

Математическое моделирование процесса взаимодействия сернистого газа с пиролизированным полиакрилонитрилом

И.А. Какорин¹, О.А. Какорина¹, И.В. Запороцкова¹

¹Волгоградский государственный университет, пр. Университетский 100, Волгоград, Россия, 400062

Аннотация. В работе представлено исследование взаимодействие сернистого газа с полимером-пиролизированным полиакрилонитрилом (ППАН). Показана возможность использования ППАН в качестве элемента электронного сенсорного устройства для фиксации наличия и идентификации сернистого газа в атмосфере. Описаны результаты установленных геометрических и электронно-энергетических характеристик полимера при взаимодействии с газом. Теоретические расчеты выполнены с использованием модели молекулярного кластера и квантово-химического метода MNDO.

1. Введение

Современная твердотельная электроника активно использует новые материалы, в том числе наноматериалы [1-3]. Развитие науки, увеличение производства и потребления требуют создания устройств на основе новых принципов и новейших технологий с квантовыми эффектами. Эти факторы заставляют ученых активно искать новые материалы, обладающие необходимыми характеристиками и демонстрирующие новые эффекты, которые станут основой современных твердотельных электронных устройств.

Одной из важной проблемой является загрязнение окружающей среды. Нужно трепетно относиться к воздуху, который вдыхаете вы и ваш ребенок! Превышение максимальных концентраций вредных примесей в атмосфере чревато фатальными последствиями. Последнее время серные выбросы наблюдаются в развитых промышленных центрах. Поэтому необходимо разрабатывать новые устройства, которые смогут защищать людей от вредных выбросов в окружающую среду. Одним из элементов такого устройства может служить ППАН. Поэтому квантово-химическое исследование взаимодействия сернистого газа с полимером является чрезвычайно актуальным и результаты могут быть использованы при изготовлении устройств или датчиков для защиты атмосферы от сернистого газа.

2. Адсорбция сернистого газа на поверхности ППАН

Процесс адсорбции сернистого газа рассчитан с помощью полуэмпирического метода MNDO [4,5]. В качестве объекта исследования выбран монослой ППАН, содержащий, помимо углерода, 20% атомов азота поверхности (от общего числа атомов). Расстояние между атомами в слое составляет 1.4 Å. Был рассмотрен процесс адсорбции молекулы SO₂ на монослой ППАН. Было исследовано две ориентации молекулы сернистого газа над поверхностью ППАН: 1) молекула приближалась атомом серы; 2) молекула приближалась к слою атомами кислорода.

В первом случае молекула сернистого газа присоединялась к поверхностному атому монослоя ППАН, находящемуся примерно в середине кластера полимера, что позволило

исключить влияние краевых эффектов. Расстояние между монослоем и атомом серы молекулы сернистого газа составляло 2,8 Å. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением молекулы к атому поверхности слоя вдоль перпендикуляра к поверхности, проведенного через атом серы молекулы сернистого газа и выбранного атома полимера. Выполненные расчеты позволили построить профиль поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции. Анализ энергетической кривой установил, что молекула сернистого газа не адсорбируется на поверхности ППАН, что подтверждается отсутствием минимума на энергетической кривой.

Аналогично моделировался процесс и для второй ориентации молекулы сернистого газа, первоначально молекула располагалась на расстоянии 3,7 Å, при этом расстояние от слоя до атома серы молекулы равнялось 4,4 Å. На энергетической кривой взаимодействия молекулы сернистого газа и поверхности пиролизированного полиакрилонитрила отсутствует минимум, что свидетельствует о невозможности адсорбции на монослое полимера. Анализ результатов оптимизации геометрии позволил установить геометрические особенности структуры «ППАН-SO₂» (рис.1). Так в случае приближения молекулы сернистого газа к слою полимера атомами кислорода происходит разрушение молекулы, атом кислорода разрывает связь с атомом серы и адсорбируется на атоме углерода ППАН.

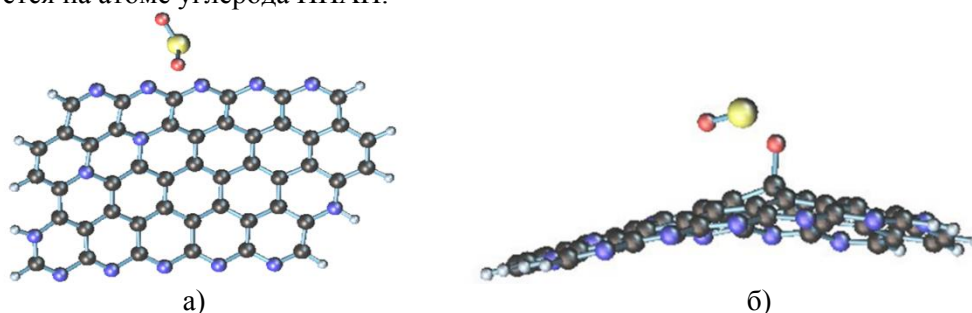


Рисунок 1. Взаимодействие монослоя ППАН с молекулой сернистого газа: а) молекула в положении 1; б) молекула в положении 2.

3. Адсорбция сернистого газа на поверхности полимера с дефектом

Далее был изучен процесс адсорбции молекулы сернистого газа на поверхности пиролизированного полиакрилонитрила с дефектом. А именно слой полимера содержал вакансию (так называемый V дефект). Молекула сернистого газа приближалась атомом серы к центру вакансии с шагом 0,1 Å. Следует заметить, что структура с дефектом обладает более эффективной адсорбционной способностью, так молекула сернистого газа адсорбируется на монослое. Атом углерода, образующий вакансию выходит из поверхности монослоя на расстояние 0,5 Å, при этом тянет за собой соседние атомы, что приводит к искажению плоского слоя. Этот атом взаимодействует с атомом серы молекулы сернистого газа, на расстоянии 1,8 Å наблюдается физическая адсорбция энергия которой равна 1,95 эВ. Анализ геометрии приближения молекулы к двухслойной структуре показал: молекула подходит к слою, преодолевая барьер величиной 2,9 Å, находясь на пике барьера, от атома серы отрывается один атом кислорода и фрагменты молекулы адсорбируются на поверхности ППАН.

Подобный факт доказывает возможность использования ППАН в сенсорах на определение содержания сернистого газа в атмосфере, причем наличие физической адсорбции определяет возможность многократного использования такого сенсора. Также сенсорный отклик может быть зафиксирован изменением потенциала в системе при возникновении взаимодействия ППАН с молекулой газа. Этот отклик будет обусловлен изменением проводимости полученного комплекса, что иллюстрируется изменением величины ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН.

4. Заключение

Выполненные квантово-химические расчеты присоединения молекулы сернистого газа к поверхности ППАН позволили установить, что возможна только физическая адсорбция данной

молекулы на поверхности ППАН, что определяет возможность многократного использования сенсора на основе данного полимера. Показано, что взаимодействие сернистого газа с ППАН приводит к его разрушению, данное свойство можно использовать в качестве защиты от вредного воздействия сернистого газа. Сенсорный отклик может быть зафиксирован изменением потенциала в системе при возникновении взаимодействия ППАН даже с единичной молекулой, что доказывает чрезвычайную чувствительность такой сенсорной системы на основе ППАН.

5. Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340005 p_a.

6. Литература

- [1] Суздалев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктурированных наноматериалов – Москва: КомКнига, 2006. – 592 С.
- [2] Какорина, О.А. Металлоуглеродные нанокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила с внедренными в межслоевое пространство атомами щелочноземельных металлов / О.А. Какорина, И.В. Запороцкова, Л.В. Кожитов // Физика и технология наноматериалов и структур: сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции. – 2017. – С. 225-231.
- [3] Anikeev, N.A. Theoretical studies of the structure of the metal – carbon composites on the base of acryle – nitrile nanopolimer / N.A. Anikeev, I.V. Zaporotskova, L.V. Kojitov, O.A. Davletova, A.V. Popkova // Journal of nano and electronic phisics. – 2014. – Vol. 6(3). – P. 03035-03036.
- [4] Dewar, M.J.S. The MNDO method. Approximations and Parameters / M.J.S. Dewar, W. Thiel // J Amer Chem Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4899-4906.
- [5] 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.

Mathematical modeling of the process of interaction of sulfur dioxide with pyrolyzed polyacrylonitrile

I.A. Kakorin¹, O.A. Kakorina¹, I.V. Zaporotskova¹

¹Volgograd State University, Universitetskii prospekt 100, Volgograd, Russia, 400062

Abstract. The paper presents a study of the interaction of sulfur dioxide with a polymer-pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN). The possibility of using PPAN as an element of an electronic sensor device for recording the presence and identification of sulfur dioxide in the atmosphere is shown. The results of the established geometric and electron-energy characteristics of the polymer interacting with gas are described. Theoretical calculations were performed using the molecular cluster model and the quantum-chemical MNDO method.