



УДК 547.422.22

Квантово-химическое моделирование взаимодействий этиленгликоля и углеродных наночастиц

Белякова Н.В., Бутырская Е.В., Нечаева Л.С.,
Шапошник В.А., Селеменев В.Ф.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 27.04.2016 г.

Выполнено квантово-химическое моделирование взаимодействия этиленгликоля с фуллереном и углеродными нанотрубками с закрытыми и открытыми концами. Рассчитаны энергии адсорбции систем этиленгликоль – углеродная наночастица в газовой фазе и водной среде. Выявлено, что адсорбция этиленгликоля на открытых концах углеродных нанотрубок является более предпочтительной, чем на боковой поверхности и закрытых фуллереновыми шапками концах наночастицы.

Ключевые слова: этиленгликоль, углеродные нанотрубки, фуллерен, квантово-химический расчет, адсорбция

Quantum-chemical modeling of the interactions of ethylene glycol and carbon nanoparticles

Belyakova N.V., Butyrskaya E.V., Nechaeva L.S.,
Shaposhnik V.A., Selemenev V.F.

Voronezh State University, Voronezh

Quantum-chemical calculation of the energy of adsorption of ethylene glycol on the C_{60} fullerene, carbon nanotubes chirality (4,4) and (6,6) with open ends and the chirality of a CNT (5,5) with a closed end cap fullerene was performed to investigate the adsorption properties of carbon nanoparticles (CNP) to ethylene glycol (EG).

Optimization of structures was carried out using the program Gaussian 09 by B3LYP/6-31G (d, p), taking into account the dispersion GD3 amendment. Accounting dispersion correction allows to get the energy of sorption properties of CNP with an increase in the accuracy of the simulated matches sorbent characteristics with the properties of the sorbent since real CNP possess high polarizability. Ethylene glycol was placed in two ways: on the outer side and the end of the nanotube structures in the starting CNT-EG.

The main reasons for the adsorption of ethylene carbon nanoparticles are hydrophobic and van der Waals interactions. The contribution of van der Waals interactions caused by high polarizability CNP. The calculated energy of adsorption on the carbon nanoparticles EG range from 9 to 13 kcal/mol in the gas phase and from 8 to 10 kcal/mol in an aqueous medium. The calculated energy of adsorption of ethylene glycol at a closed end and a side surface of the CNT is less than those of the open ends of the nanoparticles. Quantum-chemical modeling showed that the adsorption of ethylene on the open ends of the nanotubes is more likely than on the side surfaces of CNTs.

Keywords: ethyleneglycol, carbon nanotubes, fullerene, quantum-chemical calculations, adsorption

Введение

Этиленгликоль (ЭГ) широко применяется в качестве компонента автомобильных антифризов и моторных масел [1]. Установлено, что введение углеродных нанотрубок (УНТ) в моторные масла, значительно повышает их теплопроводность [2]. Введение углеродных наночастиц (УНЧ) в антифризы повышает их антикоррозионные свойства, что является несомненным преимуществом, поскольку ЭГ коррозионно активен. УНТ действуют как микроадсорбенты частиц, участвующих в процессе коррозии. Вследствие этого существенно снижаются скорости катодной и анодной реакций, что повышает эффективность антикоррозионной защиты покрытия.

В свою очередь этиленгликоль улучшает диспергируемость УНТ в различных системах [3], что существенно для приготовления суспензий этиленгликоль – УНТ – вода, поскольку одной из проблем их получения является склонность УНТ к образованию агломератов. Таким образом исследование систем ЭГ – УНЧ является значимым для большого числа практических приложений.

Известно, что в УНТ более реакционноспособными считаются их дефектные места [4], одними из которых являются конечные участки трубок. При синтезе часть нанотрубок закрыта фуллереновыми шапками [5], на которых также возможна адсорбция. Анализ литературных источников показывает, что методами полевой ионной и автоэлектронной микроскопии наблюдались углеродные наночастицы УНТ как с закрытыми, так и открытыми концами [6-8]. Кроме адсорбции на концах УНТ возможна адсорбция на боковых стенках, которую нельзя игнорировать вследствие большой площади боковой поверхности. Поэтому в настоящей работе выполнено компьютерное моделирование системы ЭГ – УНЧ при боковом и концевом расположении адсорбата на нанотрубках с открытыми и закрытыми концами и фуллерене C_{60} . Для анализа адсорбционных свойств УНЧ к ЭГ проведен квантово-химический расчет энергии адсорбции этиленгликоля на углеродных наночастицах различной структуры в газовой фазе и водной среде.

Теоретическая часть

Объекты исследования. В качестве сорбентов выбраны фуллерен C_{60} , углеродные нанотрубки хиральности (4,4) и (6,6) с открытыми концами длиной 8.61 Å и УНТ хиральности (5,5) с закрытым фуллереновой шапкой концом. В качестве сорбата был использован этиленгликоль.

Компьютерное моделирование систем ЭГ – УНЧ. Оптимизация структур проводилась с использованием программы Gaussian 09 [9, 10] методом B3LYP/6-31G(d,p) с учетом дисперсионной поправки GD3 [11] в Сибирском Суперкомпьютерном центре института Вычислительной математики и математической геофизики Сибирского отделения Российской академии наук [12]. Поскольку УНЧ обладают высокой поляризуемостью, учет дисперсионной поправки позволяет получить энергии сорбционных свойств УНЧ с повышением точности совпадения характеристик моделируемого сорбента со свойствами реального сорбента. В стартовых структурах УНТ-ЭГ этиленгликоль располагался двумя способами: на внешней боковой стороне и конце нанотрубки. Для исследованных структур была выполнена проверка на отсутствие в ИК спектре мнимых частот. Учет растворителя (воды) произведен с использованием модели РСМ [13].

Энергии адсорбции рассчитывались по формуле:

$$E^{adc} = E^{сорбат} + E^{УНТ} - E^{сорбат+УНТ}$$

$E^{адс}$ - энергия адсорбции, $E^{сорбат}$ - энергия частицы, сорбция которой изучается, $E^{УНТ}$ - энергия УНТ, $E^{сорбат+УНТ}$ - энергия системы УНТ-сорбированная частица, все энергии рассчитаны с учетом дисперсионных поправок.

Обсуждение результатов

Оптимизированные структуры исследованных систем представлены на рис. 1-2, энергетические характеристики – в табл. 1-2.

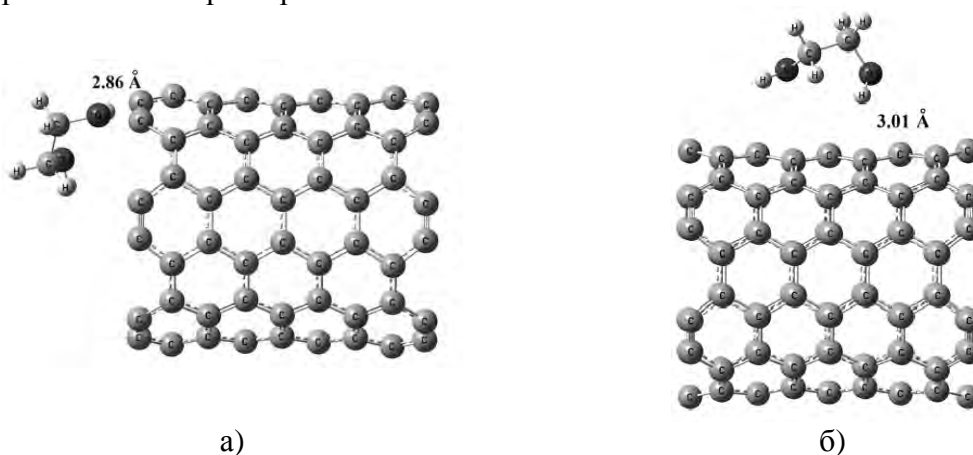


Рис. 1. Оптимизированные структуры систем этиленгликоль – УНТ (6,6) при адсорбции ЭГ концом (а) и боковой поверхностью нанотрубки (б) в газовой фазе. В (Å) указаны расстояния от атома кислорода этиленгликоля до ближайшего атома углерода наночастицы

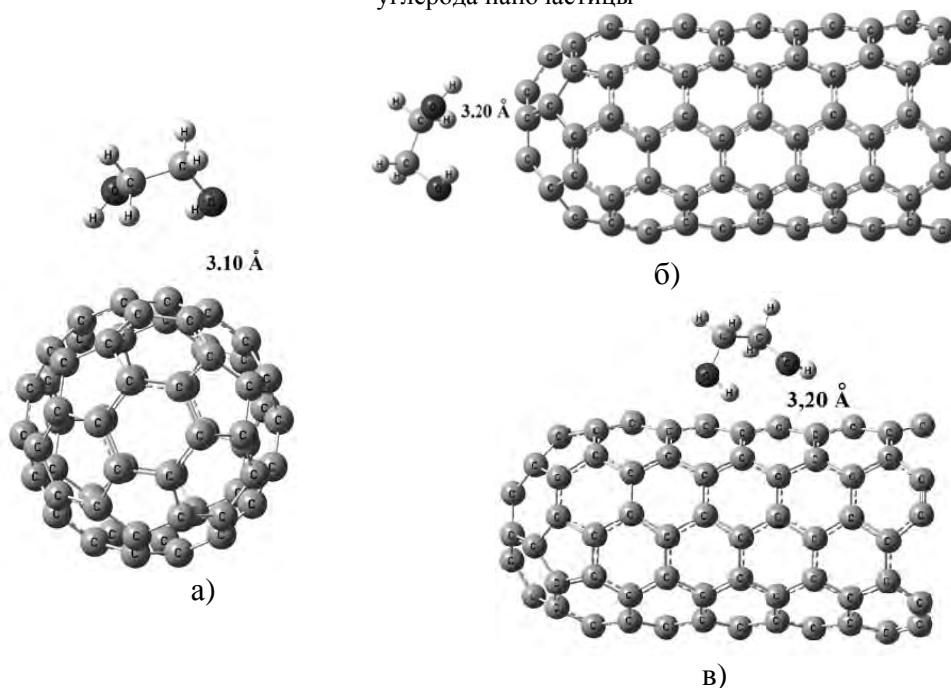


Рис. 2. Оптимизированные структуры этиленгликоль - С60 (а); ЭГ - УНТ хиральности (5,5) при адсорбции закрытым концом (б) и боковой поверхностью нанотрубки (в) в газовой фазе. В (Å) указаны расстояния от атома кислорода этиленгликоля до ближайшего атома углерода наночастицы

Таблица 1. Рассчитанные энергии адсорбции этиленгликоля углеродными нанотрубками хиральности (4,4) и (6,6) с открытыми концами в газовой фазе и водной среде

Расположение сорбата относительно УНТ	Энергии адсорбции, ккал/моль			
	ЭГ+УНТ (4,4)		ЭГ+УНТ (6,6)	
	Газовая фаза	Вода	Газовая фаза	Вода
Концевое ($E_{\text{конц}}$)	12.89	10.43	13.35	10.56
Боковое ($E_{\text{бок}}$)	9.03	7.91	10.70	8.33
$\frac{E_{\text{конц}} - E_{\text{бок}}}{kT}$, T = 293.15 K	6.6	4.3	4,5	3.8
α	752.3	75.5	94.4	45.9

Таблица 2. Рассчитанные энергии адсорбции этиленгликоля фуллереном C₆₀ и УНТ хиральности (5,5) с закрытым фуллереновой шапкой концом в газовой фазе и водной среде

Расположение сорбата относительно наночастицы	Энергии адсорбции, ккал/моль			
	ЭГ+УНТ (5,5)		ЭГ+C ₆₀	
	Газовая фаза	Вода	Газовая фаза	Вода
Концевое ($E_{\text{конц}}$)	11.94	9.42	12.07	9.47
Боковое ($E_{\text{бок}}$)	12.11	9.69		

Структуры систем ЭГ - углеродная наночастица в газовой фазе и водной среде отличаются только тем, что в водном окружении расстояние между адсорбатом и наночастицей увеличивается примерно на 0.05-0.07 Å.

Основными причинами адсорбции углеродными наночастицами этиленгликоля являются гидрофобные и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Вклад гидрофобных взаимодействий обусловлен тем, что ЭГ являясь более крупной молекулой по сравнению с молекулой воды разрушает сетку водородных связей в водном окружении вблизи себя. Энергия водородных связей между молекулами воды и этиленгликолем меньше энергии водородных связей между молекулами воды друг с другом (ЭГ обладает отрицательной гидратацией). Поэтому молекулы воды стремятся "вытолкнуть" молекулу этиленгликоля к поверхности УНЧ, поскольку им энергетически выгоднее образовать водородные связи друг с другом, чем с молекулой этиленгликоля.

Вклад Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий обусловлен высокой поляризуемостью УНЧ [14], что обуславливает положительные величины энергий адсорбции в газовой фазе, где гидрофобные взаимодействия отсутствуют. Как видно из табл. 1, энергии адсорбции этиленгликоля боковой поверхностью УНТ меньше таковых при адсорбции концом УНТ. Применение модели сольватации снижает эффективность адсорбции, однако не меняет указанного соотношения.

Отношение вероятностей адсорбции конечным участком и боковой поверхностью УНТ определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{P_{\text{конц}}}{P_{\text{бок}}} \sim \exp\left(\frac{E_{\text{конц}} - E_{\text{бок}}}{kT}\right),$$

k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

Результаты расчета величины α для T=293.15 K представлены в последней строке табл. 1. Как следует из таблицы вероятность адсорбции ЭГ концом УНТ существенно выше вероятности адсорбции боковой поверхностью нанотрубки. Поэтому в первую очередь ЭГ будет адсорбироваться конечным участком УНТ. После за-

полнения данных адсорбционных центров начнется адсорбция боковой поверхностью.

Как видно из табл. 2, для УНТ (5,5) с закрытым концом энергии адсорбции ЭГ при концевом и боковом положении сорбата отличаются незначительно. В связи с тем, что УНТ (5,5) закрыта фуллереновой шапкой, рассчитанные энергии взаимодействия ЭГ с фуллереном C_{60} и нанотрубкой (5,5) имеют близкие значения (табл. 2). Рассчитанные энергии адсорбции этиленгликоля на закрытом конце меньше таковых для открытых концов УНТ.

Заключение

Проведенное квантово-химическое моделирование показало, что рассчитанные значения энергии адсорбции этиленгликоля на открытых концах углеродных нанотрубок больше таковых при адсорбции на боковых поверхностях и закрытых фуллереновыми шапками концах наночастиц. Полученные результаты могут быть использованы для разработки методов выделения этиленгликоля из водных растворов углеродными наночастицами.

Список литературы

1. Widmalm G., Pastor R.W. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992. Vol. 88. No 13. pp. 1747-1754.
2. Liu M.S., Lin M.C., Huang I.T., Wang C.-C. // *Int. Commun. Heat Mass Transfer*. 2005. Vol. 32. No 9. pp. 1202-1210.
3. Vaisman L., Marom G., Wagner H.D. // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16. No 3. pp. 357-363.
4. Hirsch A., Vostrowsky O. // *Top Curr Chem.* 2005. Vol. 245. pp. 193-237.
5. Раков Э.Г. *Нанотрубки и фуллерены*. Мо. Логос. 2006. 376 с.
6. Lovall D. et al. // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61. No 8. pp. 5683.
7. Xue Z.Q. et al. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2000. Vol. 16. No 1-2. pp. 17-21.
8. Liu W. et al. // *Ultramicroscopy*. 2003. Vol. 94. No 3-4. pp. 175-182.
9. Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 09*. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
10. Бутырская Е.В. *Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView*. М. Солон. Пресс. 2011. 224 с.
11. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132. pp. 154104.
12. <http://www2.sccc.ru>
13. Foresman J.B. et al. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. No 40. pp. 16098-16104.
14. Wang X., Liu Y., Tao S., Xing B. // *Carbon*. 2010. Vol. 48. No 13. pp. 3721-3728.

References

1. Widmalm G., Pastor R.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, Vol. 88, No 13, pp. 1747-1754. DOI: 10.1039/FT9928801747.
2. Liu M.S., Lin M.C., Huang I.T., Wang C.-C., *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 2005, Vol. 32, No 9, pp. 1202-1210. doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2005.05.005
3. Vaisman L., Marom G., Wagner H.D., *Adv. Funct. Mater.*, 2006, Vol. 16, No 3, pp. 357-363. DOI: 10.1002/adfm.200500142.
4. Hirsch A., Vostrowsky O., *Top Curr Chem.*, 2005, Vol. 245, pp. 193-237.
5. Rakov Je.G., *Nanotrubki i fullereny*. М., Logos, 2006, 376 p.
6. Lovall D. et al., *Phys. Rev. B*, 2000, Vol. 61, No 8, pp. 5683. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.5683.
7. Xue Z.Q. et al., *Mater. Sci. Eng. C.*, 2000, Vol. 16, No 1-2, pp. 17-21. DOI: 10.1016/S0928-4931(01)00290-9.

8. Liu W. et al., *Ultramicroscopy*, 2003, Vol. 94, No 3-4, pp. 175-182. DOI:10.1016/S0304-3991(02)00262-0.
9. Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
10. Бутырская Е.В., *Komp'yuternaja himija: osnovy teorii i rabota s programmami Gaussian i GaussView*, М., Solon, Press, 2011, 224 p.
11. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H., *J. Chem. Phys.*, 2010, Vol. 132, pp. 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.
12. <http://www2.sccc.ru>
13. Foresman J.B. et al., *J. Phys. Chem.*, 1996, Vol. 100, No 40, pp. 16098-16104. DOI: 10.1021/jp960488j.
14. Wang X., Liu Y., Tao S., Xing B., *Carbon*, 2010, Vol. 48, No 13, pp. 3721-3728. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.06.034.

Белякова Наталья Васильевна – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Бутырская Елена Васильевна - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Нечаева Людмила Станиславовна – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Селеменов Владимир Федорович - д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Belyakova Natalija V. - postgraduate student of department of analytical chemistry of chemical faculty Voronezh State University, Voronezh, E-mail: antonymat@yandex.ru

Butyrskaya Elena V. - doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry of chemical faculty Voronezh State University, Voronezh, E-mail: bev5105@yandex.ru

Nechaeva Ludmila S. - cand. chem. sci., scientific researcher of department of analytical chemistry of chemical faculty Voronezh State University, Voronezh, E-mail: lsnechaeva06@yandex.ru

Shaposhnik Vladimir A. - doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry of chemical faculty Voronezh State University, Voronezh

Selemenev Vladimir F. - doctor of chemical sciences, professor, head of analytical chemistry department of chemical faculty Voronezh State University, Voronezh