

Received 26 November, 2025
Accepted 3 December, 2025