

УДК 544.15

*А. В. Здерева, И. А. Степура, Д. П. Ростова, А. В. Тришина\**

## РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ КАТИОННЫХ ПАВ МЕТОДАМИ ADC2 И EOM-DLPNO-CCSD

Для сокращения энергозатрат в производстве красителей можно избавиться от стадии сушки посредством перевода пигмента в масляное связующее при использовании фляшинг-процесса. Для этой цели необходимо использовать вещества, которые будут давать олеофильные свойства кристаллам пигмента, облегчающие их перевод из водной фазы в масляное связующее. В качестве таких веществ могут выступать катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Для определения эффективности ПАВ в качестве олеофилизаторов поверхности пигмента удобно использовать такие характеристики, как абсолютная жесткость по Пирсону и индекс электрофильности [1]. Данные характеристики рассчитываются через энергии граничных орбиталей, которые в свою очередь можно связать с такими экспериментально определяемыми величинами, как вертикальный потенциал ионизации и сродство к электрону. В представленной работе проанализированы методы расчета данных характеристик для катионных ПАВ на примере триэтиламина и триэтаноламина.

Для исследуемых веществ были рассчитаны потенциал ионизации (табл. 1) и сродство к электрону (табл. 2) методами ADC2 [2] и EOM-DLPNO-CCSD [3] и базисами cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ.

### 1. Вертикальный потенциал ионизации, эВ

Вещество	ADC2		EOM-DLPNO-CCSD		Экспериментальные данные
	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	
Триэтиламин	7,15	7,19	8,05	8,10	8,03...8,24
Триэтаноламин	7,29	7,35	8,17	8,24	~8,70

\* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук, доцента кафедры «Химия и химические технологии» ФГБОУ ВО «ПГТУ» А. А. Дегтярева.

## 2. Средство к электрону, эВ

Вещество	ADC2		EOM-DLPNO-CCSD	
	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ
Триэтиламин	2,84	0,61	3,10	0,73
Триэтаноламин	2,51	0,41	2,82	0,54

Выбор размера базиса провели на примере расчета потенциала ионизации (рис. 1) и сродства к электрону (рис. 2) триэтаноламина, так как для этого вещества имеются экспериментальные данные [4]. Значения, рассчитанные методом EOM-DLPNO-CCSD, для обоих исследуемых веществ ближе к экспериментальным, поэтому выбираем этот метод для дальнейшего расчета.

При увеличении размера базиса различие между точностью базисов невелико, поэтому нет необходимости в выборе более тяжелых базисных наборов, но желательно использовать базисы с диффузионными функциями.

При увеличении размера базиса величина сродства к электрону уменьшается, но без добавления диффузионных функций она значительно выше. Поэтому использовать диффузионные функции обязательно.

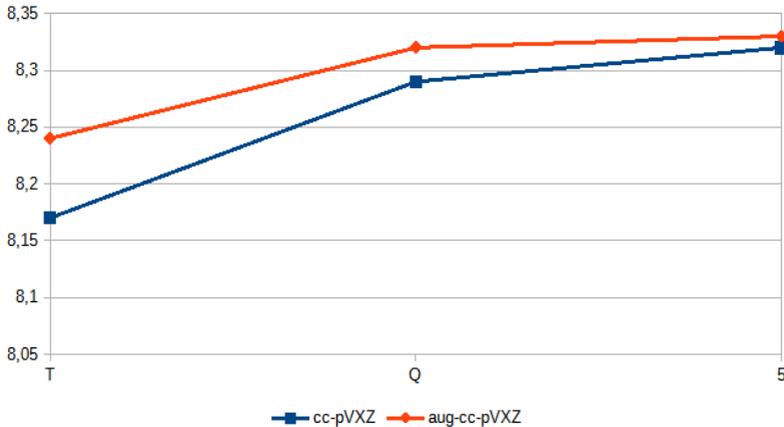
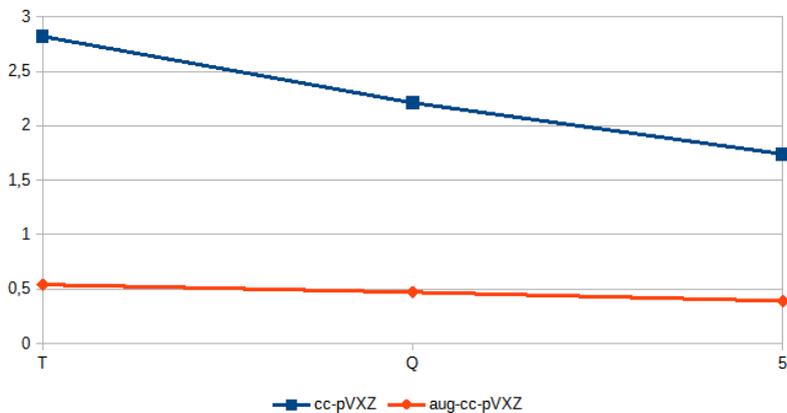


Рис. 1. Зависимость потенциала ионизации триэтаноламина от размера базиса



**Рис. 2. Зависимость сродства к электрону триэтиламина от размера базиса**

Значения абсолютной жесткости ( $\eta$ ) и индекс электрофильности ( $\omega$ ) рассчитываются исходя из энергии граничных орбиталей по следующим зависимостям:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta},$$

где  $\mu$  – химический потенциал:

$$\mu = \frac{E_{\text{HВМО}} + E_{\text{ВЗМО}}}{2},$$

$$\eta = \frac{E_{\text{HВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}}{2}.$$

Рассчитанные значения для триэтиламина и триэтианоламина приведены в табл. 3

### 3. Индексы реакционной способности, эВ

Вещество	$E_{\text{HВМО}}$	$-E_{\text{ВЗМО}}$	$\eta$	$\omega$
Триэтиламин	0,73	8,10	4,415	1,538
Триэтианоламин	0,54	8,24	4,39	1,688

Выводы:

1) наиболее оптимальным для расчета энергии граничных орбиталей является метод EOM-DLPNO-CCSD;

2) для расчета потенциала ионизации допустимо использование базиса без добавления диффузионных функций, в то время как для расчета сродства к электрону использование диффузионных функций обязательно;

3) были рассчитаны абсолютная жесткость по Пирсону и индекс электрофильности для триэтиламина и триэтаноламина.

### Список литературы

1. Predicting the Possibility of Oleophilizing Surfaces of Copper Phthalocyanin on the Basis of Reactivity Descriptors / A. A. Degtyarev, A. V. Trishina, T. P. Dyachkova et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – V. 94, No. 8. – P. 1694 – 1698. – DOI: 10.1134/S0036024420080051

2. adcc: Seamlessly Connect your Program to ADC [Электронный ресурс]. – URL : <https://adc-connect.org/v0.15.13/theory.html/> (дата обращения: 10.08.2022).

3. Accurate Computation of the Absorption Spectrum of Chlorophyll a with Pair Natural Orbital Coupled Cluster Methods / Abhishek Sirohiwal, Romain Berraud-Pache, Frank Neese, Róbert Izsák, and Dimitrios A. Pantazis // The Journal of Physical Chemistry B. – 2020. – V. 124, No. 40. – P. 8761 – 8771. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05761

4. NIST Chemistry WebBook, SRD 69 [Электронный ресурс]. – URL : <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C121448&Units=SI&Mask=20#Ion-Energetics/> (дата обращения: 17.08.2022).

*Кафедра «Химия и химические технологии» ФГБОУ ВО «ТГТУ»*