

ХИМИЯ

УДК 541.49

DOI: 10.21779/2542-0321-2026-41-2-71–77

Ю. М. Султанов¹, С. М. Рамазанова¹, С. И. Сулейманов², М. В. Кадиев²,
М. Э. Надиров³, Ф. М. Халикова³

Природа связи при адсорбции метана на О-, N-, В-монодопированных графеновых квантовых точках: EDA-анализ в рамках метода r^2 SCAN-3с

¹ Дагестанский государственный технический университет; Россия, 367026, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 70; yusultanov@mail.ru

² Институт физики им. Х. И. Амирханова ДФИЦ РАН; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; s.sagim.i@ya.ru

³ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а

Аннотация. В статье дан анализ энергетики адсорбции метана на недопированной и В-, N-, О-монодопированных графеновых квантовых точках. В качестве модельной системы графеновых квантовых точек выбран циркумкоронен. Квантово-химические расчёты выполнены с использованием композитного метода r^2 SCAN-3с, обеспечивающего точный учёт дисперсионных эффектов при умеренных вычислительных затратах. Природа межмолекулярного взаимодействия детально проанализирована посредством метода энергетического разложения (EDA) в пакете ORCA. Установлено, что во всех рассмотренных системах доминирующим стабилизирующим фактором является дисперсионное взаимодействие, составляющее основную часть энергии связи и подтверждающее физический характер адсорбции неполярной молекулы метана. Гетероатомное допирование, особенно атомами азота и кислорода, умеренно усиливает взаимодействие за счёт роста электростатического и дисперсионного вкладов. Однако компенсирующий рост обменного отталкивания Паули, обусловленный уменьшением равновесного расстояния, существенно ограничивает общий выигрыш в энергии связи.

Ключевые слова: монодопированные графеновые квантовые точки, метан, адсорбция, дисперсионное взаимодействие, r^2 SCAN-3с.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-13-20087).

Введение

Исследование адсорбции низкомолекулярных газообразных соединений, в частности метана (CH_4), на углеродных материалах остается актуальной задачей, т. к. ее

решение влияет на технологию разработки газовых адсорбентов, сенсоров и каталитических систем.

Благодаря возможности химической модификации, графеновые квантовые точки (GQDs) активно исследуются в контексте адсорбции газов. Эффективным способом регулирования их электронных и адсорбционных свойств является гетероатомное допирование, заключающееся во внедрении атомов кислорода (О), азота (N) или бора (В) в углеродную структуру [1–5].

Допирование существенно изменяет распределение электронной плотности и локальные кислотно-основные характеристики поверхности. Азот, обладающий большей электроотрицательностью по сравнению с углеродом, способствует накоплению электронной плотности и может усиливать донорно-акцепторные взаимодействия. Бор, напротив, создаёт электронодефицитные центры, способные выступать в роли акцепторов электронной плотности. Кислородное допирование, в зависимости от химической формы, может приводить к появлению полярных функциональных групп, влияющих на электростатическую составляющую взаимодействия [6–8].

Несмотря на значительное количество экспериментальных и теоретических исследований, посвящённых адсорбции CH_4 на углеродных материалах, детали механизма взаимодействия требуют уточнения. Традиционно процесс адсорбции CH_4 интерпретируется как чисто физическая адсорбция, определяемая в первую очередь дисперсионными силами. Тем не менее, введение допантов в структуру GQDs инициирует локальные электронные эффекты, способные вызвать значимые отклонения от стандартной модели за счет усиления орбитальных и поляризационных вкладов.

Адекватное моделирование межмолекулярных взаимодействий налагает особые требования к выбору квантово-химического аппарата. Необходимо обеспечить точный учет дисперсионных эффектов, сохраняя при этом разумный баланс вычислительных ресурсов. В качестве эффективного компромисса был выбран метод r^2 SCAN-3с, зарекомендовавший себя как надежный инструмент, с помощью которого можно описывать нековалентные взаимодействия при умеренной стоимости расчетов [9].

Для глубокого понимания природы адсорбционного взаимодействия нами задействован метод декомпозиции энергии (EDA). Данный подход позволяет разложить общую энергию на фундаментальные физические компоненты: электростатическую, обменную, орбитальную и дисперсионную составляющие, что критически важно для идентификации доминирующих механизмов связывания [10].

Настоящее исследование посвящено квантово-химическому анализу энергетики адсорбции CH_4 на GQDs, модифицированных атомами О, N и В. С помощью комбинации метода r^2 SCAN-3с и EDA-анализа выявляются закономерности влияния монодопирования на сорбционные свойства рассматриваемых наноструктур. Особое внимание уделяется установлению природы взаимодействия и выявлению роли гетероатомного допирования в формировании адсорбционных свойств.

В качестве модельного объекта выбран циркумкоронен ($\text{C}_{54}\text{H}_{18}$) – полициклический ароматический углеводород, широко применяемый для моделирования GQDs [11; 12].

Методика расчётов

Модели всех молекулярных структур: от отдельного CH_4 и циркумкоронена ($\text{C}_{54}\text{H}_{18}$) до мондопированных производных ($\text{C}_{53}\text{XH}_{18}$, $\text{X} = \text{B}, \text{N}, \text{O}$) и их адсорбционных комплексов, – были построены в программе Avogadro [13] и предварительно оптимизированы силовым полем MMFF94 [14].

Затем были выполнены полная геометрическая оптимизация и расчёт частот колебаний в гармоническом приближении методом r^2 SCAN-3с [9]. Расчёты проводились в программном пакете ORCA 6.1.0 [15; 16] без ограничений на симметрию. Частотный анализ подтвердил отсутствие мнимых собственных частот для всех оптимизированных структур, что свидетельствует о нахождении систем в локальных минимумах на поверхности потенциальной энергии.

Расчет энергетических параметров адсорбции (ΔE) проводился в рамках стандартной супермолекулярной схемы:

$$\Delta E = E_{\text{C}_{53}\text{XH}_{18} + \text{CH}_4} - E_{\text{C}_{53}\text{XH}_{18}} - E_{\text{CH}_4}, \quad (1)$$

в которой слагаемые $E_{\text{C}_{53}\text{XH}_{18} + \text{CH}_4}$, $E_{\text{C}_{53}\text{XH}_{18}}$ и E_{CH_4} соответствуют полным энергиям сформированного адсорбционного комплекса, чистой (либо мондопированной) углеродной поверхности циркумкоронена и изолированной молекулы CH_4 соответственно. Стоит отметить, что погрешность суперпозиции базисных наборов (BSSE) нивелировалась непосредственно в ходе расчетов r^2 SCAN-3с благодаря интегрированной схеме поправки gCP [17].

Для количественной оценки распределения электронной плотности нами использовалась схема анализа заселенностей по Лёвдину [18], базирующаяся на волновых функциях, полученных методом r^2 SCAN-3с. Визуальное представление атомных структур и графическая интерпретация расчетных данных выполнены в программном комплексе ChemCraft 1.8 [19].

Анализ физико-химической природы связывания CH_4 с поверхностью GQDs реализован посредством процедуры декомпозиции энергии взаимодействия (EDA), выполненной в программе ORCA по классической схеме Морокумы [10]. В рамках используемого метода r^2 SCAN-3с полная энергия взаимодействия (ΔE) представляется как сумма компонент:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{XC}} + \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{disp}}, \quad (2)$$

где вклад ΔE_{elstat} описывает классический электростатический отклик между невозмущенными плотностями зарядов фрагментов; член ΔE_{Pauli} отвечает за стерическое (обменное) отталкивание, диктуемое принципом Паули; ΔE_{XC} – поправка на обменно-корреляционную энергию при переходе от изолированных фрагментов к объединенной системе; составляющая ΔE_{orb} характеризует стабилизацию за счет орбитальной релаксации (эффекты поляризации и межфрагментного переноса заряда), а ΔE_{disp} количественно определяет роль дисперсионных сил в стабилизации системы.

Результаты и обсуждение

На рисунке показаны структуры недопированного и мондопированных GQDs на основе циркумкоронена, а также их адсорбционные комплексы с молекулой CH_4 .

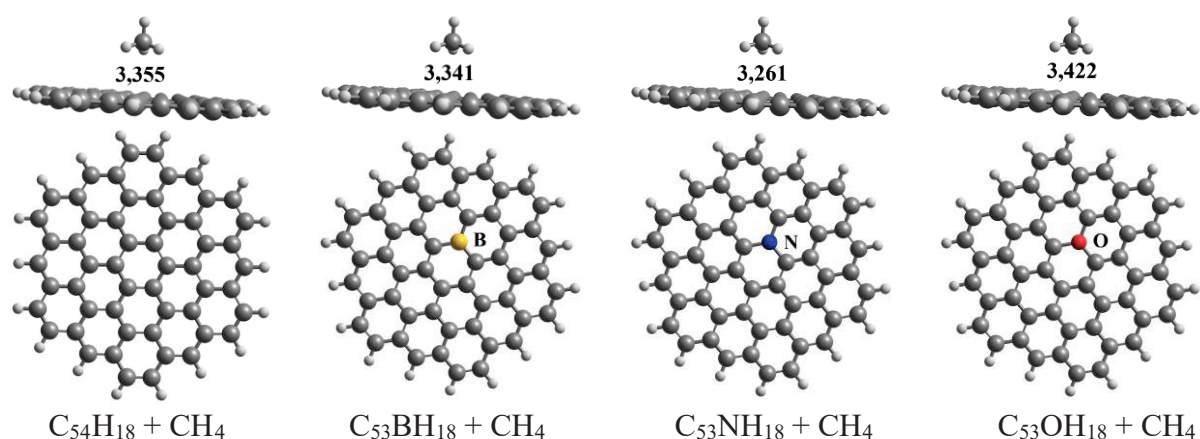


Рис. Графеновые квантовые точки (нижний ряд) и их адсорбционные комплексы с CH_4 (верхний ряд). Цифрами указано расстояние в ангстремах от молекулы CH_4 до графеновой плоскости

В таблице представлены результаты анализа разложения энергии взаимодействия (EDA), полученные с использованием композитного метода r^2 SCAN-3с для адсорбционных комплексов CH_4 с недопированной графеновой квантовой точкой ($C_{54}H_{18}$) и её монодопированными аналогами ($C_{53}XH_{18}$, где $X = B, N, O$).

Таблица. Энергетические компоненты взаимодействия GQDs с CH_4 по данным EDA

Структуры	$C_{53}BH_{18} + CH_4$	$C_{54}H_{18} + CH_4$	$C_{53}NH_{18} + CH_4$	$C_{53}OH_{18} + CH_4$
ΔE , кДж/моль	-11,732	-11,627	-13,306	-13,183
ΔE_{orb} , кДж/моль	-2,594	-2,430	-2,946	-4,088
ΔE_{elstat} , кДж/моль	-5,342	-5,120	-5,892	-8,461
ΔE_{Pauli} , кДж/моль	25,626	24,711	25,758	35,207
ΔE_{XC} , кДж/моль	-22,423	-21,792	-23,120	-28,281
ΔE_{disp} , кДж/моль	-7,017	-6,996	-7,100	-7,561

Наибольшая стабильность адсорбционных комплексов наблюдается для систем с гетероатомным допированием N и O: $C_{53}NH_{18} + CH_4$ и $C_{53}OH_{18} + CH_4$. Несмотря на усиление взаимодействия, абсолютные значения ΔE остаются в диапазоне, характерном для физической адсорбции, что подтверждает отсутствие образования ковалентных связей между CH_4 и поверхностью GQDs.

Дисперсионный вклад (ΔE_{disp}) является основным стабилизирующим фактором во всех исследованных системах, составляя 60–65 % от модуля полной энергии связи (ΔE). Наиболее выраженное значение ΔE_{disp} зафиксировано в случае O-допированной системы. Такая тенденция вполне закономерна и коррелирует с ростом поляризуемости

поверхности при интеграции в углеродный каркас электроотрицательного гетероатома. Этот факт еще раз указывает на то, что адекватное моделирование адсорбции неполярных молекул на наноуглероде принципиально невозможно без прецизионного учета дисперсионных сил.

Что касается электростатической составляющей (ΔE_{elstat}), здесь прослеживается отчетливая интенсификация взаимодействия в ряду $B < N < O$. Столь заметный рост электростатики при переходе к кислородсодержащей структуре объясняется возникновением локального дипольного момента. Высокая электроотрицательность кислорода провоцирует перераспределение электронной плотности, что, в свою очередь, усиливает притяжение к квадрупольному моменту молекулы CH_4 . Примечательно, что орбитальный вклад (ΔE_{orb}), ответственный за эффекты перекрывания и переноса заряда, также достигает своего пика для системы $\text{C}_{53}\text{OH}_{18} + \text{CH}_4$. Тем не менее, его абсолютный вес в общей энергетике остается значительно ниже дисперсионного и электростатического слагаемых, что лишний раз подтверждает преимущественно нековалентную природу формирующейся связи.

Заключение

Гетероатомы B, N, O повышают энергию адсорбции CH_4 на мондопированных GQDs за счет электростатического и дисперсионного взаимодействия (притяжения). Во всех исследованных адсорбционных структурах GQDs преобладают дисперсионные взаимодействия, что можно объяснить неполярностью молекулы CH_4 , и это подтверждает факт физической адсорбции. Увеличение притяжения при кислородном мондопировании сопровождается ростом обменного отталкивания, что ограничивает выигрыш в энергии связи; данное ограничение необходимо учитывать при подборе атомов допантов и их положения для оптимизации адсорбционных свойств GQDs.

Литература

1. Цивадзе, А. Ю. Адсорбционные системы аккумуляции метана на основе углеродных пористых структур / А. Ю. Цивадзе, О. Е. Аксютин, А. Г. Ишков [и др.] // Успехи химии. 2018. Т. 87, № 10. – С. 950–983.
2. Zhang, J. Solubility of Carbon Dioxide in Five Ionic Liquids from (283.15 to 343.15) K / J. Zhang, X. Wang, Z. Liu [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. 2015. Vol. 60, no. 12. – Pp. 3706–3712.
3. Zhang, X. Methane storage in large-pore metal-organic frameworks / X. Zhang, K. Konstas, M. R. Hill [et al.] // Nanoscale. 2012. Vol. 4, no. 4. – Pp. 1069–1074.
4. Zhang, Y. Adsorption of CH_4 and CO_2 on Graphene-Based Structures: A Molecular Dynamics and Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study / Y. Zhang, L. Zhou, S. Zhou [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. Vol. 119, no. 22. – Pp. 12433–12441.
5. Дамыров, У. М. Квантово-химическая оценка адсорбции катионов щелочных металлов на кислородфункционализированных графеновых квантовых точках / У. М. Дамыров, С. И. Сулейманов, К. Ш. Рабаданов // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. 2025. Т. 40, вып. 3. – С. 120–128.

6. Zhao, L. Enhanced adsorption of CO on B, N, Ni co-doped graphene: A first-principles study / L. Zhao, Y. Zou, Y. She [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2025. Vol. 189. – Art. 109307.
7. Bhuiya, M. Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for Efficient Detection of Toxic Gas / M. Bhuiya, S. Kumar, A. Kumar [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. 2024. Vol. 53, no. 7. – Pp. 3569–3581.
8. Li, Y. Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots with Oxygen-Rich Functional Groups / Y. Li, Y. Zhao, H. Cheng [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134, no. 1. – Pp. 15–18.
9. Grimme, S. r^2 SCAN-3c: A "Swiss army knife" composite electronic-structure method / S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. Vol. 154, no. 6. – P. 064103.
10. Kitaura, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation / K. Kitaura, K. Morokuma // *International Journal of Quantum Chemistry*. 1976. Vol. 10, no. 2. – Pp. 325–340.
11. Malček, M. A DFT and QTAIM study of the adsorption of organic molecules over the copper-doped coronene and circumcoronene / M. Malček, M. N. D. S. Cordeiro // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018. Vol. 95. – Pp. 59–70.
12. Gill, W. A. Exploring the Adsorption Mechanism of N₂O on Graphene: A DFT Study on Circum-Coronene for Catalysis, Sensing, and Energy Storage Applications / W. A. Gill, M. R. S. A. Janjua // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2023. Vol. 127, no. 26. – Pp. 5591–5601.
13. Hanwell, M. D. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform / M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie [et al.] // *Journal of Cheminformatics*. 2012. Vol. 4, no. 1. – P. 17.
14. Halgren, T. A. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94 / T. A. Halgren // *Journal of Computational Chemistry*. 1996. Vol. 17, no. 5–6. – Pp. 490–519.
15. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // *WIREs Computational Molecular Science*. 2012. Vol. 2, no. 1. – Pp. 73–78.
16. Neese, F. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. Vol. 152, no. 22. – P. 224108.
17. Kruse, H. A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems / H. Kruse, S. Grimme // *The Journal of Chemical Physics*. 2012. Vol. 136, no. 15. – P. 154101.
18. Löwdin, P. O. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals / P. O. Löwdin // *The Journal of Chemical Physics*. 1950. Vol. 18, no. 3. – Pp. 365–375.
19. Chemcraft: graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. – URL: <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 27.03.2026).

Поступила в редакцию 27 марта 2026 г.

Принята 21 апреля 2026 г.

UDC 541.49

DOI: 10.21779/2542-0321-2026-41-2-71–77

The Nature of Bonding in Methane Adsorption on O-, N-, and B-Monodoped Graphene Quantum Dots: EDA Analysis Within the r^2 SCAN-3c Method

Yu. M. Sultanov¹, S. M. Ramazanova¹, S. I. Suleymanov², M. V. Kadiev², M. E. Nadirov³,
F. M. Khalikova³

¹ Dagestan State Technical University; Russia, 367026, Makhachkala, Imam Shamil av., 70; yusultanov@mail.ru

² 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

³ Dagestan State University; Russia, 367000, M. Gadzhiev st., 43a

Abstract. This work presents a study of methane adsorption energetics on pristine and B-, N-, and O-monodoped graphene quantum dots. Circumcoronene was selected as a model system for the graphene quantum dots. Quantum chemical calculations were performed using the r^2 SCAN-3c composite method, ensuring accurate treatment of dispersion effects at a moderate computational cost. The nature of the intermolecular interaction was analyzed in detail using Energy Decomposition Analysis (EDA) within the ORCA package. It was found that in all systems studied, dispersion interaction is the dominant stabilizing factor, accounting for the bulk of the binding energy and confirming the physisorption nature of the nonpolar methane molecule. Heteroatom doping, particularly with nitrogen and oxygen atoms, moderately enhances the interaction due to an increase in electrostatic and dispersion contributions. However, a compensating increase in Pauli exchange repulsion, caused by a decrease in the equilibrium distance, significantly limits the overall gain in binding energy.

Keywords: monodoped graphene quantum dots, methane, adsorption, dispersion interaction, r^2 SCAN-3c.

Received 27 March, 2026

Accepted 21 April, 2026