



УДК 538.975
ББК 22.3

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОДНОСЛОЙНОГО И ДВУХСЛОЙНОГО ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

И.В. Запороцкова, Н.А. Аникеев, О.А. Давлетова

Работа посвящена теоретическому квантово-химическому изучению механизмов адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности современного полимерного материала – одно- и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН). Рассмотрены пять вариантов ориентации водорода относительно поверхности ППАН. Построены и проанализированы профили поверхности потенциальных энергий адсорбции атома и молекулы водорода, определены основные энергетические и геометрические характеристики процессов. Установлено влияние атома азота поверхности полимера на эффективность адсорбции. Сделаны выводы о наиболее вероятных адсорбционных центрах ППАН.

Ключевые слова: пиролизированный полиакрилонитрил, атомарный водород, молекулярный водород, гидрогенизация, адсорбция, профиль поверхности потенциальной энергии.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению механизмов адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила с целью определения свойств получаемой наносистемы, полезных для применения в различных областях. В качестве объекта исследования нами выбран однослойный и двухслойный ППАН, содержащий атомы углерода и азота [5], расстояние между которыми составляет 1,4 Å.

На первом этапе исследования был изучен процесс адсорбции атома водорода на поверхность монослоя ППАН [1–4; 9]. Рассмотрены три варианта ориентации атома Н на поверхности монослоя полимера: 1) над атомом углерода; 2) над центром связи С – С, 3) над центром углеродного гексагона. Расчеты были проведены в рамках модели молекулярного кластера и расчетной схемы MNDO [6; 7] и метода функционала плотности DFT с потенциалом B3LYP [8].

В первом случае (варианте 1) адсорбирующийся атом Н присоединялся к поверхностному атому углерода, находящемуся примерно в середине кластера полимера, что позволило исключить влияние краевых эффектов. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением адсорбирующегося атома Н к атому углерода поверхности слоя вдоль перпендикуляра, проведенного через выбранный атом углерода. Геометрия системы «ППАН – атом водорода» оптимизировалась на каждом шаге. Анализ энергетических кривых, полученных в результате расчетов, установил, что атом водорода адсорбируется на поверхности ППАН. Это подтверждается наличием минимума на энергетической кривой, иллюстрирующей факт образования химической связи между атомом Н и атомом углерода поверхности (рис. 1а). Реализуется так называемая химическая адсорбция.

Аналогично моделировались процессы для вариантов 2 и 3 ориентации адатомов над поверхностью пиролизованного полиакрилонитрила. Адаомы пошагово приближались к фиктивному атому, находящемуся либо над центром связи С – С, либо над центром гексагона

поверхности. На энергетической кривой взаимодействия атома Н и поверхности пиролизованного полиакрилонитрила для варианта 2 взаимной ориентации имеется минимум (рис. 1б), но образовавшийся адсорбционный комплекс «полимер – атом водорода» является метастабильным, так как минимум энергетической кривой, описывающей процесс, лежит в положительной области значений (таблица 1). Для варианта 3 (над центром углеродного гексагона) адсорбция атома водорода невозможна (рис. 1в). Для подтверждения результатов расчетов дополнительно выполнены исследования процесса адсорбции атомарного водорода. При адсорбции атомов Н во всех случаях имеет место перенос электронной плотности ($\Delta\rho_{ad}$) с атома на поверхность.

Далее был рассмотрен процесс адсорбции молекулы водорода на монослой ППАН. Рассмотрены следующие варианты расположения молекулы относительно поверхности.

1. Один атом Н молекулы водорода ориентирован на атом углерода поверхности

ППАН, в ближайшем окружении которого (на расстоянии до второго соседа включительно) имеются четыре атома азота (рис. 2, атом 1); молекула водорода располагается параллельно связи С – С (обозначена номерами 1 – 1' на рис. 2).

2. Атом Н молекулы водорода ориентирован на атом С поверхности, в ближайшем окружении которого (до второго соседа включительно) имеются три атома азота (рис. 2, атом 2); молекула водорода параллельна связи С – С (обозначена номерами 2 – 2' на рис. 2).

3. Атом Н молекулы водорода ориентирован на середину связи С – N монослоя (точка 3 на рис. 2); молекула водорода параллельна связи и направлена в сторону атома С (направление 3 – 3' на рис. 2).

4. Атом Н молекулы водорода ориентирован на фиктивный атом в центре углеродного гексагона (точка 4 на рис. 2); молекула водорода параллельна направлению от центра гексагона к атому углерода, то есть ориентирована в направлении 4 – 4' на рисунке 2.

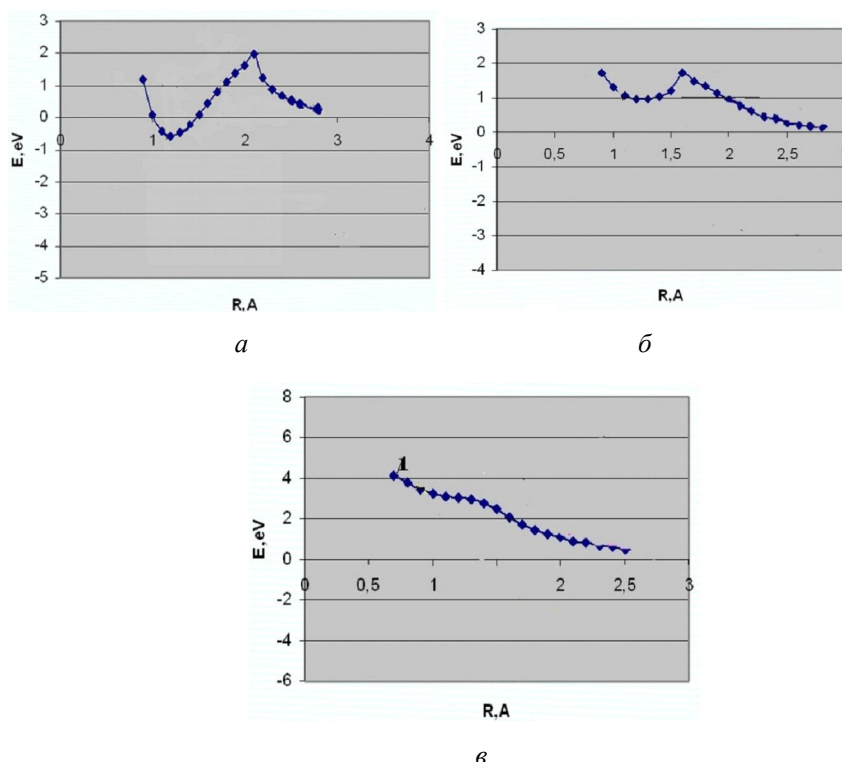


Рис. 1. Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции атома водорода на поверхности монослоя пиролизованного полиакрилонитрила для различных вариантов ориентации атома Н относительно поверхности ППАН: а – вариант 1; б – вариант 2; в – вариант 3

Таблица 1

Основные характеристики процесса адсорбции атома водорода на поверхность двухслойного ППАН

№ варианта	MNDO		DFT/B3LYP	
	$E_{ад}, \text{эВ}$	$R_{ад}, \text{\AA}$	$E_{ад}, \text{эВ}$	$R_{ад}, \text{\AA}$
1	-0,59	1,2	-0,67	1,2
2	0,95	1,3	1,06	1,3

5. Атом Н молекулы водорода ориентирован на атом азота (точка 5 на рис. 1); молекула водорода параллельна направлению от атома азота к центру гексагона, то есть в направлении 5 – 5' на рисунке 2.

Выполненные в рамках схемы MNDO расчеты позволили построить профили поверхности потенциальных энергий процессов адсорбции молекулы водорода для каждого варианта ориентации (см. рис. 3).

Для вариантов 1 и 2 профили потенциальных энергий представлены на рисунке 3. Анализ кривых обнаружил факт химической адсорбции молекулы H_2 на расстоянии 1,9 $\text{\AA}$ от поверхности для обоих вариантов ориентации, энергии адсорбции при этом составили 6,98 эВ и 6,55 эВ соответственно.

Анализ результатов расчетов, выполненных для варианта 3 ориентации молекулы водорода (на точку 3, рис. 2), обнаружил, что молекула H_2 , первоначально ориентированная перпендикулярно поверхности монослоя, при приближении к плоскости ППАН начинает сдвигаться

в сторону атома азота монослоя. В непосредственной близости к поверхности ППАН происходит диссоциация молекулы водорода на атомы Н, которые образуют отдельные химические связи с атомами С и N монослоя. Профиль поверхности потенциальной энергии данного взаимодействия представлен на рисунке 3. При этом каждый атом Н образует химические связи с соответствующими атомами поверхности на расстоянии 1,5 $\text{\AA}$, энергия адсорбции при этом составляет 1,49 эВ.

Вариант 4 ориентации молекулы водорода на поверхности монослоя ППАН при параллельной ее ориентации на фиктивный атом в центр углеродного гексагона (расстояние 4 – 4' на рис. 2) был также смоделирован и рассчитан с помощью метода MNDO. Результаты выполненных исследований позволили построить профиль потенциальной энергии процесса адсорбции молекулы водорода на поверхность ППАН (рис. 3). Отсутствие минимума на этой кривой свидетельствует о том, что адсорбции H_2 в этом случае не происходит.

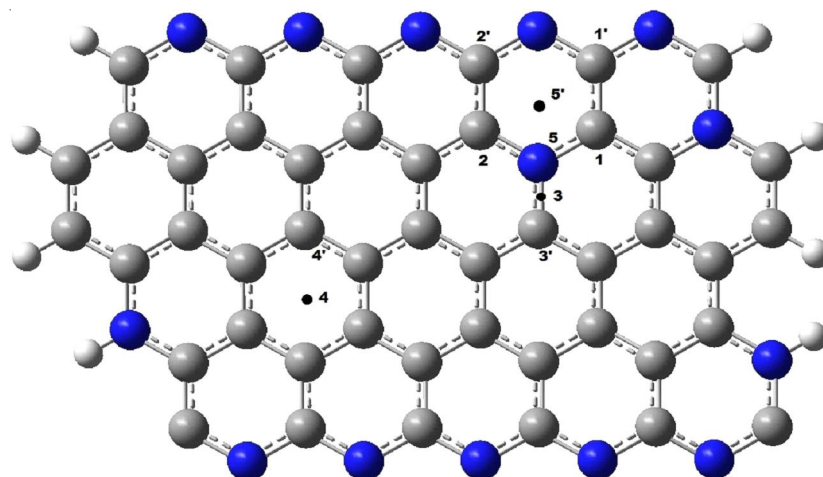


Рис. 2. Варианты расположения молекулы водорода относительно монослоя ППАН при ее параллельной ориентации

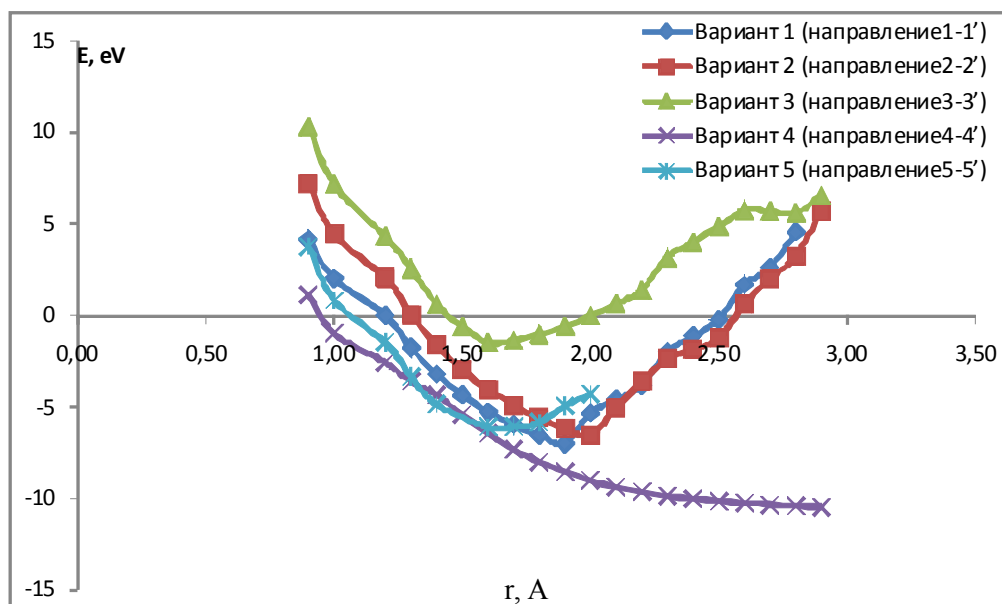


Рис. 3. Сводный график профилей потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы H_2 на монослой ППАН

Итак, сравнение результатов адсорбции молекулы водорода H_2 на поверхности монослоя пиролизованного полиакрилонитрила для четырех первых вариантов ориентации молекулы относительно поверхности ППАН позволило сделать следующий вывод: атом азота является своего рода «катализатором» для адсорбции молекулы водорода на монослой ППАН, стимулирующий данный процесс (варианты 1, 2, 3). Это подтверждается большими значениями энергий адсорбции для тех вариантов ориентации молекулярного водорода, когда центр адсорбции находится вблизи атома азота ППАН.

Учитывая обнаруженное положительное влияние атома азота на процесс адсорбции, можно предположить, что на атом N монослоя ППАН водород будет адсорбироваться еще активнее. Для доказательства справедливости этого предположения был смоделирован пятый случай адсорбции молекулы водорода на

атом азота поверхности ППАН (вариант 5). Положение молекулы относительно монослоя ППАН для данного случая изображено на рисунке 2 (молекула ориентирована в направлении 5 – 5'). Результаты расчетов позволили построить профиль потенциальной энергии процесса адсорбционного взаимодействия молекулы водорода с поверхностью ППАН, который изображен на рисунке 3. Анализ кривой обнаружил факт химической адсорбции на расстоянии 1,5 Å, энергия адсорбции составила 6,1 эВ.

В таблице 2 представлены основные полученные характеристики процесса адсорбции молекулы водорода на поверхности монослоя ППАН для всех рассмотренных вариантов 1–5 расположения молекулы. Сравнение значений энергий адсорбции H_2 для вариантов 1, 2, 3 и 5 установило, что наличие атомов азота обеспечивает высокую эффективность процесса.

Таблица 2

Основные характеристики процесса адсорбции молекулы водорода на поверхности монослоя ППАН

Варианты	$r_{адс}, \text{Å}$	$E_{адс}, \text{эВ}$
1	1,9	6,98
2	1,9	6,55
3	1,5	1,49
4	-	-
5	1,5	6,1

Далее был рассмотрен процесс адсорбции молекулы водорода H_2 на поверхность двухслойного ППАН, слои которого параллельны друг другу и не смещены друг относительно друга (см. рис. 4). Были смоделированы и рассчитаны 5 вариантов параллельной ориентации молекулы водорода над одной из поверхностей двухслойного полиакрилонитрила, описанные выше.

Все пять вариантов моделировались пошаговым приближением молекулы водорода с шагом $0,1 \text{ \AA}$ к выбранным местам (центрам) адсорбции на поверхности одного слоя ППАН. Нормированный профиль потенциальной энергии, полученный при моделировании первого варианта ориентации, изображен на рисунке 4. При анализе кривой выявился факт химической адсорбции на расстоянии $1,7 \text{ \AA}$, энергия адсорбции составила $7,95 \text{ эВ}$.

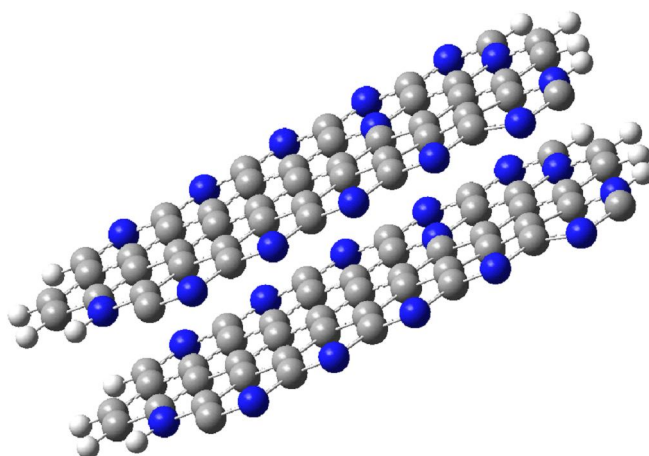


Рис. 4. Плоскость двухслойного ППАН

Расчеты процесса адсорбции для второго варианта ориентации молекулы водорода на поверхность двухслойного ППАН обнаружили факт химической адсорбции на расстоянии $1,3 \text{ \AA}$ с энергией адсорбции $7,95 \text{ эВ}$. График профиля потенциальной энергии для второго случая адсорбции изображен на рисунке 5. Анализ профиля показал, что при приближении к поверхности ППАН молекула H_2 сначала испытывает физическую адсорбцию на расстоянии $2,5 \text{ \AA}$ от поверхности ($E_{\text{адс}} = -8,3 \text{ эВ}$), а затем, преодолевая небольшой потенциальный барьер высотой $1,6 \text{ эВ}$, попадает во второй минимум на расстоянии $1,3 \text{ \AA}$, где и происходит образование химической связи молекулы H_2 с поверхностью ППАН.

Изучение и анализ третьего варианта адсорбции молекулы водорода обнаружили факт химической адсорбции на расстоянии $1,5 \text{ \AA}$ молекулы от поверхности двухслойно-

го ППАН, энергия адсорбции составила $9,49 \text{ эВ}$. Энергетическая кривая процесса адсорбции молекулярного водорода представлена на рисунке 5.

Для четвертого варианта ориентации был смоделирован процесс адсорбции молекулы водорода на центр углеродного гексагона одного слоя двухслойного ППАН. Анализ результатов обнаружил факт химической адсорбции на расстоянии $1,3 \text{ \AA}$ с энергией адсорбции, равной $1,67 \text{ эВ}$ (профиль потенциальной энергии изображен на рис. 5).

Для варианта 5 ориентации молекулы водорода относительно одного слоя двухслойного ППАН анализ результатов расчета обнаружил факт физической адсорбции на расстоянии $3,8 \text{ \AA}$ с энергией $4,48 \text{ эВ}$ (рис. 5). В таблице 3 представлены основные рассчитанные характеристики процессов адсорбции для всех рассмотренных вариантов 1–5.

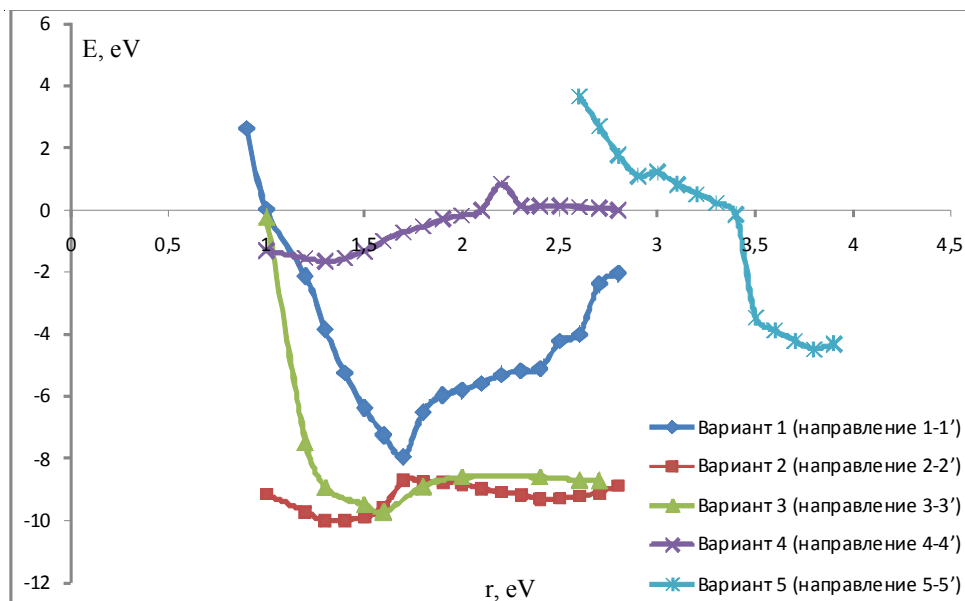


Рис. 5. Сводный график профилей потенциальных энергий процесса адсорбции молекулы H_2 на двухслойный ППАН

Таблица 3

Основные характеристики процесса адсорбции молекулы водорода на поверхность двухслойного ППАН

Варианты	$r_{ад}, \text{\AA}$	$E_{адс}, \text{эВ}$
1	1,7	7,95
2	1,3	9,03
3	1,5	9,49
4	1,3	1,67
5	3,8	4,48

Заключение

1. Выполнены исследования адсорбции атомарного и молекулярного водорода на поверхности одно- и двухслойного ППАН над различными по атомному составу гексагонами.

2. Установлено, что атом азота негативно влияет на процесс адсорбции атома Н, что выражается в уменьшении величины энергии адсорбции по сравнению со случаем, когда атом Н присоединяется к атому С поверхности, не имеющему в ближайшем окружении атомов азота.

3. Установлено, что для вариантов 1, 2, 3, 5 ориентации молекулы водорода относительно поверхности однослойного ППАН наблюдается химическая адсорбция. Для ва-

рианта 4 адсорбция молекулярного водорода невозможна.

4. Установлено, что для вариантов 1–4 ориентации молекул водорода относительно поверхности двухслойного ППАН реализуется химическая адсорбция, а для варианта 5 – физическая адсорбция (расстояние адсорбции равно 3,8 $\text{\AA}$).

5. Анализ полученных результатов установил, что атом азота, входящий в состав гексагона поверхности ППАН, стимулирует процесс адсорбции молекулярного водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давлетова, О. А. Квантово-химические расчеты процесса адсорбции легких атомов на поверхности пиролизованного полиакрилонитри-

ла / О. А. Давлетова, И. В. Запороцкова // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : сб. тр. VI Всерос. конф. молодых ученых. – Саратов : СГУ, 2007. – С. 341.

2. Давлетова, О. А. MNDO-исследования процесса адсорбции легких атомов на монослой пиролизованного полиакрилонитрила / О. А. Давлетова // 15-я Всерос. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-15). – Кемерово, Томск : АСФ Россия, 2009. – С. 57–59.

3. Запороцкова, И. В. Исследование процесса адсорбции атомов Cl, F, H, O на монослой пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области : материалы Всерос. науч.-техн. конф., Волгоград, 10–11 дек. 2008 г. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2008. – С. 359–363.

4. Запороцкова, И. В. Исследования процесса окислительного пиролиза пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники : сб. тр. V рос.-япон. семинара. – Саратов : Изд-во СГУ, 2007. – С. 408–412.

5. Запороцкова, И. В. Моделирование и полужемпирические исследования структуры пиролизованного полиакрилонитрила / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области : материалы Всерос. науч.-техн. конф., Волгоград, 10–11 дек. 2008. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2008. – С. 352–358.

6. Dewar, M. J. S. A semiempirical model for the two-center repulsion integrals in the NDDO approximation / M. J. S. Dewar, W. Thiel // Theoret. Chem. Acta. – 1977. – Vol. 46. – P. 89–104.

7. Dewar, M. J. S. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and Parameters / M. J. S. Dewar, W. Thiel // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4899–4906.

8. Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. Holthausen. – Weinheim : Wiley-VCH, 2002. – P. 19.

9. Zaporotskova, I. V. Oxidation of pyrolyzed polyacrylonitrile carbon nanostructures / I. V. Zaporotskova, O. A. Davletova // Fullerenes and Atomic Clusters : 8th Biennial International Workshop. – Saint Petersburg, 2007. – P. 177.

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE HYDROGENATION PROCESSES OF SINGLE AND DOUBLE LAYER OF ACRYLE-NITRILE NANOPOLYMER

I. V. Zaporotskova, N. A. Anikeev, O. A. Davletova

The article is devoted to theoretical quantum chemical studying of adsorption mechanisms of atomic and molecular hydrogen on a surface of a modern polymeric material – one- and two-layer pyrolyzing polyacrylonitrile (PPAN). Five orientation of hydrogen over PPAN surface are considered. Profiles of potential adsorption energy of atomic hydrogen and hydrogen molecule are constructed and analysed, the main power and geometrical characteristics of processes are defined. Influence of nitrogen atom of a polymer surface on efficiency of adsorption is established. Conclusions are drawn on most PPAN probable adsorptive centers.

Key words: *pyrolyzing polyacrylonitrile, atomic hydrogen, molecular hydrogen, hydrogenation, adsorption, profile of potential energy.*