

УДК 544.723

**З'ЯСУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ОПТИЧНОГО МОНІТОРИНГУ
АДСОРБЦІЇ АНІОНІВ CrO_4^{2-} НА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУРАХ
ШЛЯХОМ ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ**

В. В. Бойко, кандидат фізико-математичних наук, доцент

E-mail: boyko_v@nubip.edu.ua

Національний університет біоресурсів та природокористування України

***С. Г. Неділько, доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник***

E-mail: SNedilko@univ.kiev.ua

В. І. Борисюк, аспірант

E-mail: borysyukviktor@gmail.com

***Ю. А. Хижний, кандидат фізико-математичних наук, старший
співробітник***

E-mail: hizhnyi@univ.kiev.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Анотація. Пошук нових адсорбційних матеріалів для створення ефективних схем очищення води від важких металів є важливим науковим і технологічним завданням. Матеріали на основі вуглецевих наноструктурних матеріалів, зокрема ВНТ, розглядаються як перспективні адсорбенти для такої задачі. Застосування процедур оптичного моніторингу процесу адсорбції аніонів важких металів, зокрема аніонів CrO_4^{2-} , на вуглецевих наноструктурах може значно підвищити ефективність методів очистки і сприятиме створенню нових ефективних технологій захисту навколишнього середовища. В цій роботі аналізується принципова можливість оптичного моніторингу адсорбції (зокрема, детектування самого факту адсорбції) аніонів CrO_4^{2-} на поверхні вуглецевих наноструктур – ВНТ та графену. Аналіз проведено на основі результатів теоретичних розрахунків спектрів КР та ІЧ поглинання аніонів CrO_4^{2-} , які одержано в наближенні ТФГ (DFT), «до» та «після» адсорбції на поверхні вуглецевих наноструктур.

У роботі виконано теоретичні розрахунки електронної структури ВНТ і графену із адсорбованими на їх поверхні молекулами. Розрахунки проводилися із використанням програмного пакета Gaussian 09 в рамках теорії функціоналу електронної густини.

Шляхом розрахунків знайдено дві адсорбційні конфігурації аніонів CrO_4^{2-} на одношаровому листі графена. З'ясовано, що для всіх адсорбційних конфігурацій мають місце помітні зміни в частотах валентних коливань самого хроматного молекулярного аніона. В першій конфігурації частота коливання $\nu_1(A_1)$ зростає на 122 см^{-1} (із 858 до 980 см^{-1}) відносно частоти відповідного коливання «вільного» молекулярного аніона CrO_4^{2-} . Коливання $\nu_3(T_2)$ зазнає зняття виродження і має також значно вищі частоти (1014 , 1016 та 1036 см^{-1}), у порівнянні із випадком «вільного» молекулярного аніона. З цих трьох компонентів розщеплення найбільш інтенсивний внесок до спектра КР дає компонент із частотою 1016 см^{-1} - він формує окрему смугу в спектрі. В іншій адсорбційній конфігурації частота валентного коливання $\nu_1(A_1)$ зміщується незначно, у порівнянні із відповідною частотою вільного аніона CrO_4^{2-} (з 858 до 869 см^{-1}). В свою чергу, із коливання $\nu_3(T_2)$ знімається виродження і воно значно розщеплюється: на три компоненти з частотами 725 , 751 та 962 см^{-1} . Компоненти із частотами 725 та 751 см^{-1} формують смуги спектра КР іншої конфігурації, які відсутні в спектрі графена без адсорбованого аніона.

Розраховані спектри КР та ІЧ-поглинання молекулярних аніонів CrO_4^{2-} , адсорбованих на поверхні графену та ВНТ(5,5), в порівнянні із відповідними спектрами «вільних» молекулярних аніонів CrO_4^{2-} суттєво відрізняються (валентні коливання зміщуються майже на 100 см^{-1}), що доводить принципову можливість експериментального детектування факту адсорбції аніонів CrO_4^{2-} . Отже, спектроскопію КР та ІЧ-поглинання слід вважати перспективними методами моніторингу процесів адсорбції МА CrO_4^{2-} на поверхні вуглецевих наноматеріалів.

Ключові слова: вуглець, нанотрубки, адсорбція, молекули, електронна структура

Актуальність. Детектування вмісту і видалення важких металів із стічних вод є також актуальною технологічною та промисловою потребою. Один з найбільш перспективних методів очищення води від важких металів є їх адсорбція на штучних адсорбентах. Пошук нових адсорбційних матеріалів для створення ефективних схем очищення є важливим науковим і технологічним завданням. Матеріали на основі вуглецевих наноструктурних матеріалів, зокрема ВНТ, розглядаються, також, як перспективні адсорбенти важких металів. Серед інших адсорбентів, ВНТ характеризуються цілим рядом різних важливих властивостей, що обумовлено великою площею їх поверхні і, в цілому, - високою адсорбційною здатністю вуглецевої поверхні до багатьох токсичних молекул.

Визначення взаємозв'язку, особливостей просторової будови та електронної структури ВНТ, що адсорбували на поверхні молекули, із їх оптичними властивостями є важливою задачею фізики і покликане полегшити спрямовану розробку матеріалів, оптимальних для певного напрямку практичних застосувань. Оптична лазерна спектроскопія є потужним інструментом для виявлення самого факту адсорбції в досліджених системах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Матеріали на основі вуглецевих наноструктурних матеріалів, зокрема ВНТ, розглядаються як дуже перспективні адсорбенти важких металів [1, 2]. Серед інших адсорбентів, ВНТ характеризуються цілим рядом різних важливих властивостей, що обумовлено великою площею їх поверхні і в цілому високою адсорбційною здатністю вуглецевої поверхні до багатьох токсичних молекул [3].

Властивості ВНТ, як адсорбційних матеріалів для сполук Cr (VI), що містяться у воді, інтенсивно вивчалися протягом останнього десятиліття [4, 5]. Результати робіт [4, 6] вказують на те, що матеріали на основі ВНТ, в цілому, є ефективними для видалення МА, однак на мономолекулярному рівні, механізм взаємодії МА на поверхні ВНТ є недостатньо вивченими, незважаючи на великий обсяг накопичених експериментальних даних.

Детектування і видалення молекул, які містять молекулярні аніони CrO_4^{2-} , є важливою задачею, так як вони є складовими різноманітних матеріалів, що широко використовуються у промисловості, а отже, завжди існує загроза забруднення цими сполуками навколишнього середовища. ВНТ, як адсорбери CrO_4^{2-} - сполук, вже досліджувалися протягом останнього десятиліття і було показано ефективність такого використання [7]. Однак, можливості оптичного моніторингу адсорбції аніонів CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ не досліджувалися.

Мета дослідження – з'ясування механізмів взаємодії молекулярних аніонів CrO_4^{2-} з поверхнею вуглецевих нанотрубок шляхом теоретичного моделювання їх електронної структури та розрахунків коливальних спектрів. Аналіз розрахунків та формулювання висновків щодо можливості спектроскопічного моніторингу

процесів адсорбції хроматних молекулярних аніонів CrO_4^{2-} на поверхні ВНТ є необхідними для досягнення поставленої мети.

Матеріали і методи дослідження. Вуглецеві нанотрубки в розрахунках моделювалися, як молекулярні кластери. При використанні молекулярних кластерів для розрахунків адсорбції головною умовою моделювання є мінімізація впливу крайніх частин кластера на його центральну частину, де розташовується адсорбована молекула.

Для моделювання ВНТ (5,5) та графену були побудовані кластери із складом $\text{C}_{210}\text{H}_{20}$ і $\text{C}_{54}\text{H}_{20}$, відповідно. Щоб компенсувати ефекти обірваних зв'язків С-С, 12 крайніх вуглецевих атомів кластера були замінені атомами водню. Для моделювання домішок бору (азоту), один атом вуглецю в центральному кільці "С₆" кластера був заміщений атомом бору (азоту). Перед геометричною оптимізацією, молекулярні аніони були поміщені на відстань 1,8 Å від поверхні ВНТ в безпосередній близькості від атома бору чи азоту.

Загальний заряд системи «нелегована ВНТ (5,5) чи графен + молекулярний аніон» було взято в розрахунках рівним $-2e$, оскільки нелегована ВНТ вважається електрично нейтральною. В той же час, додаткові заряди, $-3e$ ($-1e$) були надані в розрахунках системам, що складаються із ВНТ (графену) легованих бором (азотом).

Слід зазначити, що так як довжини реальних ВНТ перевищують їх діаметр на кілька порядків величини, то ВНТ, змодельовані в кластерах, мають бути досить довгими, щоб гарантувати незначний вплив бічних поверхонь на центральні області, де розташовані домішки бору чи азоту та адсорбовані молекулярні аніони. Щоб перевірити, чи задовольняється ця умова, було проведено додаткові геометрично-оптимізовані розрахунки кластерів ВНТ (5,5) та графену. Було з'ясовано, що при видаленні двох крайніх вуглецевих "кілець" з обох боків кластерів ВНТ (5,5) відбуваються незначні зміни (в межах 0,3%) відстані С-С в центральних областях кластерів. Із геометрично-оптимізованих розрахунків були отримані наступні розміри нелегованого кластера ВНТ (5,5): довжина і діаметр нелегованого кластера ВНТ (5,5) є $\sim 26.5\text{Å}$ та $\sim 6,8\text{Å}$, відповідно. Характерні розміри нелегованого

кластера графену (максимальна відстань між ядрами Н, розташованих з протилежних боків) $\epsilon \sim 13,6 \times 11,7 \text{ \AA}$.

Розрахунки проводилися за допомогою програмного пакету Gaussian 09 [8]. Для квантово-хімічних розрахунків було використано метод DFT із функціоналом B3LYP та з різними базисами, типовими для розрахункових досліджень адсорбції молекул на поверхні ВНТ.

Результати досліджень та їх обговорення Очевидно, якщо розглянути суперпозицію спектрів коливальних частот ізольованого («вільного») МА і окремої ВНТ (або ж листа графена як наближення ВНТ великого діаметру) та порівняти цей сумарний спектр із спектром системи «ВНТ – адсорбований МА», то спостережувані відмінності, слід пояснювати доконаним фактом адсорбції молекулярного аніона на вуглецевій поверхні.

На рис. 1 показано існування двох станів для системи « CrO_4^{2-} аніон адсорбований на поверхні листа графену» (представлено їх геометрично оптимізовані структури).

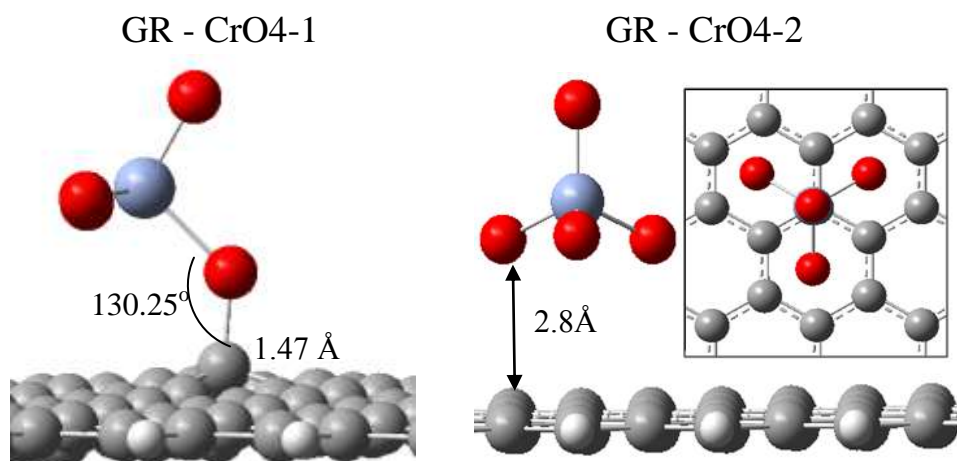


Рис. 1. Геометрично оптимізовані структури МА CrO_4^{2-} , адсорбованого на поверхні листа графену (показано тільки центральну частину листа графена)

Молекули форми тетраедра, а до них і належить хроматний аніон, CrO_4^{2-} , у вільному стані, характеризуються чотирма коливальними модами. Серед них: деформаційні коливання, $\nu_2(E)$ та $\nu_4(T_2)$, вироджені двічі та тричі, відповідно, а також, валентні коливання, $\nu_1(A_1)$ та $\nu_3(T_2)$, причому, останнє – вироджене тричі [9]. Спектри КР та ІЧ – поглинання розраховані для вільного МА CrO_4^{2-} , кластера графену та систем «графен – МА» і «ВНТ – МА» показано на рис. 2 та рис. 3.

Розрахований спектр КР коливань «вільного» МА CrO_4^{2-} , де лінії КР мають частоти $\nu_2(E) = 326 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(T_2) = 375 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1(A_1) = 858 \text{ см}^{-1}$, та $\nu_3(T_2) = 882 \text{ см}^{-1}$, можна бачити на рис. 1, а. Видно, що одержані значення досить непогано узгоджуються із діапазонами відповідних частот, вимірними експериментально для гідратованого молекулярного аніона CrO_4^{2-} , що є підтвердженням правильного вибору розрахункових параметрів, застосованих нами при розрахунках.

Також на рис. 2, б наведено розрахований спектр КР кластера графена. Як бачимо, на відміну від відомої ситуації стосовно об'ємного графіта, або ж необмеженого в площині листа графена [10], в цьому спектрі в діапазоні $0 - 1100 \text{ см}^{-1}$ мають місце більше 20 ліній. Їх активність є на два порядки нижчою (див. вставку на рис. 2, б) порівняно із спектром КР відомих високочастотних D, G та D' ліній вуглецевих нанорозмірних матеріалів в діапазоні $1300 - 1600 \text{ см}^{-1}$ [10].

Результати розрахунків також показують, що лінії в спектрі КР графена в діапазонах $300 - 400 \text{ см}^{-1}$ та $800 - 900 \text{ см}^{-1}$ перекриваються за положенням із лініями в спектрі коливань МА CrO_4^{2-} , тобто коливання кластера графена та хроматного молекулярного аніона знаходяться в резонансі, і це має сприяти їх взаємодії. Порівняння спектра КР графену із спектром системи GR-CrO₄-1 підтверджує зазначене. Дійсно, як видно, адсорбція МА супроводжується помітними змінами в інтенсивності ліній обумовлених коливаннями графена у всьому діапазоні від 0 до 1100 см^{-1} (рис. 2, в). Зміни в спектрі КР GR-CrO₄-2, відносно спектра КР графену, виявилися, однак, не настільки помітними (рис. 2, б), що слід пояснювати більш симетричним розташуванням хроматного аніона відносно листа графену для цього випадку (див. рис. 1).

Разом, із тим, для всіх адсорбційних конфігурацій мають місце помітні зміни в частотах валентних коливань самого хроматного молекулярного аніона. Так, в конфігурації GR-CrO₄-1 частота коливання $\nu_1(A_1)$ зростає на 122 см⁻¹ (із 858 до 980 см⁻¹) відносно частоти відповідного коливання «вільного» молекулярного аніона CrO₄²⁻. Мода, в якій домінує коливання $\nu_1(A_1)$ атомів аніона формує інтенсивну смугу при 978 см⁻¹ спектра КР конфігурації GR-CrO₄-1 (смужка при цій частоті також була присутня в спектрі кластера графена, див. рис. 2,б, але з меншою в 14 разів інтенсивністю).

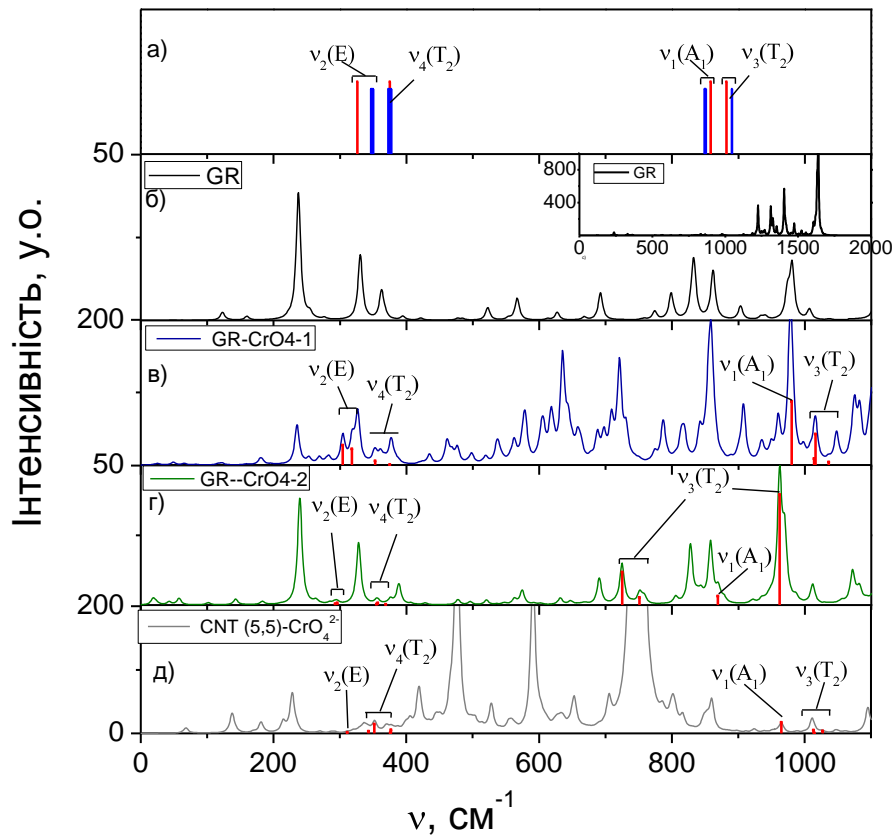


Рис. 2. Спектри КР «вільного» хроматного аніона CrO₄²⁻ (а), кластера графена (б) і адсорбційні конфігурації GR-CrO₄²⁻-1 (в); GR-CrO₄²⁻-2 (з) та CNT (5,5)- CrO₄²⁻ (д)

Лінії червоного кольору показують положення мод, що формуються коливаннями атомів Cr та O, аналогічних до коливань «вільного» хроматного аніона CrO₄²⁻. Експериментальні частоти КР хроматного аніона CrO₄²⁻ (а) подано лініями синього кольору [11].

Коливання $\nu_3(T_2)$ зазнає зняття виродження і має також значно вищі частоти (1014, 1016 та 1036 см^{-1}), у порівнянні із випадком «вільного» молекулярного аніона. З цих трьох компонентів розщеплення найбільш інтенсивний внесок до спектра КР дає компонент і частотою 1016 см^{-1} - він формує окрему смугу в спектрі.

В адсорбційній конфігурації GR-CrO_4^{2-} частота валентного коливання $\nu_1(A_1)$ зміщується незначно, у порівнянні із відповідною частотою вільного аніона CrO_4^{2-} (з 858 до 869 см^{-1} , див. рис. 6.6,г). В свою чергу, із коливання $\nu_3(T_2)$ знімається виродження і це призводить до його значного розщеплення на три компоненти з частотами 725, 751 та 962 см^{-1} . Компоненти із частотами 725 та 751 см^{-1} формують смуги спектра конфігурації GR-CrO_4^{2-} , які відсутні в спектрі графена без адсорбованого аніона (див. рис. 2, б).

Частоти деформаційних коливань аніона зазнали незначних змін в конфігурації GR-CrO_4^{2-} та GR-CrO_4^{2-} , якщо порівнювати із зміщеннями частот валентних коливань для цієї конфігурації.

Для адсорбційної конфігурації $\text{CNT (5.5)-CrO}_4^{2-}$ частота валентного коливання $\nu_1(A_1)$ зміщується $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ у порівнянні із відповідною частотою вільного аніона CrO_4^{2-} (рис. 2, д). Виродження коливання $\nu_3(T_2)$ знімається, що призводить до його розщеплення на три компоненти з частотами 1014, 1015 та 1027 см^{-1} . Така ж ситуація стосовно положень частот, що відповідають валентним коливанням, спостерігається і для конфігурації GR-CrO_4^{2-} . Тож зміни положень валентних коливань в спектрах КР можуть відповідати типу зв'язку між хроматним аніоном та вуглецевими структурами.

В ІЧ – поглинанні тетраедричних аніонів активними є тільки два вироджених коливання: антисиметричне валентне – $\nu_3(T_2)$ та антисиметричне деформаційне – $\nu_4(T_2)$. За даними експериментів, молекулярний аніон CrO_4^{2-} в спектрах ІЧ - поглинання, дійсно, характеризується двома коливальними модами, з частотами коливань: $\nu_3(T_2) = 890$ та $\nu_4(T_2) = 378 \text{ см}^{-1}$ [12]. Лінії на подібних частотах можна бачити у розрахованому нами ІЧ - спектрі аніона CrO_4^{2-} : $\nu_3(T_2) = 882$ та $\nu_4(T_2) = 375$

см⁻¹. Ці частоти непогано узгоджуються із наведеними вище експериментальними даними (рис. 3, а).

З цими міркуваннями узгоджуються результати виконаних нами розрахунків спектрів ІЧ – поглинання (рис. 3). Порівнявши спектр ІЧ - поглинання кластера графена (GR) із поглинанням системи «МА CrO₄²⁻ - графен» в першій конфігурації, GR-CrO4-1, легко знайдемо як повторювані деталі, так і ряд відмінностей. Серед перших, помічаємо, що значна кількість ліній, притаманних початковому графену (рис. 3, б), присутні і в спектрі GR-CrO₄-1. Зазначене, зокрема, стосується ліній в околі ~ 270, 578, 658, 775, 790, 813, 858, 907 та 937 см⁻¹.

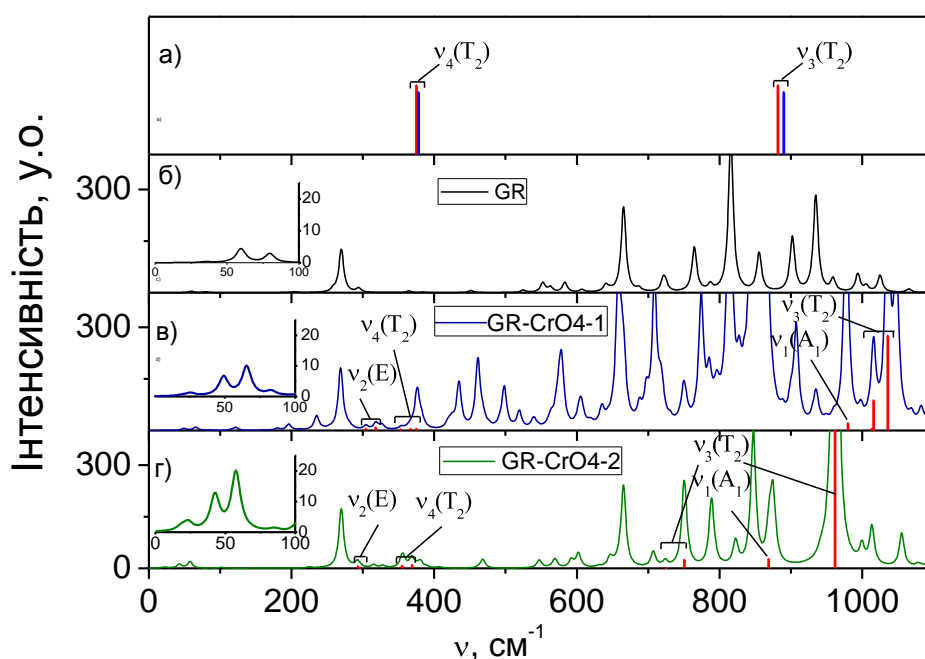


Рис. 3. Спектри ІЧ – поглинання «вільного» хромат-аніона CrO₄²⁻ (а), кластера графену (б) і двох адсорбційних конфігурацій GR-CrO4-1 (в) та GR-CrO4-2 (г).

Лінії червоного кольору показують положення мод, що формуються коливаннями атомів Cr та O аналогічних до коливань “вільного” хроматного аніона CrO₄²⁻. Експериментально виміряні ІЧ - частоти хромат-аніона наведено синіми лініями в частині (а) [12]

До відмінностей слід віднести: а) зміну інтенсивності уже зазначених ліній; б) появу сукупності нових інтенсивних ліній в діапазонах 0 – 120 та 300 – 500 см⁻¹ (рис.

3,в). Аналіз форми коливань показав, що цим діапазоном відповідають, переважно, спільні коливання атомів графену та хроматного аніона. В спектрі ІЧ поглинання конфігурації GR-CrO₄-1 можна виділити декілька мод, які, за формою коливань, відповідають коливанням «вільного» аніона CrO₄²⁻ (позначені червоними лініями на рис. 3, в). Це, насамперед, моди при 1014, 1016 та 1036 см⁻¹, що відповідають компонентам розщеплення антисиметричного коливання $\nu_3(T_2)$. Смуги спектра при 1014 та 1016 см⁻¹ зумовлені коливаннями як атомів МА, так і графену. Однак, лінію з частотою 1036 см⁻¹ сформовано виключно коливанням МА. Інші коливальні моди, обумовлені рухами атомів Cr та O, аналогічними за формою до коливань «вільного» аніона, дають несуттєвий внесок у формування спектра ІЧ – поглинання конфігурації GR-CrO₄-1.

Спектр ІЧ - поглинання конфігурації GR-CrO₄-2 (рис. 3, г), загалом, є більш подібним до розрахованого ІЧ спектра кластера графена без МА, ніж до спектра конфігурації GR-CrO₄-1. Очевидно, більші між'ядерні відстані O – C в другій конфігурації, і як наслідок, менші сили міжатомної взаємодії, призводять до меншої кількості спільних коливань атомів графену та аніона і, відповідно, до менш помітного «спотворення» спектра самого графену. Найбільш сильні зміни спектра ІЧ - поглинання графену при адсорбції МА в конфігурації GR-CrO₄-2 вносить один із компонентів розщеплення валентного коливання хроматного аніона $\nu_3(T_2)$ з частотою 962 см⁻¹ (рис. 3, г). Цей компонент формує лінію, яка є найбільш інтенсивною в усьому застосованому спектральному діапазоні: від 0 до 1100 см⁻¹. Як видно із рисунку, решта типів коливань «вільного» аніона CrO₄²⁻ мають несуттєвий вплив на формування спектра ІЧ - поглинання конфігурації GR-CrO₄-2.

Наведені вище зміни в ІЧ - спектрі можуть бути зареєстровані експериментально. Тому метод ІЧ - поглинання є перспективним для розробки спектроскопічних методів моніторингу адсорбції хроматних аніонів CrO₄²⁻ на поверхні графену та інших нанорозмірних вуглецевих матеріалів.

Висновки і перспективи. Розраховані спектри КР та ІЧ – поглинання молекулярних аніонів CrO₄²⁻, адсорбованих на поверхні графену та ВНТ (5,5), у

порівнянні із відповідними спектрами «вільних» молекулярних аніонів CrO_4^{2-} суттєво відрізняються (валентні коливання зміщуються майже на 100 cm^{-1}), а, отже, є можливість ці зміни експериментально зафіксувати. Тому КР та ІЧ поглинання є перспективними спектроскопічними методами для моніторингу процесів адсорбції МА CrO_4^{2-} на поверхні вуглецевих наноматеріалів.

References

1. Ihsanullah et al. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology* 157, 141–161.
2. Gupta, V. K. et al. (2016). Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46, 93–118.
3. Anjum, M., Miandad, R., Waqas, M., Gehany, F. & Barakat, M. A. (2016). Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arabian Journal of Chemistry*. doi:10.1016/j.arabjc.2016.10.004.
4. Jung, C. et al. (2013). Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology* 106, 63–71.
5. Mohmood, I. et al. (2013). Nanoscale materials and their use in water contaminants removal—a review. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 1239–1260.
6. Tytlak, A., Oleszczuk, P. & Dobrowolski, R. (2015). Sorption and desorption of Cr(VI) ions from water by biochars in different environmental conditions. *Environ Sci Pollut Res* 22, 5985–5994.
7. Hizhnyi, Y., Nedilko, S., Borysiuk, V., & Shyichuk, A. (2017). Ab Initio Computational Study of Chromate Molecular Anion Adsorption on the Surfaces of Pristine and B-or N-Doped Carbon Nanotubes and Graphene. *Nanoscale research letters*, 12(1), 71.
8. Gaussian 03 / M.J. Frisch [et al.], Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2003.
9. Müller, A., Baran, E. J., & Carter, R. O. (1976). Vibrational spectra of oxo-, thio-, and selenometallates of transition elements in the solid state. In *Spectra and Chemical Interactions*(pp. 81-139). Springer, Berlin, Heidelberg.
10. Malard, L. M., Pimenta, M. A. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51-87.
11. Cieślak-Golonka, M. (1991). Spectroscopy of chromium (VI) species. *Coordination Chemistry Reviews*, 109(2), 223-249.
12. Müller, A., Baran, E. J., & Carter, R. O. (1976). Vibrational spectra of oxo-, thio-, and selenometallates of transition elements in the solid state. In *Spectra and Chemical Interactions*(pp. 81-139). Springer, Berlin, Heidelberg.

ВЫЯСНЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА АДСОРБЦИИ АНИОНОВ CrO_4^{2-} НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ ПУТЕМ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

В. В. Бойко, С. Г. Недилько, В. И. Борисюк, Ю. А. Хиженяк

Аннотация. Поиск новых адсорбционных материалов для создания эффективных схем очистки воды от тяжелых металлов является важным научным и технологическим заданием. Материалы на основе углеродных наноструктурных материалов, в частности УНТ, рассматриваются как перспективные адсорбенты для такой задачи. Применение процедур оптического мониторинга процесса адсорбции анионов тяжелых металлов, в частности анионов CrO_4^{2-} , на углеродных наноструктурах может значительно повысить эффективность методов очистки и способствовать созданию новых эффективных технологий защиты окружающей среды. В этой работе анализируется принципиальная возможность оптического мониторинга адсорбции (в частности, детектирования самого факта адсорбции) анионов CrO_4^{2-} на поверхности углеродных наноструктур - ВНТ и графена. Анализ проведен на основе результатов теоретических расчетов спектров КР и ИК поглощения анионов CrO_4^{2-} , которые получены в приближении ТФГ (DFT), «до» и «после» адсорбции на поверхности углеродных наноструктур.

В работе выполнены теоретические расчеты электронной структуры УНТ и графена с адсорбированными на их поверхности молекулами. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 09 в рамках теории функционала электронной плотности.

Путем расчетов найдены две адсорбционные конфигурации анионов CrO_4^{2-} на однослойном листе графена. Выяснено, что для всех адсорбционных конфигураций имеют место заметные изменения в частотах валентных колебаний самого хроматного молекулярного аниона. В первой конфигурации частота колебания ν_1 (A1) растет на 122 см^{-1} (с 858 до 980 см^{-1}) относительно частоты соответствующего колебания «свободного» молекулярного аниона CrO_4^{2-} . Колебания ν_3 (T2) претерпевает снятия вырождения и имеет также значительно выше частоты (1014 , 1016 и 1036 см^{-1}), по сравнению со случаем «свободного» молекулярного аниона. Из этих трех компонентов расщепления наиболее интенсивный вклад в спектра КР дает компонент с частотой 1016 см^{-1} - он формирует отдельную полосу в спектре. В другой адсорбционной конфигурации частота валентного колебания ν_1 (A1) смещается незначительно по сравнению с соответствующим частотой свободного аниона CrO_4^{2-} (с 858 до 869 см^{-1}). В свою очередь, с колебания ν_3 (T2) снимается вырождение и оно значительно расщепляется: на три компонента с частотами 725 , 751 и 962 см^{-1} . Компоненты с частотами 725 и 751 см^{-1} формируют полосы спектра КР другой конфигурации, которые отсутствуют в спектре графена без адсорбированного аниона.

Рассчитаны спектры КР и ИК-поглощения молекулярных анионов CrO_4^{2-} , адсорбированных на поверхности графена и УНТ (5,5), по сравнению с соответствующими спектрами «свободных» молекулярных анионов CrO_4^{2-}

существенно отличаются (валентные колебания смещаются почти на 100 cm^{-1}), что доказывает принципиальную возможность экспериментального детектирования факта адсорбции анионов CrO_4^{2-} . Итак, спектроскопию КР и ИК-поглощения следует считать перспективными методами мониторинга процессов адсорбции МА CrO_4^{2-} на поверхности углеродных наноматериалов.

Ключевые слова: углерод, нанотрубки, адсорбция, молекулы, электронная структура

EXPLANATIONS OF THE POSSIBILITY OF OPTICAL MONITORING OF CrO_4^{2-} ANIONOUS ADSORPTION ON CARBON NANOSTRUCTURES BY THEORETICAL CALCULATIONS OF VARIABLE SPECTRA

V. Boyko, S. Nedilko, V. Borysyuk, Yu. Hizhny

Abstract. *The search for new adsorption materials to create efficient water treatment schemes from heavy metals is an important scientific and technological task. Materials based on carbon nanostructured materials, in particular BNT, are considered as perspective adsorbents for such a task. The application of optical monitoring procedures for the adsorption process of heavy metal anions, in particular CrO_4^{2-} anions, on carbon nanostructures can significantly improve the efficiency of cleaning methods and promote the creation of new effective environmental protection technologies. In this paper, the principal possibility of optical monitoring of adsorption (in particular, the detection of the fact of adsorption) of CrO_4^{2-} anions on the surface of carbon nanostructures - BNT and graphene is analyzed. The analysis is based on the results of theoretical calculations of the Raman spectra and IR absorption of CrO_4^{2-} anions, which were obtained in the approximation of TFG (DFT), "before" and "after" adsorption on the surface of carbon nanostructures.*

The theoretical calculations of the electronic structure of BNT and graphene with adsorbed molecules on their surface were performed. The calculations were carried out using the software package Gaussian 09 in the framework of the theory of functional electronic density.

Two calculations have found two adsorption configurations of CrO_4^{2-} anions on a single-layered sheet of graphene. It is found that for all adsorption configurations there are significant changes in the frequencies of valence vibrations of the most chromatic molecular anion. In the first configuration, the oscillation frequency ν_1 (A1) increases by 122 cm^{-1} (from 858 to 980 cm^{-1}) relative to the frequency of the corresponding variation of the "free" CrO_4^{2-} molecular anion. The oscillation ν_3 (T2) undergoes degeneracy and also has considerably higher frequencies (1014 , 1016 and 1036 cm^{-1}), as compared to the case of "free" molecular anion. From these three components of the splitting, the most intense contribution to the spectrum of the CD gives the component with a frequency of 1016 cm^{-1} - it forms a separate band in the spectrum. In another adsorption configuration, the frequency of the valence fluctuation ν_1 (A1) shifts slightly compared with the corresponding frequency of the free CrO_4^{2-} anion (from 858 to 869 cm^{-1}). In turn, the oscillation ν_3 (T2) removes degeneracy and it splits significantly: on three components with frequencies 725 , 751 and 962 cm^{-1} . Components with frequencies of 725 and 751 cm^{-1}

form strips of the spectrum of a KI of another configuration that are absent in the spectrum of graphene without an adsorbed anion.

Calculated KR spectra and IR absorption of CrO_4^{2-} molecular anions adsorbed on the surface of graphene and VNT (5.5) differ significantly (valence fluctuations are shifted by almost 100 cm^{-1}) compared with the corresponding spectra of "free" CrO_4^{2-} molecular anions, which proves the fundamental possibility of an experimental detection of the adsorption of CrO_4^{2-} anions. Consequently, CR spectroscopy and IR absorption should be considered as promising methods for monitoring adsorption processes of MA CrO_4^{2-} on the surface of carbon nanomaterials.

Key words: *carbon, nanotubes, adsorption, molecules, electronic structure*