



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Министерство образования, науки, культуры и спорта республики Армения
высшего образования
Российско-Армянский университет
Инженерно-физический институт
Направление подготовки 11.04.04 – "Электроника и наноэлектроника"
Магистерская программа – "Квантовая и оптическая электроника"

Выпускная квалификационная работа на тему:
"Адсорбция органических соединений на поверхности металл - содержащих
материалов"

Студент магистратуры: Королев А. С.
Научный руководитель: Мамасахлисов Е. Ш.

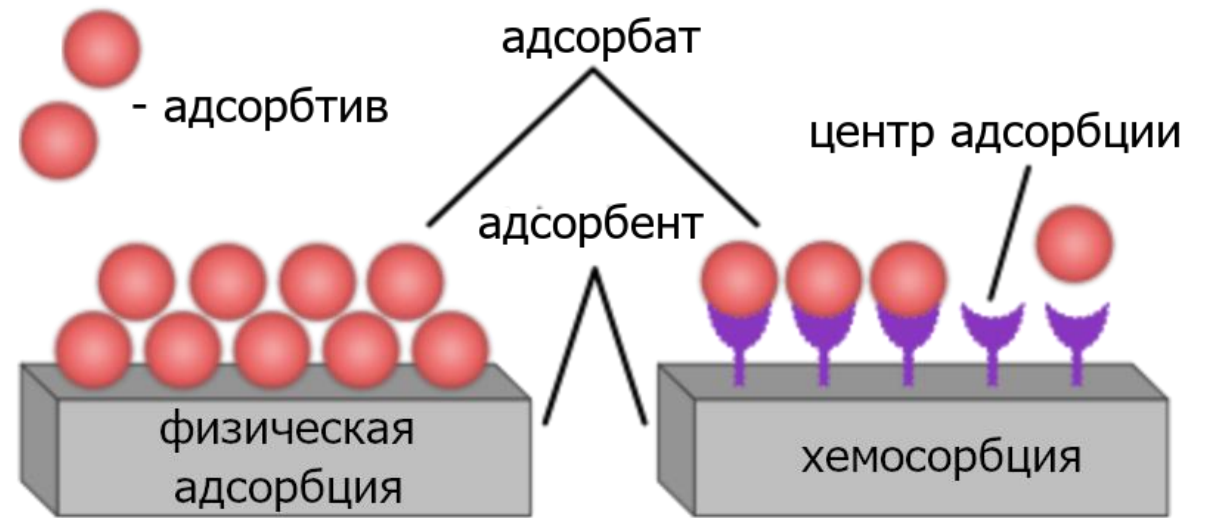
Цели и задачи

- изучить явления адсорбции: механизм адсорбции, виды, применение
- изучить особенности адсорбции органических соединений на металлах
- провести компьютерное моделирование адсорбции

Адсорбция

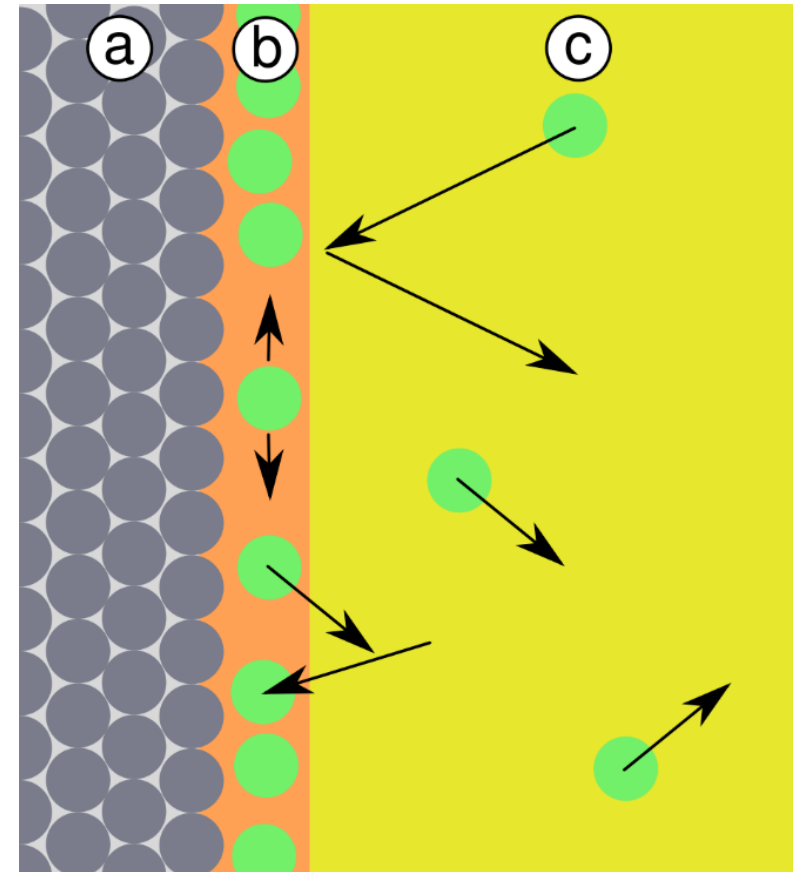
Адсорбция – физический процесс при котором происходит увеличение концентрации растворенного вещества (адсорбтива) у поверхности твердого или жидкого вещества (адсорбента).

Обратный процесс называется десорбцией.



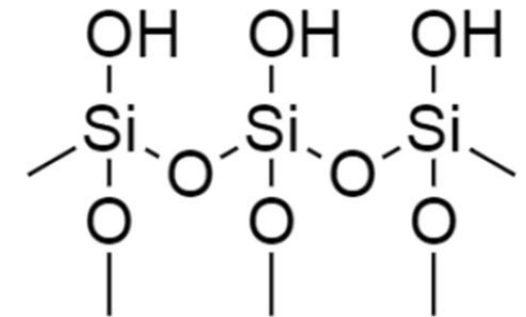
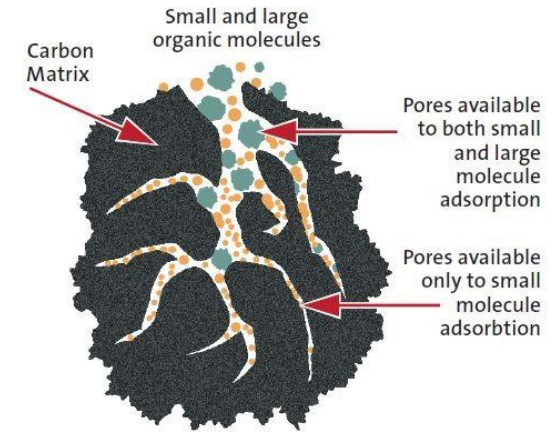
Физическая адсорбция

- слабые взаимодействия - Ван-дер-Ваальсовы силы
- небольшая энергия адсорбции - от 5 до 40 кДж/моль
- возможна многослойная адсорбция
- обратимый процесс
- лучше протекает при низких температурах
- возникает на большом количестве пар адсорбат-адсорбент (неспецифичная)



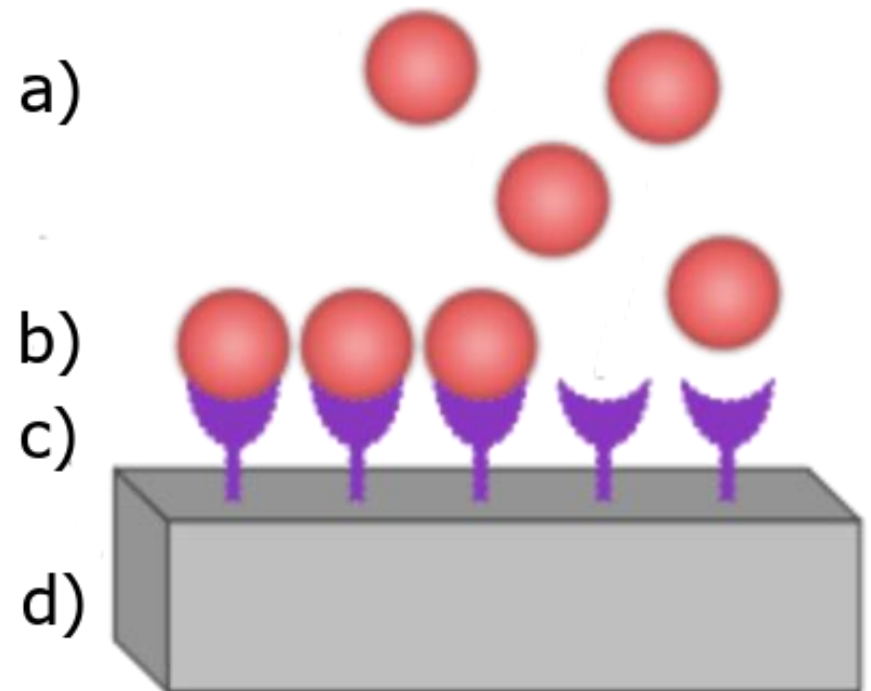
Примеры физической адсорбции

- Активированный уголь, который часто применяется в различных фильтрах и в качестве лекарственного средства для адсорбции токсичных веществ
- Силикагель – применяется для адсорбции влаги из воздуха, которая может навредить электронике, обуви, одежде. Если наполненный силикагель нагреть до 70 – 120 градусов, то его можно использовать снова.



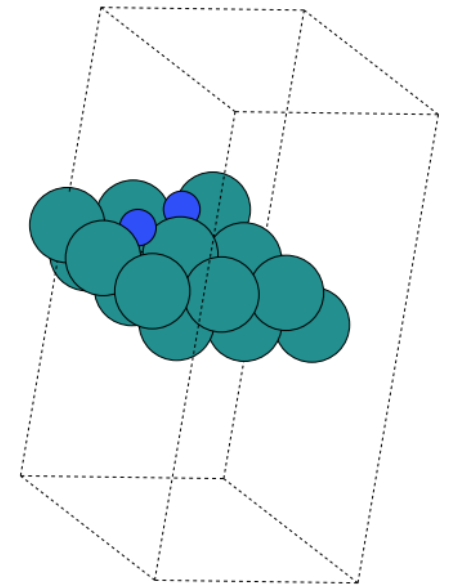
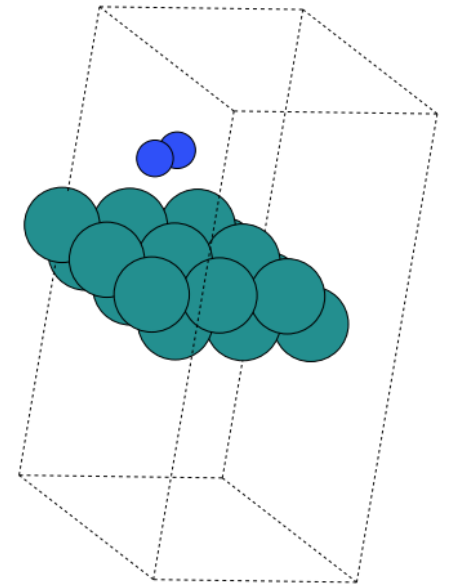
Химическая адсорбция (хемосорбция)

- сильные взаимодействия – образование химических связей
- большая энергия адсорбции – от 40 до 400 кДж/моль
- только однослойная адсорбция
- обычно необратимый процесс
- лучше протекает при высокой температуре из-за энергетического барьера адсорбции
- протекает только на некоторых парах адсорбент-адсорбат (специфичная)



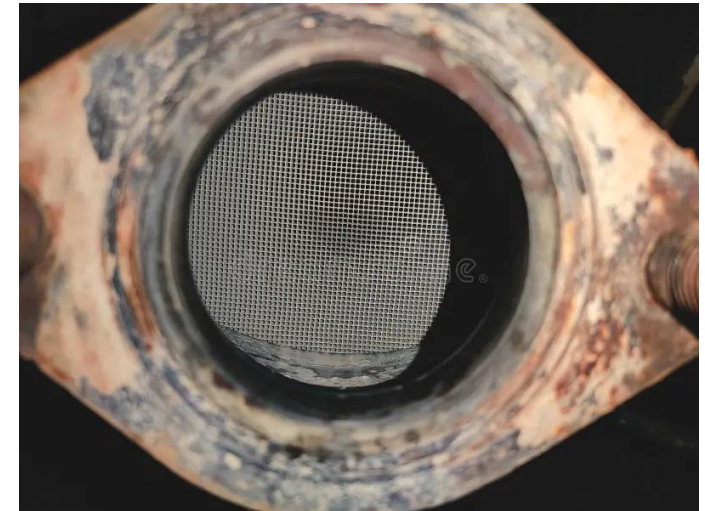
Диссоциативная адсорбция

- физическая и химическая адсорбции часто наблюдаются вместе:
 - адсорбтив притягивается к поверхности адсорбента за счет слабых взаимодействий
 - затем начинает происходить химическая реакция адсорбата с адсорбентом, т. к. начинается протекать химическая адсорбция
- в процессе химической адсорбции молекула адсорбата может разделиться на несколько частей – это называется диссоциативной адсорбцией

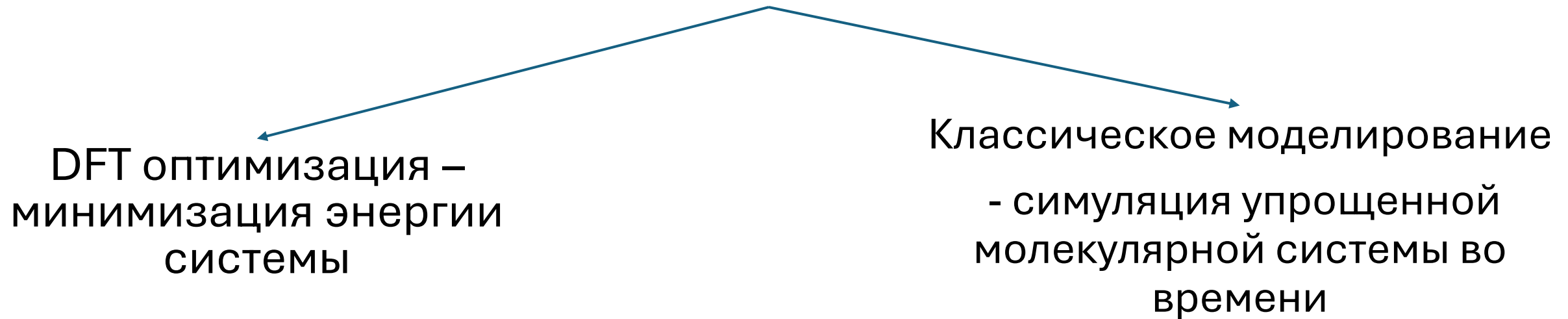


Пример химической и дис. адсорбции

- диссоциативная адсорбция азота для его дальнейшего использования в производстве аммиака
- диссоциативная адсорбция метана для его превращения в метил
- каталитический нейтрализатор в автомобиле (палладий, платина, родий)
 - диссоциативная адсорбция диоксида азота (NO_2)
 - адсорбция угарного газа (CO), окисление до CO_2 , десорбция
 - температура 700K и выше



Компьютерное моделирование адсорбции



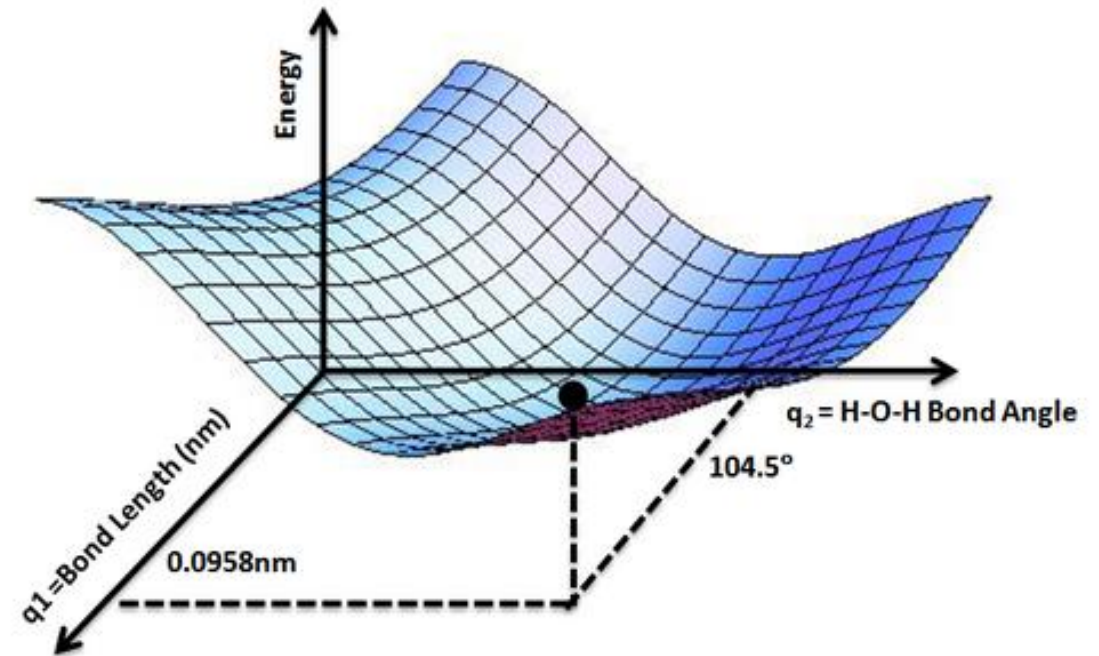
DFT оптимизация

- Алгоритм

1. задается система, состоящая из атомов
2. считается энергия системы, силы действующие на атомы, их градиент и гессиан
3. атомы перемещаются по градиенту
4. если критерий сходимости не выполнен – повторяем с шага 2

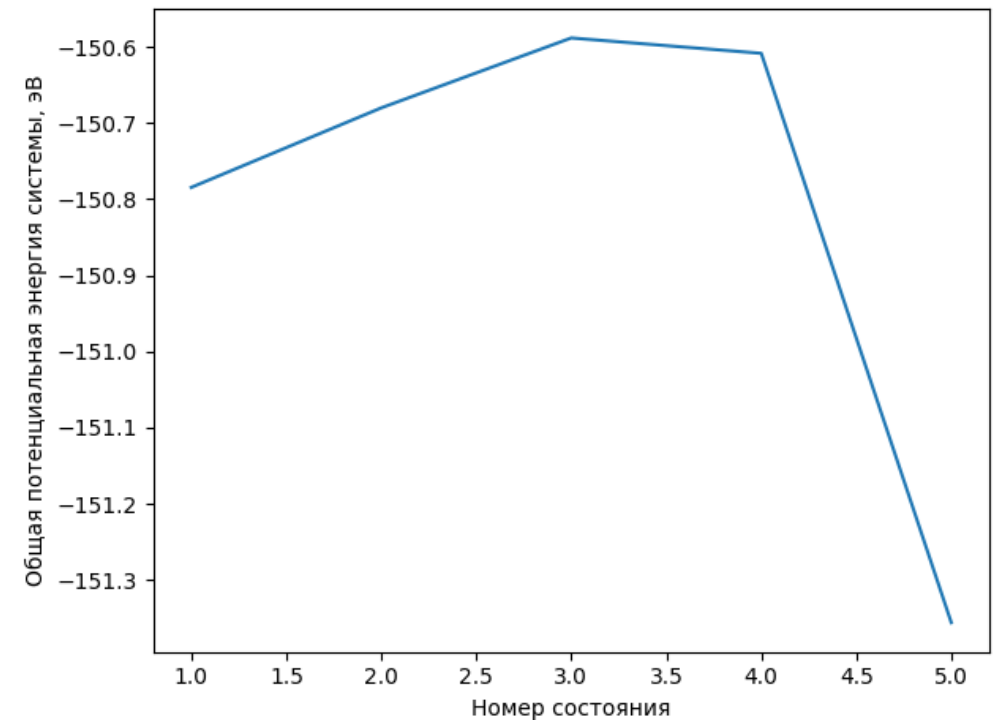
- Примеры

- Gaussian
- GPAW



Метод NEB в DFT оптимизации

- для моделирования процессов с энергетическим барьером (активационной энергией) можно применить NEB (nudged elastic band method)
- суть метода заключается в задании начального и конечного состояний, а также промежуточных состояний, полученных с помощью интерполяции
- промежуточные состояния оптимизируются с ограничениями на изменение координат



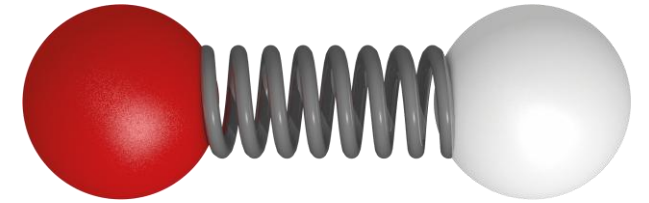
Классическое моделирование

- Алгоритм

1. задается система, состоящая из атомов
2. по упрощенной модели с применением силовых полей рассчитываются силы, действующие на атомы
3. атомы перемещаются с учетом действующих на них сил
4. шаг 2 повторяется пока не достигнуто ограничение (время, плотность или другое)

- Примеры

- GROMACS
- OpenMM



Сравнение способов моделирования

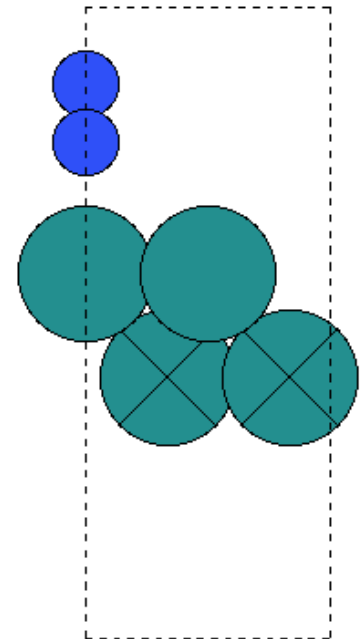
	Классическое моделирование	DFT оптимизация
Скорость	Быстрее	Медленно
Размер системы	Большой	Маленький
Точность	Низкая	Высокая
Моделирование адсорбции	физическая	физическая, химическая

Моделирование адсорбции с DFT

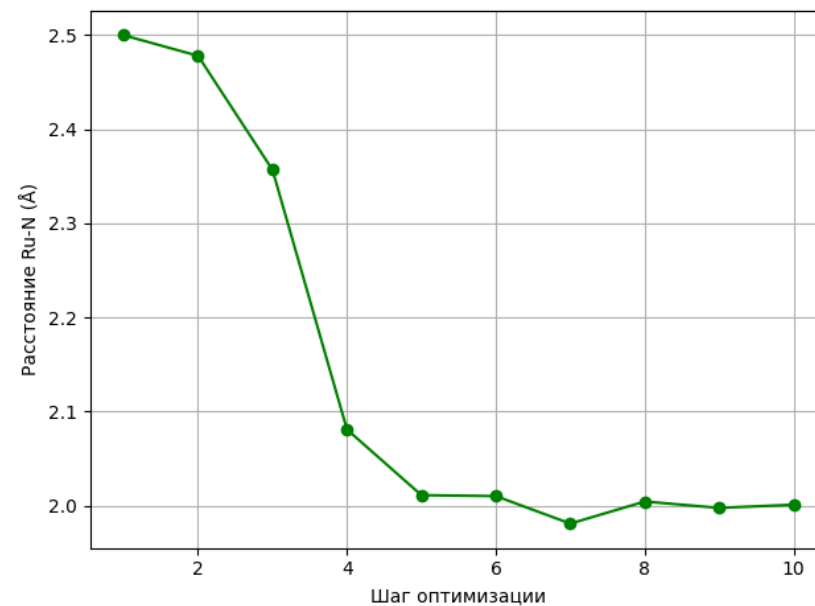
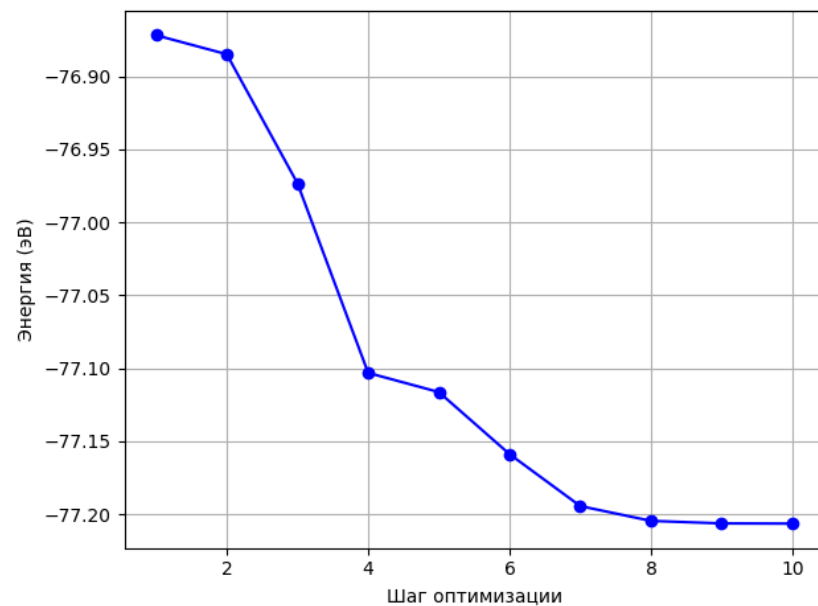
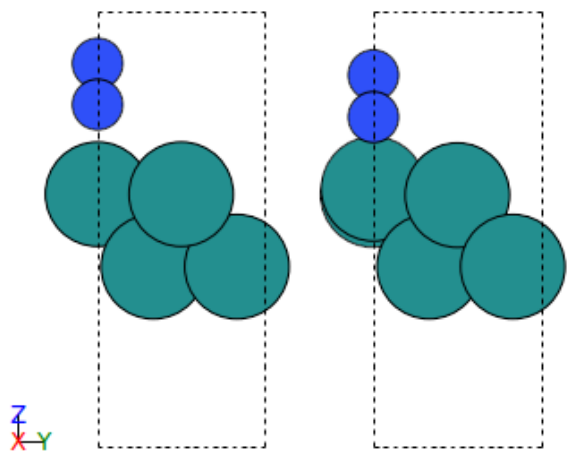
- Оптимизация адсорбента и расчет энергии E_1
- Оптимизация адсорбтива и расчет энергии E_2
- Оптимизация совмещенной системы и расчет энергии E_{sys}
- Расчет энергии адсорбции по формуле $E_{\text{ads}} = E_{\text{sys}} - (E_1 + E_2)$
- ---
- Сбор системы с помощью ASE
- Оптимизация с помощью GPAW
- Анализ результатов с помощью ASE + Python 3

Физ. адсорбция азота на рутений

- Адсорбтив: молекула азота (N_2)
- Адсорбент: наночастица рутения (Ru)
- Граничные условия: периодические
- Начальное расстояние: 2.5 ангстрема
- Метод расчета энергии: DFT Plane Wave с PBE функционалом
- Метод минимизации энергии: квази-ньютоновский (BFGS)

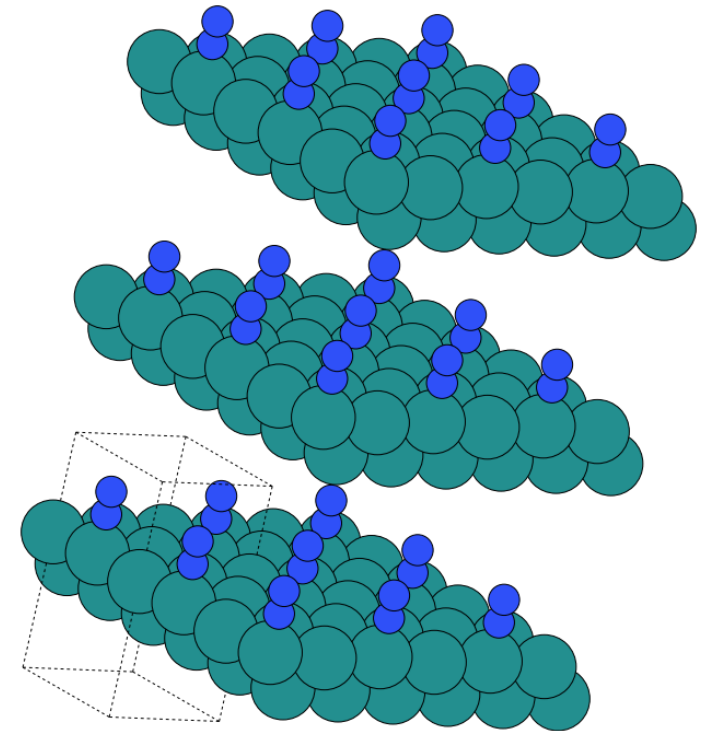


Адсорбция азота на рутений



Результат

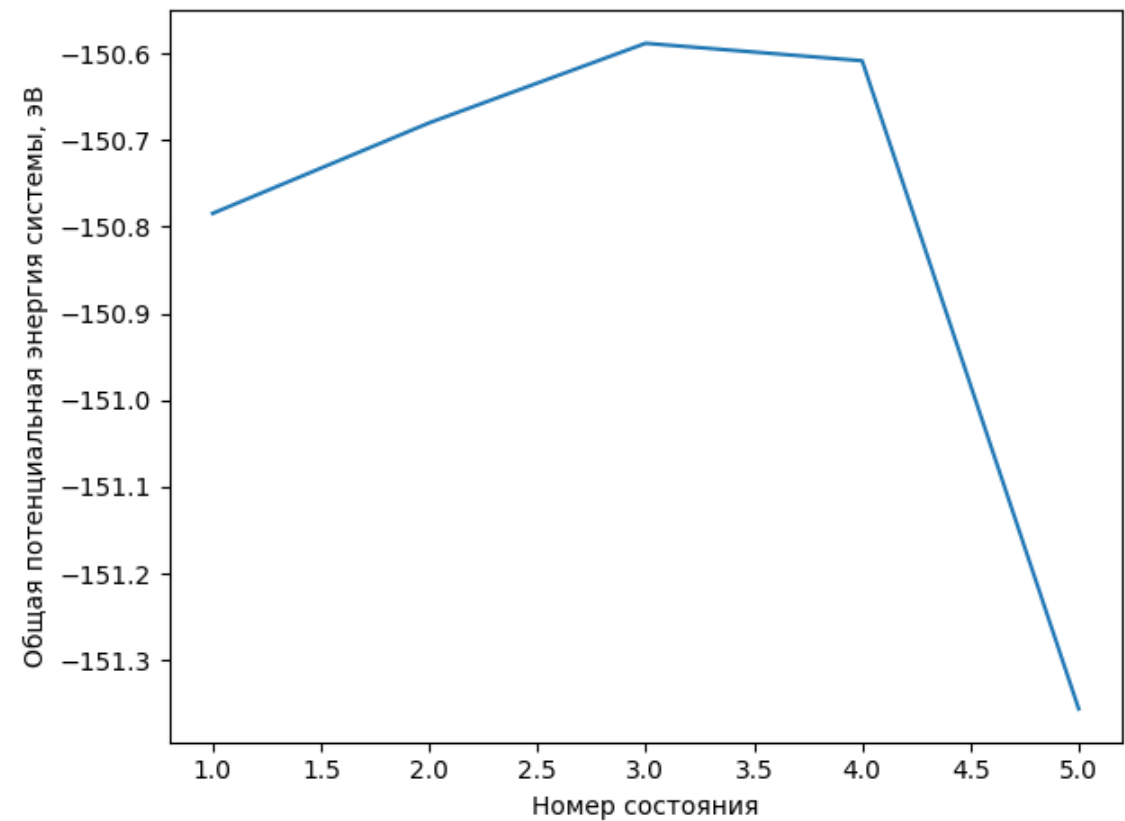
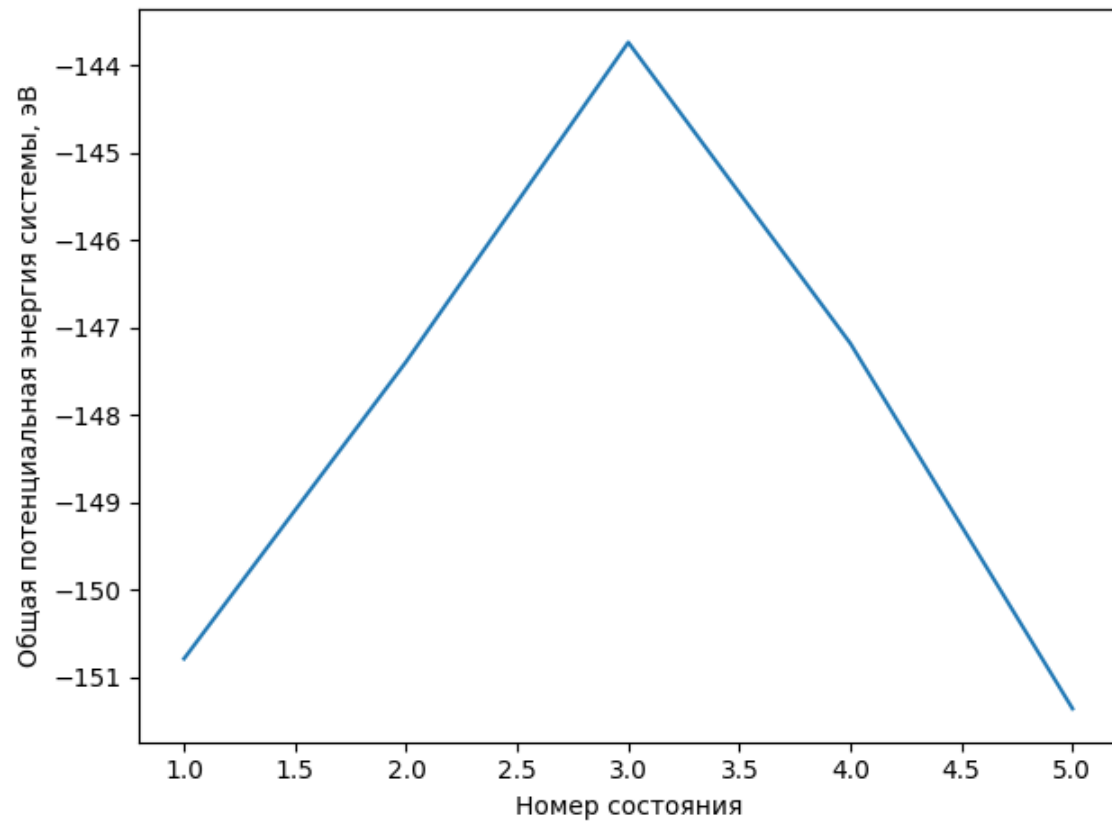
- Начальное расстояние: 2.5 ангстрема
- Конечное расстояние: 2.0 ангстрема
- Энергия адсорбции: 35 кДж/моль
- => произошла физическая адсорбция
- При удалении молекулы азота на 3 ангстрема от поверхности рутения адсорбция уже не происходит



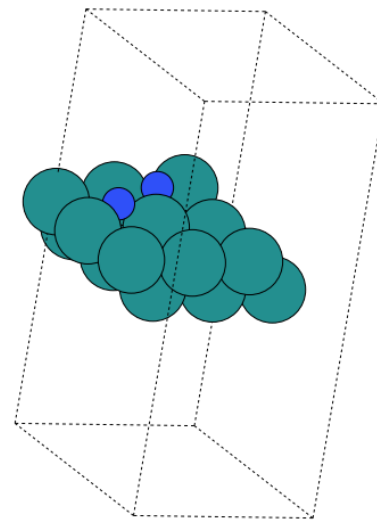
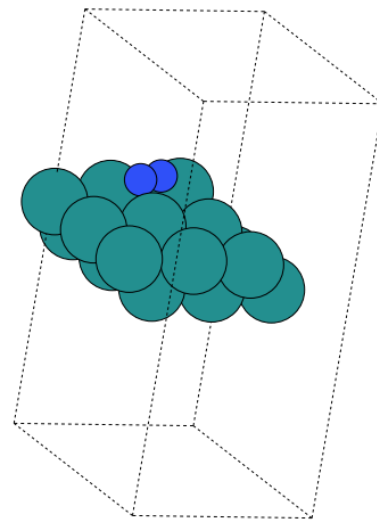
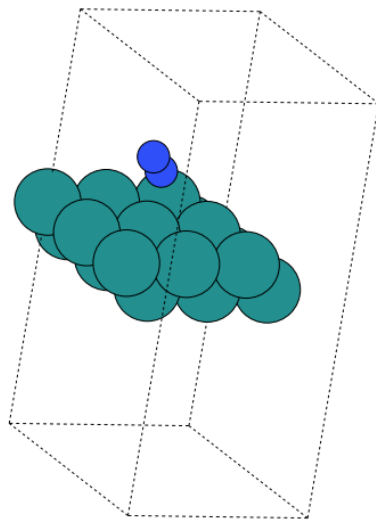
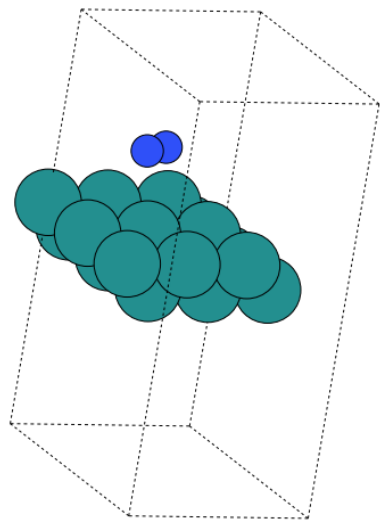
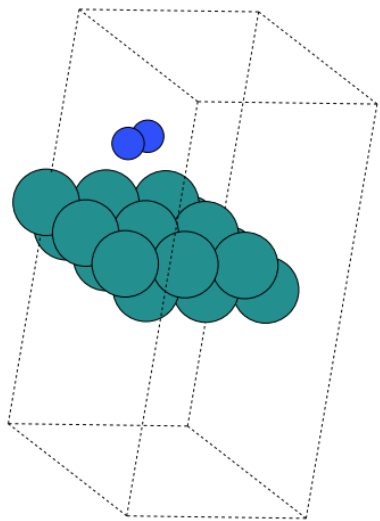
Диссоциативная адсорбция азота на Ru

- Адсорбтив: молекула азота (N_2)
- Адсорбат: атомы азота (N)
- Адсорбент: наночастица рутения (Ru)
- Граничные условия: периодические
- Метод расчета энергии: DFT Plane Wave с PBE функционалом
- Метод минимизации энергии: квазиньютоновский (BFGS)
- Число NEB состояний: 5

График до оптимизации и после

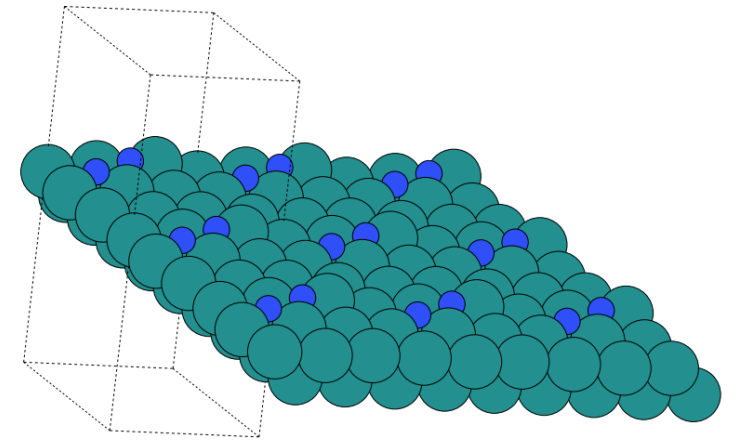


Визуализация



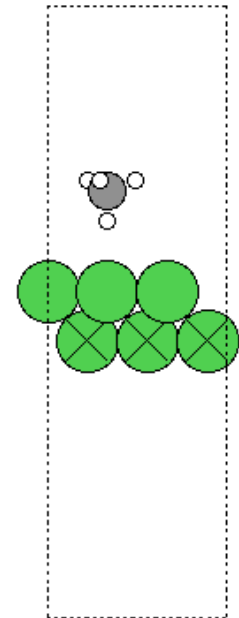
Результат

- Энергетический барьер: 18.9 кДж/моль
- Энергия адсорбции: 55.1 кДж/моль

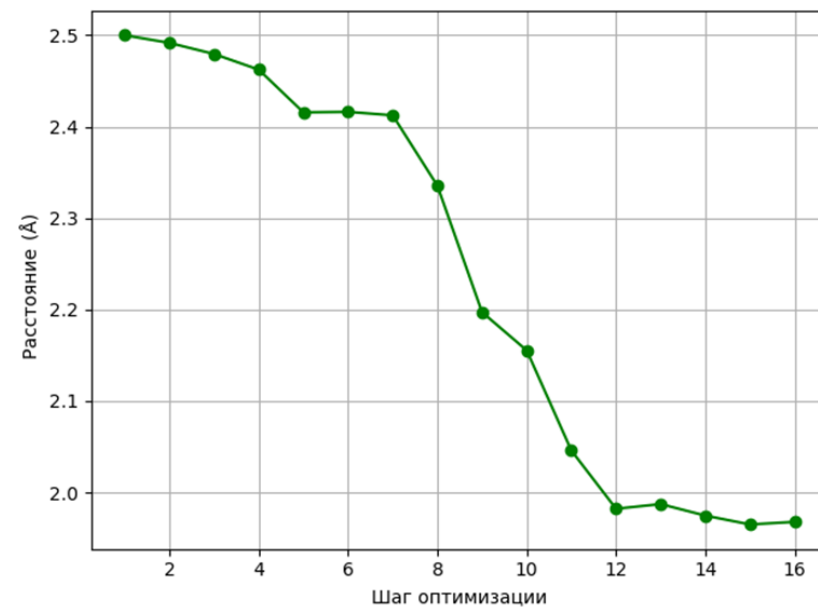
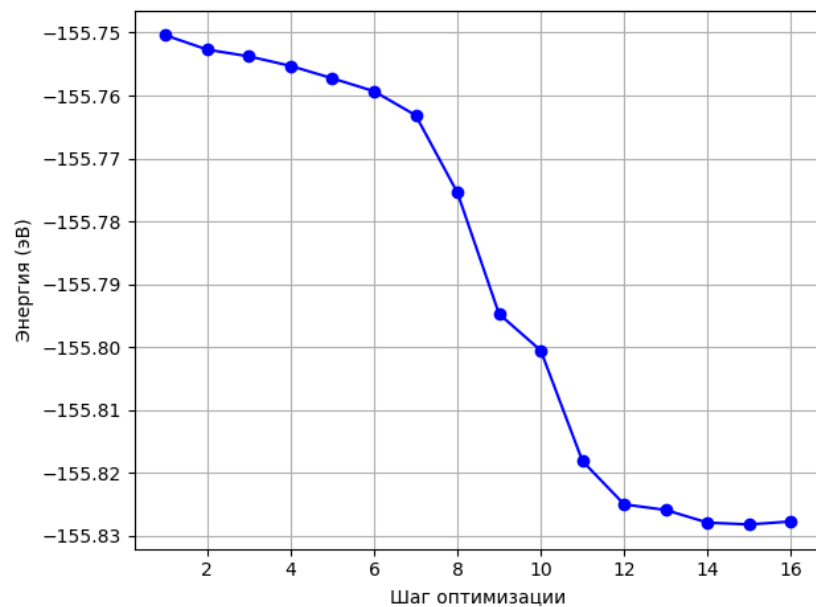
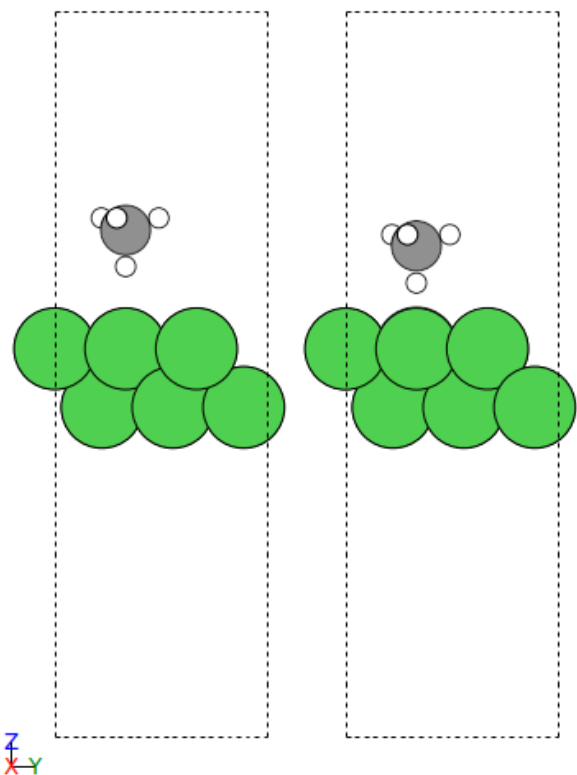


Физ. адсорбция метана на никель

- Адсорбтив: молекула метана (CH_4)
- Адсорбент: наночастица никеля (Ni)
- Граничные условия: периодические
- Начальное расстояние: 2.5 ангстрема
- Метод расчета энергии: DFT Plane Wave с PBE функционалом
- Метод минимизации энергии: квази-ньютоновский (BFGS)

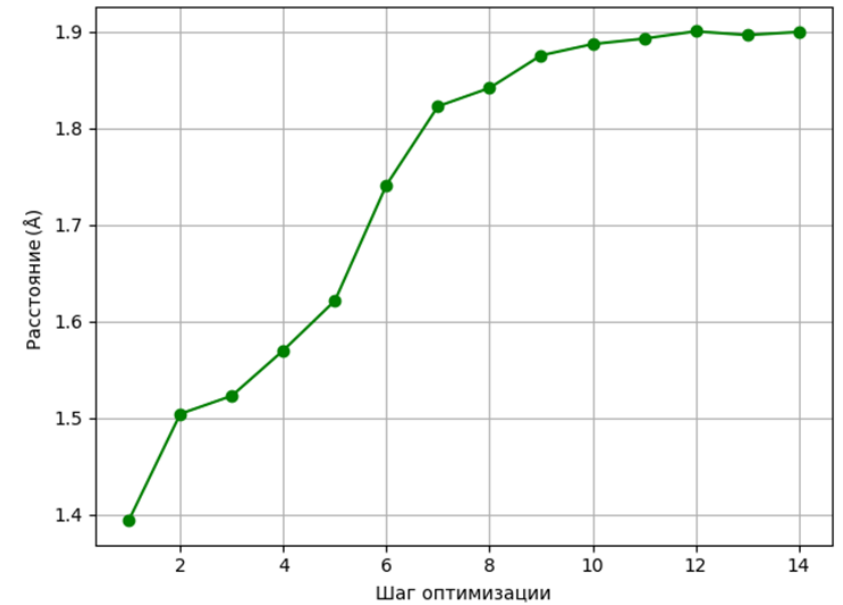
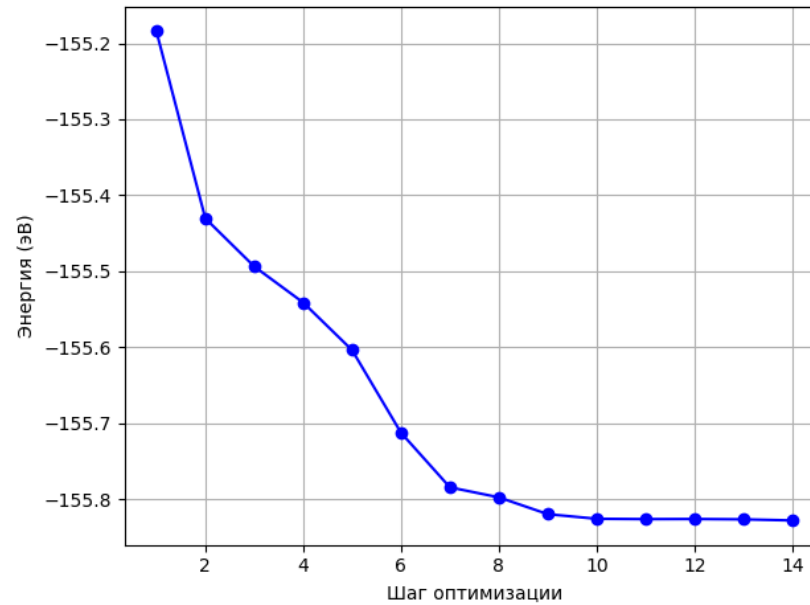
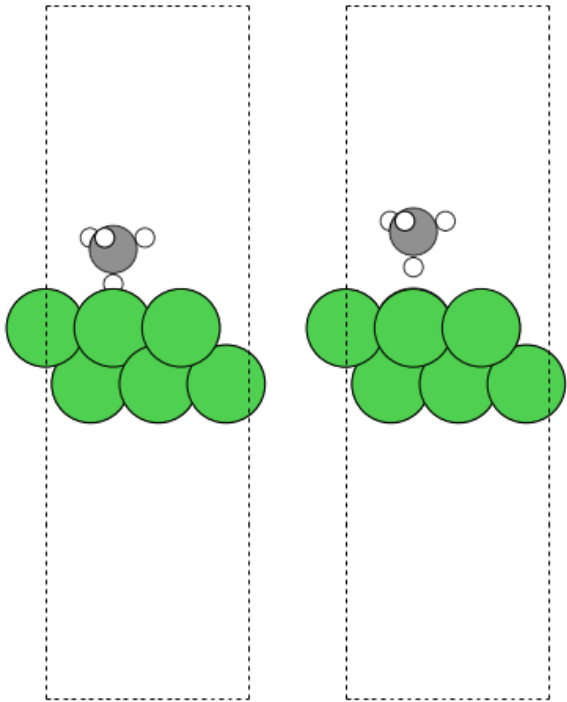


Адсорбция метана на никель



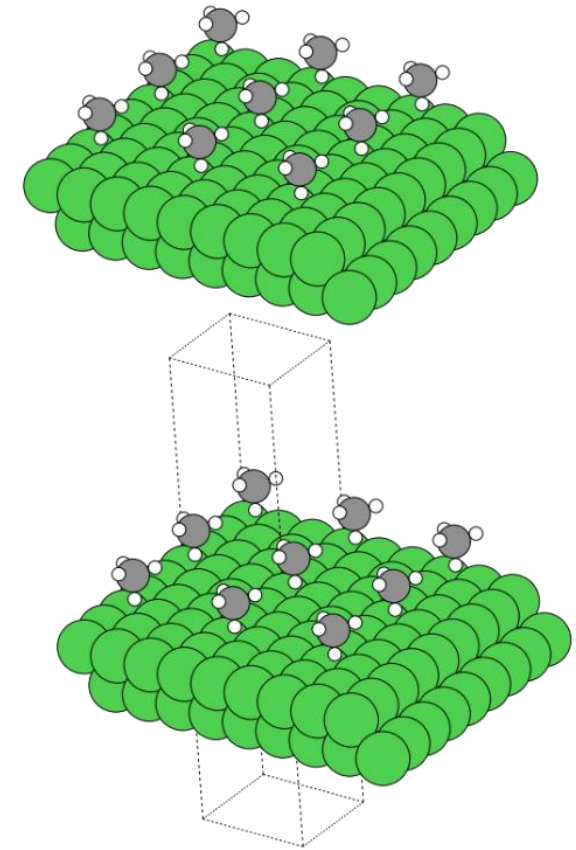
Отталкивание метана

Повторим оптимизацию, сократив начальное расстояние до 1.4 ангстремов:



Результат

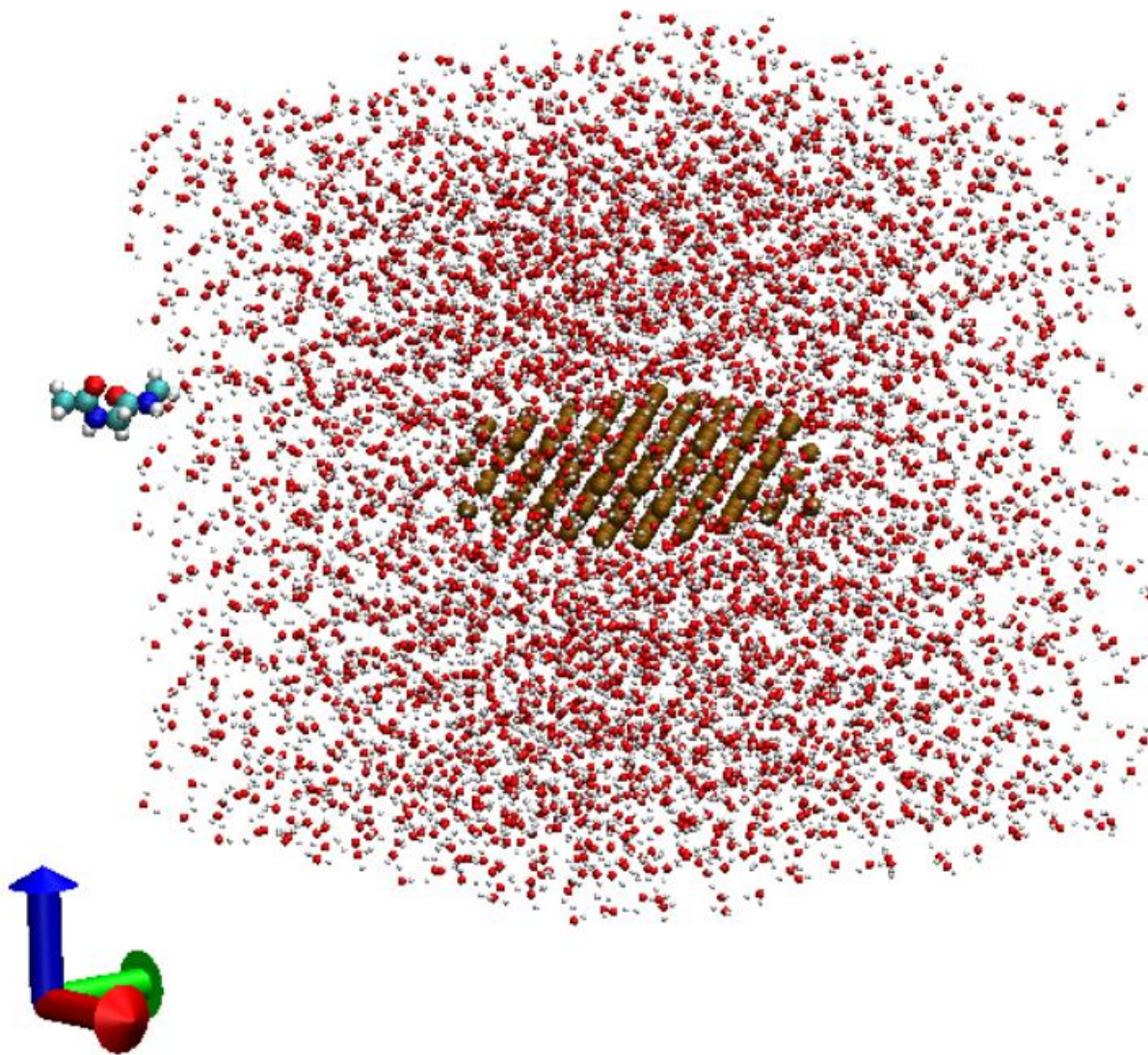
- Начальное расстояние: 2.5 ангстрема
- Конечное расстояние: 1.97 ангстремов
- Энергия адсорбции: 25 кДж/моль
- => произошла физическая адсорбция
- При начальном расстоянии 1.4 ангстрема, метан отталкивается до 1.9 ангстремов. Также выделяется 22 кДж/моль энергии.



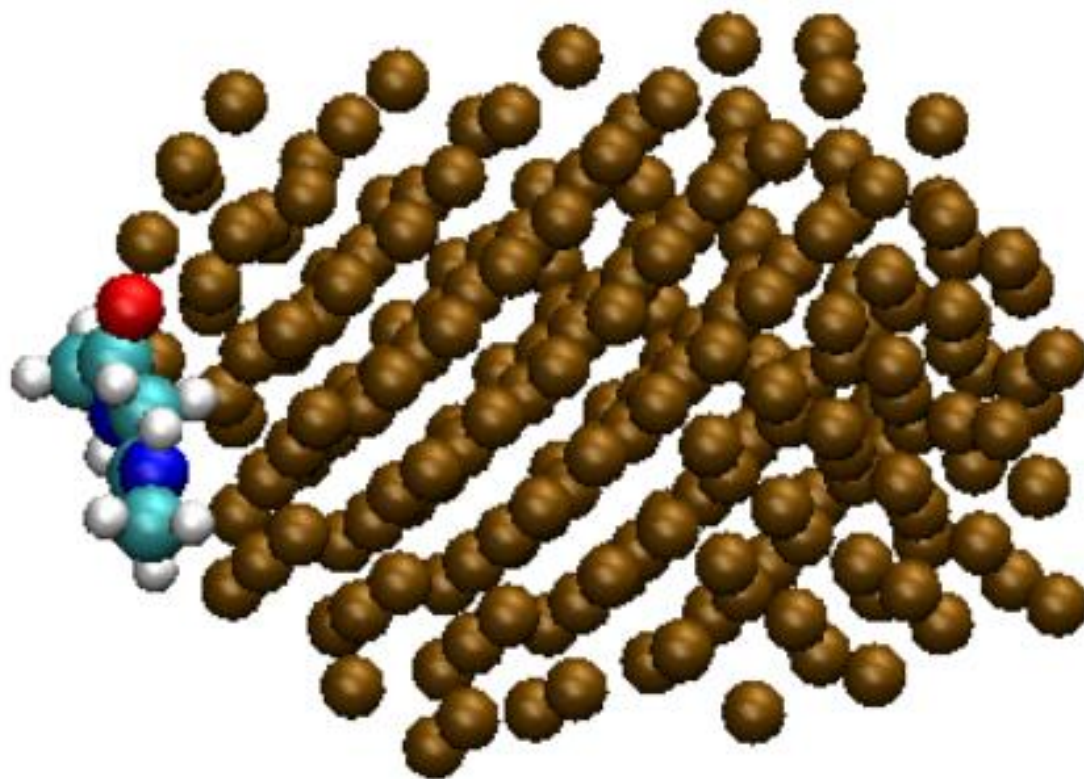
Моделирование физ. адсорбции GLY на Cu

- Медная пластинка сгенерирована с помощью Python и ASE
- Глицин добавлен с помощью программы Avogadro
- Система сконфигурирована для моделирования в OpenMM с помощью CharmGUI:
 - добавлено подходящее силовое поле
 - в систему добавлена вода
 - моделирование разделено на шаги
- Время моделирования: 10 нс
- Температура: 300 K

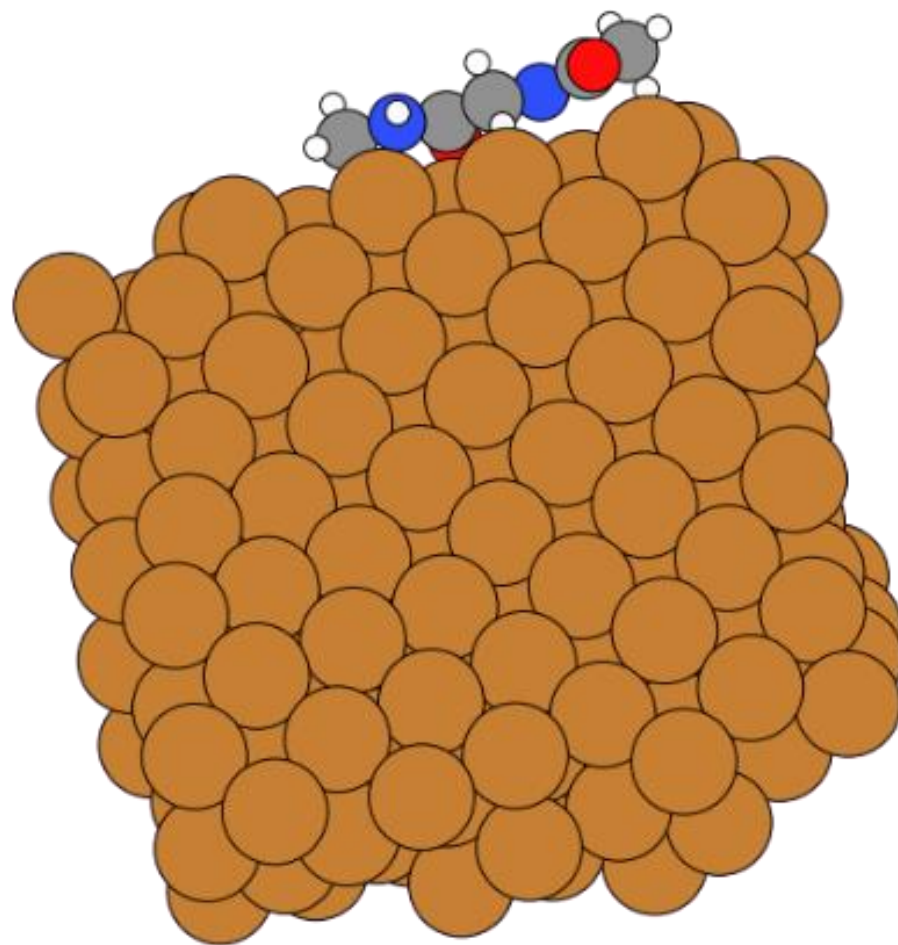
Визуализация начального состояния



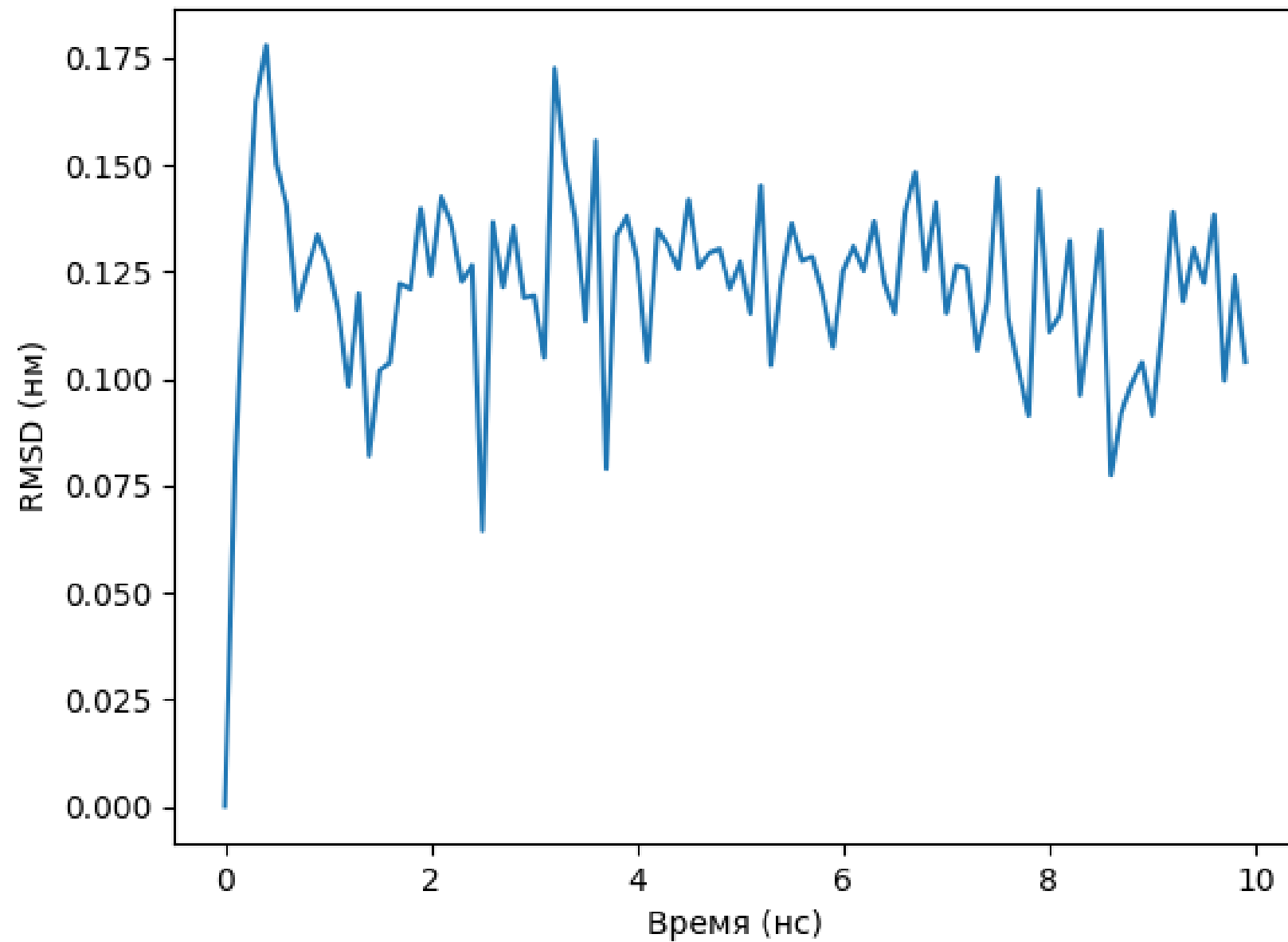
Визуализация результата 1



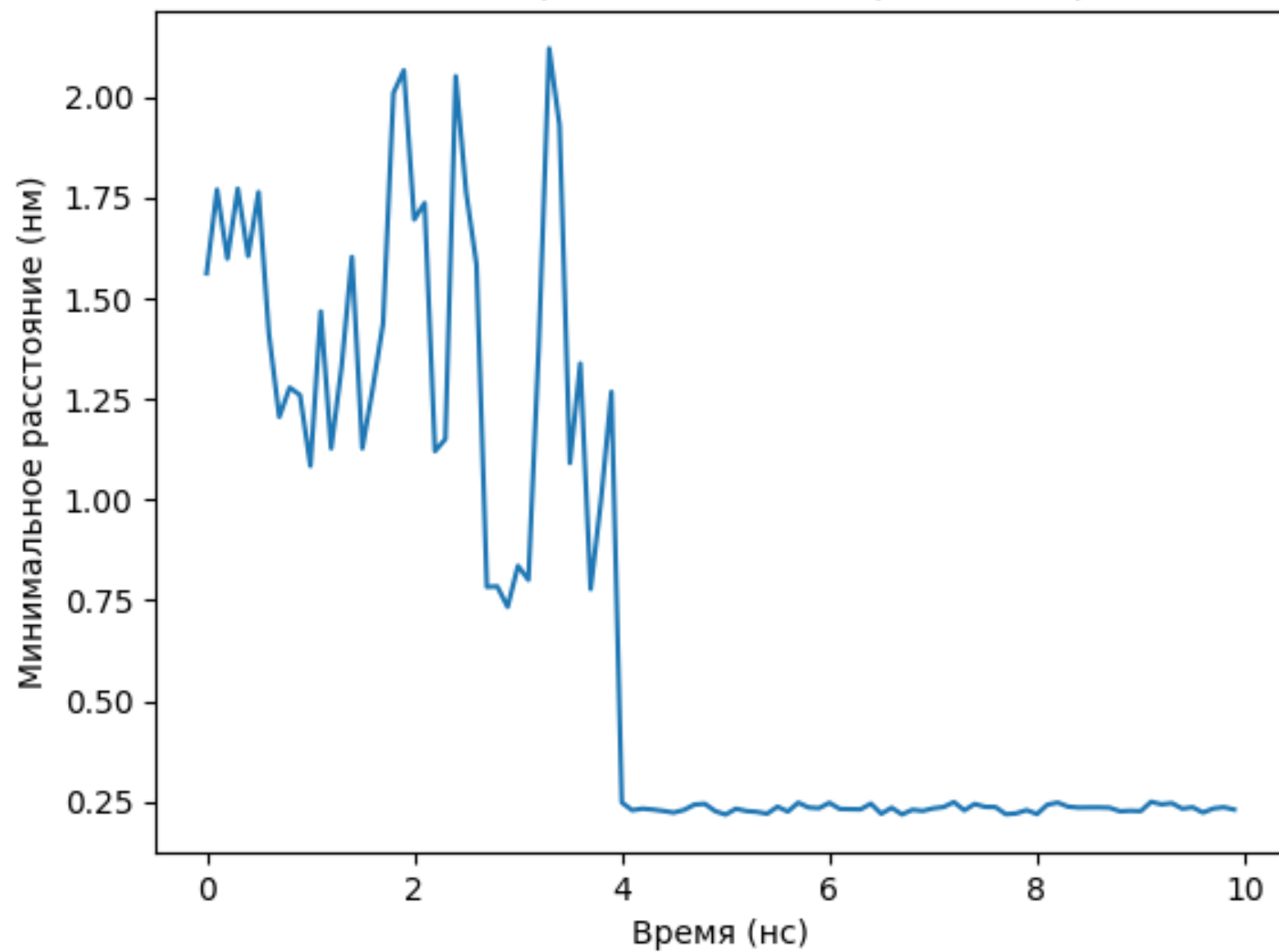
Визуализация результата 2



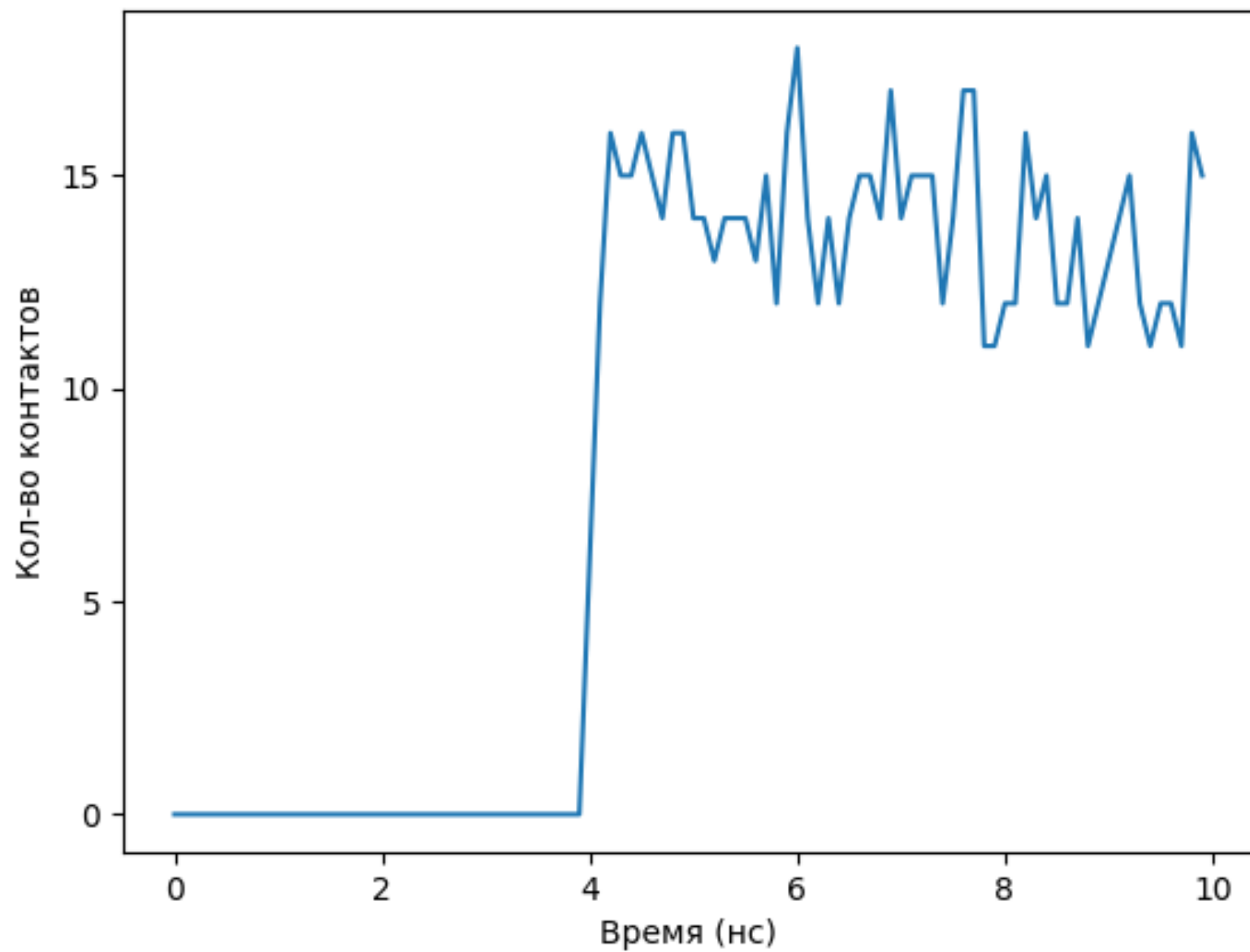
RMSD адсорбата



Минимальное расстояние адсорбат-адсорбент

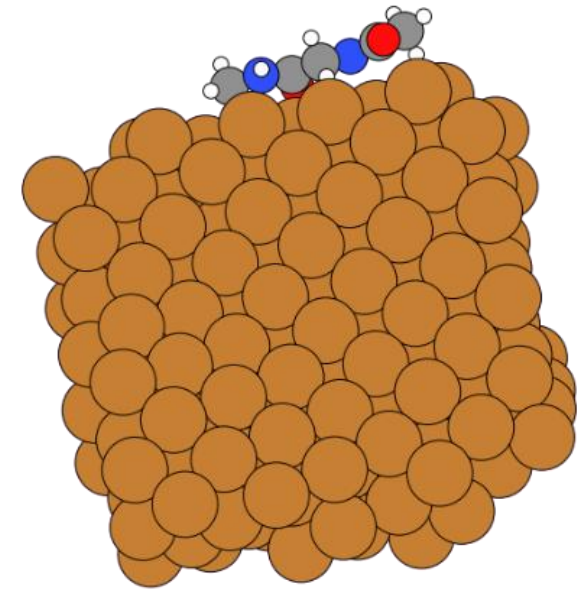


Кол-во атомов адсорбента-адсорбтива с расстоянием ≤ 0.4 нм



Результат

- адсорбция глицина на меди в водном растворе при 300 К произошла за 4 нс
- адсорбированный глицин не десорбировался в течение 6 нс
- структурная конфигурация глицина в результате адсорбции не нарушилась
- пример практического применения – экстракция молекул глицина из водного раствора с помощью наночастиц меди



Выводы

- в рамках ВКР было изучено явление адсорбции
- отдельно исследованы особенности адсорбции органических соединений на металлах
- проведено компьютерное моделирование:
 - физической адсорбции азота на рутений
 - химической диссоциативной адсорбции азота на рутений
 - физической адсорбции метана на никель
 - физической адсорбции глицина на медь в водном растворе

Дальнейшие шаги

- моделирование диссоциативной адсорбции рутения в другом положении и с большим количеством шагов
- моделирование диссоциативной адсорбции метана
- моделирование адсорбции на металлах, покрытых ингибиторами/катализаторами адсорбции