

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Посредством квантово-химического моделирования методом DFT BP86-D3/def2-SVP в программном пакете ORCA и топологического анализа полученных функций распределения электронной плотности, осуществлённого в рамках теории Ричарда Бейдера «атомы в молекулах», была исследована природа связи молекулы NH_3 с фталоцианинами ванадила VOFcF_x , где $x = 0,4,16$. Показано, что она имеет характер «взаимодействия закрытых оболочек», а её прочность зависит от того, с какой стороны относительно атома кислорода ванадила координируется молекула аммиака. При этом также были проведены квантово-химические расчёты природы связи углеродных нанотрубок с фталоцианином и его комплексами с атомами кобальта, меди и цинка методом DFT BH/DZP в программном пакете SIESTA. В результате установлено, каким образом энергия взаимодействия органической и неорганической частей в данных гибридных соединениях зависит от размеров нанотрубок, их хиральности, ориентации фталоцианинов на поверхности и природы атома металла.

2. Тема работы

Формирование пленочных гетероструктур на основе благородных металлов и фталоцианинов металлов методами газофазного осаждения для адсорбционно-резистивных сенсоров на водород.

3. Состав коллектива

1. Басова Тамара Валерьевна, д.х.н., профессор РАН, главный научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
2. Викулова Евгения Сергеевна, к.х.н., научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
3. Доровских Светлана Игоревна, к.х.н., аспирант, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
4. Клямер Дарья Дмитриевна, аспирант, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
5. Краснов Павел Олегович, к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры технической физики, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
6. Николаева Наталия Сергеевна, к.т.н., научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
7. Шушанян Артём Даниелович, младший научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

4. Информация о гранте

РФФИ №18-33-20128 «Формирование пленочных гетероструктур на основе благородных металлов и фталоцианинов металлов методами газофазного осаждения для адсорбционно-резистивных сенсоров на водород», руководитель – Николаева Наталия Сергеевна

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

Проект направлен на разработку научных подходов к созданию новых гибридных структур «металл/органический полупроводник» методами газофазного осаждения на основе благородных металлов (Pd, Au, Ag) и фталоцианинов металлов (или их композитных материалов с углеродными нанотрубками) как активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров для селективного определения водорода в широком интервале концентраций (10-10000 ppm) в присутствии мешающих газов.

5.2. Современное состояние проблемы

Чрезвычайно важной задачей материаловедения является проблема создания датчиков для определения водорода в широком интервале концентраций. В настоящее время известны некоторые коммерчески доступные сенсоры [1], среди которых полупроводниковые газовые детекторы имеют такие преимущества, как малые размеры, высокую чувствительность, надежность и широкий динамический диапазон (около четырех порядков). Чувствительными материалами являются полупроводниковые неорганические (оксиды, нитриды металлов и т.д.) или органические соединения (электроактивные полимеры или молекулярные кристаллы, например, фталоцианины металлов), которые обладают высокой чувствительностью, однако проблема их селективности до сих пор остается нерешенной, что ограничивает их широкое применение в сенсорных устройствах. Одним из возможных способов решения проблемы селективности является использование гибридных функциональных материалов на основе полупроводников и благородных металлов (Pd, Pt, Au и т.д.). Такой подход часто реализуют в сенсорах на водород, например, на основе диодов Шоттки, где среди многочисленных комбинаций материалов (Pd/AlN/SiC, Pt/GaAs, Pt/SiC и т.д. [2-5]) наибольшее количество исследований посвящено тонким пленкам SnO₂, TiO₂ и ZnO, а также In₂O₃, WO₃, CuO и NiO, в качестве материалов, чувствительных к водороду [5]. Например, Lu et al. [6] получен водородный сенсор на основе наноструктурированных пленок SnO₂ с Pd-электродами с высокой чувствительностью и временем отклика менее 10 с (100 ppm H₂, рабочая температура 300°C). Ряд работ посвящен исследованию сенсорных свойств материалов на основе нанопористых пленок и нанотрубок TiO₂ [7-9]. Водородный датчик на основе нанотрубок ZnO и Pt с максимальной чувствительностью при комнатной температуре для концентрации H₂ 2500 ppm и временем отклика ~55 с. был получен авторами [10]. Аналогичные исследования также были проведены в работах [11, 12].

Также чувствительность сенсора может быть увеличена при нанесении на поверхность полупроводника наночастиц металла [13]. Так, палладий из-за его выдающихся каталитических свойств широко используется в этих целях. Установлено, что чувствительность мезопористого SnO₂, допированного Pd (0,2%) почти в 10 раз больше, чем у чистого SnO₂ (концентрация H₂ 1000 ppm при 250°C) [14]. Toan et al. [15] реактивным магнетронным напылением получали тонкие пленки SnO₂, покрытые палладиевыми островками, и обнаружили, что сенсор с толщиной SnO₂ 40 нм и размерами частиц Pd ~10 нм имеют максимальную чувствительность и селективность (концентрация H₂ 200-250 ppm при 400°C, время отклика 14 с). Fardindoost et al. также исследовали сенсорные свойства тонкопленочных пленок WO₃ с наночастицами Pd, полученных золь-гель методом [16]. Чувствительность повышается с увеличением концентрации наночастиц Pd во всем диапазоне температур (от 30 до 350°C), что связано с уменьшением размера кристалла WO₃ и эффектом электронной сенсibilизации на границе раздела Pd/WO₃. В то время как в работе [17] высокую сенсорную чувствительность наностенок MnO₂, покрытых Pd, (в диапазоне 10-10000 ppm H₂ при 100°C) объясняют механизмом химической сенсibilизации (spillover эффект). Вероятно, влияние поверхностных металлов, образующих поверхностные ассоциаты или кластеры может проявляться различным образом и иметь различную природу воздействия на электропроводность. Авторами [18] методами низкотемпературной туннельной микроскопии и DFT расчета был исследован spillover эффект водорода на изолированных атомах Pd на Cu(111), в то время как на поверхности Au(111) такой механизм оказался термодинамически невыгоден.

Помимо оксидных полупроводников в настоящее время вызывают значительный интерес гибридные материалы на основе органических полупроводников, работающих при комнатных температурах. К основным их преимуществам относится малая величина времен отклика и регенерации, обратимость сенсорного отклика при комнатной температуре и возможность получения пленок на гибких носителях. В литературе имеются отдельные примеры использования сенсоров на водород на основе пленок композитов палладия с полимерами, одностенными углеродными нанотрубками (SWCNT) и восстановленным оксидом графена (rGO) [19, 20], которые показывают, что данные сенсоры обладают лучшими характеристиками по сравнению с одноконтентными активными слоями.

SWCNT, покрытые наночастицами палладия, используются в сенсорах для определения концентрации молекулярного водорода [21] и метана [22]. Гибридный сенсор полиметилметакрилат/наночастицы Pd/однослойный графен высокой селективностью по H_2 был получен в работе [23] (диапазон концентраций 0,025 до 2%). В работе [24] были получены эпитаксиальные слои графена методом CVD, покрытые тонкой пленкой Pt. В работе [25] исследованы сенсорные свойства гибридного материала на основе восстановленного оксида графена, покрытого наночастицами палладия и платины (Pt-Pd/rGO) и установлено, что на процессы десорбции водорода с поверхности Pt-Pd/rGO оказывает влияние состав газа-носителя: при продувке воздухом происходит связывание водорода, адсорбированного на наночастицах Pd, молекулами кислорода с образованием H_2O ; в результате концентрация H_2 на поверхности слоя уменьшается, что приводит к снижению величины сенсорного отклика и времени его регенерации до 15 минут по сравнению с инертным газом.

Пленки фталоцианинов металлов (MPc) и из композитных материалов с углеродными нанотрубками и графеном также находят широкое применение в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных и оптических сенсоров. MPcs обладают высокой термической и химической стабильностью по сравнению с большинством органических материалов, имеют уникальное химическое строение, позволяющее получать огромное множество соединений с различными свойствами путем варьирования периферийных заместителей макроцикла. Их тонкие пленки могут быть получены различными методами, что делает возможным их использование в различных электронных устройствах [26]. Способность пленок фталоцианинов изменять электрическую проводимость в присутствии химически активных газов вследствие протекания реакций с переносом заряда обуславливает возможность их применения в адсорбционно-резистивных сенсорах. Имеются одиночные примеры использования двухслойных структур фталоцианин/пленка палладия для определения водорода [27].

Ранее с участием авторов проекта опубликованы результаты исследования адсорбционно-резистивного отклика на водород двухслойных пленочных структур палладий/фталоцианин палладия с толщиной палладиевого слоя до 200 нм в интервале концентраций 1-30% [28]. Определено, что данные структуры обладают высокой селективностью по водороду, при этом сенсорный отклик зависит от толщины верхнего палладиевого слоя: максимальный отклик на H_2 наблюдался при толщине Pd 50-55 нм.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют работы, посвященные исследованию влияния биметаллических наноструктур на сенсорных свойства органических полупроводников, хотя давно известно, что твердые растворы на основе палладия (PdAu, PdAg, PdCu, и т.д. [29-30] обладают высокой проницаемостью и селективностью по водороду, а также увеличивают химическую устойчивость к «отравлению» активными газами, например, CO_2 , H_2S . На примере работы [31], где наностержни ZnO покрывают биметаллическими частицами Pt-Au, показано, что чувствительность такого материала намного выше по сравнению с чистым ZnO и ZnO с монометаллическими частицами (концентрация H_2 250 ppm, рабочая температура 250°C).

Таким образом, исследование сенсорного отклика гетероструктур на основе наночастиц благородных металлов и тонких палладийсодержащих слоев (толщиной 10-100 нм), нанесенных на пленки фталоцианинов металлов, для получения активных слоев сенсоров является основной задачей данного проекта.

1. <http://www.gassensor.ru/ru/gas/vodorod-h2>.
2. J. Schalwig, G. Müller, U. Karrer, et al., Appl. Phys. Lett. (2002).
3. F. Serina, K.Y.S. Ng, C. Huang, et al., Appl. Phys. Lett. (2001).
4. N. Singh, A. Kumar, D. Kaur, et al., Sens. Actuators, B (2018).
5. H.S. Gu, Z. Wang, Y.M. Hu, Sensors (2012).
6. C. Lu, Z. Chen, V. Singh, Sens. Actuators, B (2010).
7. Y. Shimizu, T. Hyodo, M. Egashira, Sens. Actuators, B (2007).
8. Y. Shimizu, N. Kuwano, T. Hyodo, M. Egashira, Sens. Actuators, B (2002).
9. Y. Ling, F. Ren, J. Feng, et al., Int. J. Hydrogen Energy (2016).
10. S.N. Das, J.P. Kar, J.-H. Choi, et al., J. Phys. Chem. C (2010).

11. S. Kim, B.S. Kang, F. Ren, et al., Appl. Phys. Lett. (2004).
12. M. Shafiei, J. Yu, R. Arsat, et al., Sens. Actuators, B (2010).
13. Y. Luo, C. Zhang, B. Zheng, et al., Int. J. Hydrogen Energy (2017).
14. J. Zhao, W. Wang, Y. Liu, et al., Sens. Actuators, B (2011).
15. N. Van Toan, N. Viet Chien, N. Van Duy, et al., J. Hazard. Mater. (2016).
16. S. Fardindoost, A. Irajizad, F. Rahimi, R. Ghasempour, Int. J. Hydrogen Energy (2010).
17. Sanger, A. Kumar, A. Kumar, R. Chandra, Sens. Actuators, B (2016).
18. H.L. Tierney, A.E. Baber, E.C.H. Sykes, J. Phys. Chem. C (2009).
19. B. Jang, K.Y. Lee, J.S. Noh, W. Lee, Sens. Actuators, B (2014).
20. P.Á. Szilágyi, R.J. Westerwaal, R. van de Krol, et al., J. Mater. Chem. C (2013).
21. Sayago, E. Terrado, M. Aleixandre, et al., Sens. Actuators, B (2007).
22. Y. Lu, J. Li, J. Han, et al., Chem. Phys. Lett. (2004).
23. J. Hong, S. Lee, J. Seo, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces (2015).
24. B.H. Chu, C.F. Lo, J. Nicolosi, et al., Sens. Actuators, B (2011).
25. Y. Peng, J. Ye, L. Zheng, K. Zou, RSC Adv. (2016).
26. T.E. Phy, Chemical Sensors, Springer Netherlands, 1988.
27. W. Jakubik, M. Krzywiecki, E. Maclak, M. Urbańczyk, Sens. Actuators, B (2012).
28. N. S. Nikolaeva, R.G. Parkhomenko, D.D. Klyamer, et al., Int. J. Hydrogen Energy (2017).
29. N.W. Ockwig, T.M. Nenoff, Chem. Rev. (2007).
30. Ø. Hatlevik, S.K. Gade, M.K. Keeling, et al., Sep. Purif. Technol. (2010).
31. F. Fan, J. Zhang, J. Li, et al., Sens. Actuators, B (2017).

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Природа связи молекулы аммиака NH_3 с фталоцианинами ванадила VOPcF_x (Рисунок 1), где $x = 0,4,16$, оценивалась посредством проведения топологического анализа функции распределения электронной плотности в соответствующих соединениях в рамках теории Ричарда Бейдера «атомы в молекулах» (*atoms in molecules*, AIM) [1-3]. Данные функции были получены в результате квантово-химических вычислений методом теории функционала плотности DFT BP86/def2-SVP [4-7] с использованием полуэмпирического дисперсионного потенциала *Grimme* [8,9] в программном пакете ORCA [10,11].

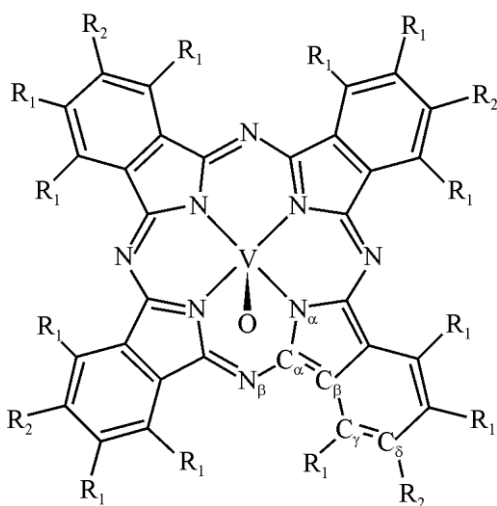


Рисунок 1 – Структурная формула VOPc ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$), VOPcF_4 ($\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{F}$) и VOPcF_{16} ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{F}$)

В процессе поиска равновесного геометрического строения всех рассматриваемых соединений какие-либо ограничения по симметрии не использовались (точечная группа симметрии C_1). При этом спиновая мультиплетность фталоцианинов ванадила и их соединений с молекулой аммиака была равна двум, а процедура поиска многоэлектронной волновой функции в каждом случае осуществлялась методом неограниченного по спину самосогласованного поля

(*spin unrestricted SCF*). Дополнительно в случае каждой отдельной структуры проводился расчёт её колебательного спектра с использованием приближения RI [12-17]. Здесь критерием достижения равновесного геометрического строения помимо минимума полной энергии соединения являлось отсутствие в его спектре отрицательных частот. При этом энергия связи (E_b) фталоцианинов ванадила с молекулой NH_3 далее рассчитывалась по разности полных энергий соответствующей структуры и её составляющих:

$$E_b = E_{\text{NH}_3} + E_{\text{VOPcF}_x} - E_{\text{VOPcF}_x\text{-NH}_3} - \Delta E_{\text{BSSE}}, \quad (1)$$

где ΔE_{BSSE} – поправка к энергии связи, учитывающая ошибку суперпозиции базисного набора, которая в свою очередь оценивалась следующим образом:

$$\Delta E_{\text{BSSE}} = \left(E_{\text{VOPcF}_x}^{\text{VOPcF}_x\text{-NH}_3} + E_{\text{NH}_3}^{\text{VOPcF}_x\text{-NH}_3} \right) - \left(E_{\text{VOPcF}_x^*}^{\text{VOPcF}_x\text{-NH}_3} + E_{\text{NH}_3^*}^{\text{VOPcF}_x\text{-NH}_3} \right). \quad (2)$$

Здесь верхний индекс $\text{VOPcF}_x\text{-NH}_3$ указывает на то, что геометрии, соответственно, VOPcF_x и NH_3 были взяты из оптимизированного соединения молекул фталоцианина и аммиака, при этом оптимизация их геометрического строения не проводилась, а осуществлялся только лишь расчёт электронного строения. Звёздочка в нижнем индексе означает, что рассматривался указанный фрагмент целого соединения в случае, когда атомы второго фрагмента были фиктивными. В данном случае подразумевается, что атомов, как таковых, не было, они представляли собой точки, описываемые соответствующими базисными наборами атомных орбиталей.

Для осуществления топологического анализа функции распределения электронной плотности в соединениях $\text{VOPcF}_x\text{-NH}_3$ использовались их многоэлектронные волновые функции, полученные дополнительно методом ограниченной теории открытых оболочек Кона-Шэма (*restricted open-shell Kohn-Sham (ROKS) theory*) [18]. При этом оптимизация геометрического строения рассматриваемых соединений не проводилась, а были использованы данные об их структуре, полученные на предыдущем шаге методом неограниченного по спину самосогласованного поля (*spin unrestricted SCF*).

В работе также рассматривались соединения углеродных нанотрубок (УНТ) с фталоцианином и его комплексами с атомами кобальта, меди и цинка (MePc , где $\text{Me} = \text{H}_2, \text{Co}, \text{Cu}$ и Zn). Целью явилось установление влияния хиральности УНТ, их диаметра и природы атома металла фталоцианинов на прочность связи в рассматриваемых соединениях. С этой точки зрения были выбраны углеродные «zigzag» и «armchair» нанотрубки с диаметрами в диапазоне 7-14 Å, то есть УНТ($n,0$), где $n = 9 \div 18$, и УНТ(m,m), где $m = 5 \div 10$, соответственно.

В случае соединений H_2Pc , аналогично работе [19], рассматривались три возможные ориентации фталоцианина на поверхности углеродных нанотрубок: связи N-H образуют угол 45° с осью УНТ (Position 1), связи N-H параллельны (Position 2) и перпендикулярны (Position 3) данной оси (Рисунок 2). Для соединений с атомами металлов вторая и третья ориентации эквивалентны вследствие симметрии, поэтому рассматривались только две – Position 1 и Position 2.

Квантово-химическое моделирование геометрического строения данных гибридных соединений и природы взаимодействия фталоцианинов с поверхностью углеродных нанотрубок осуществлялось в рамках метода DFT с использованием функционала Ван-дер-Ваальса ВН [20-22] и базиса атомных орбиталей DZP [23,24]. Все вычисления выполнялись в программном пакете SIESTA [25], использующем псевдопотенциалы. В данном подходе внутренние электроны атомов по отдельности не рассматриваются, они вместе с атомным ядром фактически представляют собой ион, с которым взаимодействуют внешние электроны.

При оптимизации геометрического строения всех соединений для интегрирования по первой зоне Бриллюэна данная зона разбивалась на сетку $1 \times 1 \times 5$ (ось УНТ направлена вдоль оси z), выбранную по схеме Монхорста-Пака [26]. Релаксация геометрии осуществлялась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равного 0,05 эВ/Å.

Все исследуемые объекты рассматривались в виде суперячеек (Рисунок 2) с учётом периодических граничных условий вдоль осей углеродных нанотрубок. Длина вектора трансляции в случае УНТ($n,0$) и их комплексов с фталоцианинами составляла $6a$, а в случае УНТ(m,m) – $11a$,

где значения a (длина элементарной ячейки углеродной нанотрубки вдоль её оси) предварительно были рассчитаны для отдельных УНТ (Таблица 1). Для исключения взаимодействия между образцами структур вдоль направлений x и y задавался вакуумный промежуток. В случае отдельных углеродных нанотрубок он составлял $5a$ или $6a$ для «zigzag» УНТ в зависимости от их диаметра, $9a$ или $11a$ для «armchair» УНТ. В случае соединений углеродных нанотрубок с фталоцианинами данные значения были равны, соответственно, $6a$ или $7a$ и $11a$ или $13a$. Диаметр d УНТ определялся, как удвоенное среднее расстояние от оси нанотрубки до каждого атома.

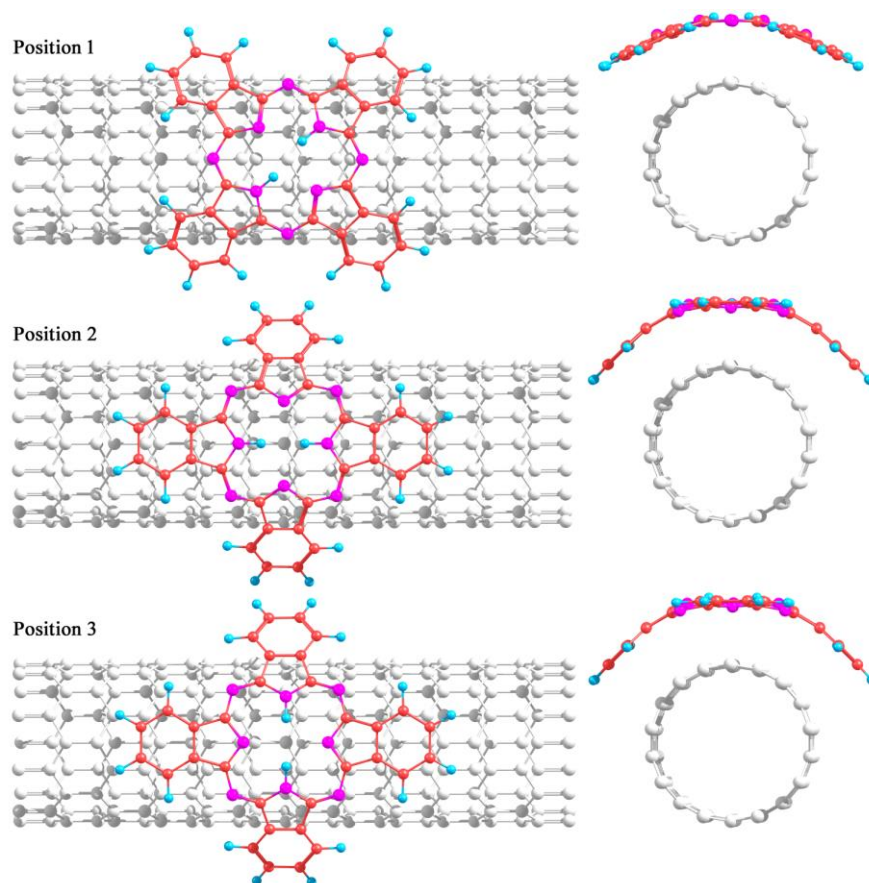


Рисунок 2 – Три варианта расположения H_2Pc на поверхности УНТ(9,0)

Таблица 1 – Длины элементарных ячеек углеродных нанотрубок вдоль их осей

УНТ	(9,0)	(10,0)	(11,0)	(12,0)	(13,0)	(14,0)	(15,0)	(16,0)
a , Å	4,283	4,283	4,283	4,296	4,283	4,294	4,294	4,294
d , Å	7,16	7,95	8,73	9,48	10,29	11,05	11,83	12,61
УНТ	(17,0)	(18,0)	(5,5)	(6,6)	(7,7)	(8,8)	(9,9)	(10,10)
a , Å	4,283	4,283	2,464	2,472	2,472	2,471	2,470	2,468
d , Å	13,43	14,22	6,93	8,27	9,63	10,99	12,35	13,72

Энергия связи фталоцианинов с углеродными нанотрубками рассчитывалась по разности полных энергий составляющих фрагментов соединения и его самого:

$$E_b = E_{MePc} + E_{CNT} - E_{MePc-CNT} - \Delta E_{BSSE}, \quad (3)$$

где ΔE_{BSSE} – поправка к энергии связи, учитывающая ошибку суперпозиции базисного набора, которая в свою очередь оценивалась следующим образом:

$$\Delta E_{BSSE} = \left(E_{CNT}^{MePc-CNT} + E_{MePc}^{MePc-CNT} \right) - \left(E_{CNT}^{MePc-CNT} + E_{MePc}^{MePc-CNT} \right). \quad (4)$$

Здесь верхний индекс MePc-CNT указывает на то, что геометрии, соответственно, УНТ и MePc были взяты из оптимизированного соединения углеродной нанотрубки и фталоцианина, при этом оптимизация их геометрического строения не проводилась, а осуществлялся только лишь расчёт электронного строения. Звёздочка в нижнем индексе означает, что рассматривался указанный фрагмент целого соединения в случае, когда атомы второго фрагмента были фиктивными. В данном случае подразумевается, что атомов, как таковых, не было, они представляли собой точки, описываемые соответствующими базисными наборами атомных орбиталей.

1. R.F.W. Bader, H. Essén, J. Chem. Phys. 80 (1984) 1943-1960.
2. R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, USA: Oxford University Press, 1994.
3. I.S. Bushmarinov, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, Russ. Chem. Rev. 78 (2009) 283-302.
4. A.D. Becke, Phys. Rev. A 88 (1988) 3098-3100.
5. J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822-8824.
6. A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 97 (1992) 2571-2577.
7. A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 100 (1994) 5829-5835.
8. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, J. Comput. Chem. 32 (2011) 1456-1465.
9. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. 132 (2010) 154104.
10. F. Neese, WIREs Comput. Mol. Sci. 2 (2012) 73-78.
11. F. Neese, WIREs Comput. Mol. Sci. (2017) e1327.
12. E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, Chem. Phys. 2 (1973) 41-51.
13. B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly, J.R. Sabin, J. Chem. Phys. 71 (1979) 3396-3402.
14. C. Van Alsenoy, J. Comp. Chem. 9 (1988) 620-626.
15. R.A. Kendall, H.A. Früchtl, Theor. Chem. Acc. 97 (1997) 158-163.
16. K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 283-290.
17. K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, Theor. Chem. Acc. 97 (1997) 119-124.
18. M. Filatov, S. Shaik, Chem. Phys. Lett. 288 (1998) 689-697.
19. J.D. Correa, W. Orellana, Phys. Rev. B. 86 (2012) 125417.
20. M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, et al., Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 246401.
21. G. Román-Pérez, J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 096102.
22. K. Berland, P. Hyldgaard, Phys. Rev. B 89 (2014) 035412.
23. Canal Neto, E.P. Muniz, R. Centoducatte, F.E. Jorge, J. Mol. Struct. 718 (2005) 219.
24. G.G. Camiletti, S.F. Machado, F.E. Jorge, J. Comp. Chem. 29 (2008) 2434.
25. J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, et al., J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2745.
26. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.

5.4. Полученные результаты

Рассматривалось два возможных направления присоединения молекулы аммиака к фталоцианинам ванадила. В первом случае она координировалась атомом азота к атому ванадия с противоположной стороны относительно атома кислорода. Во втором случае – непосредственно со стороны атома кислорода (Рисунок 3).

Топологические параметры функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в критической точке связи (*bond critical point*, ВСП) (3,-1) между атомом ванадия и атомом азота молекулы аммиака, находящейся в шестом координационном положении атома металла, указывают на то, что взаимодействие данных двух атомов относится к типу «взаимодействие закрытых оболочек» (*closed-shell interaction*). Следовательно, химическая связь между ними не является ковалентной. В пользу этого свидетельствуют достаточно невысокие значения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и её лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в указанной критической точке связи (3,-1). При этом значение $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ является положительным, а отношение собственных значений ($|\lambda_1/\lambda_3$) матрицы гессиана электронной плотности меньше единицы (Таблица 2).

Аналогичный характер межатомного взаимодействия наблюдается и в случае второго способа координации молекулы аммиака. Однако здесь необходимо выделить образование уже двух критических точек связей. Одна возникает между атомом кислорода и атомом водорода молекулы NH_3 , а вторая – между атомом C_α фталоцианина и атомом азота молекулы аммиака.

Отличием от предыдущего способа координации являются ещё более низкие значения $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (Таблица 3).

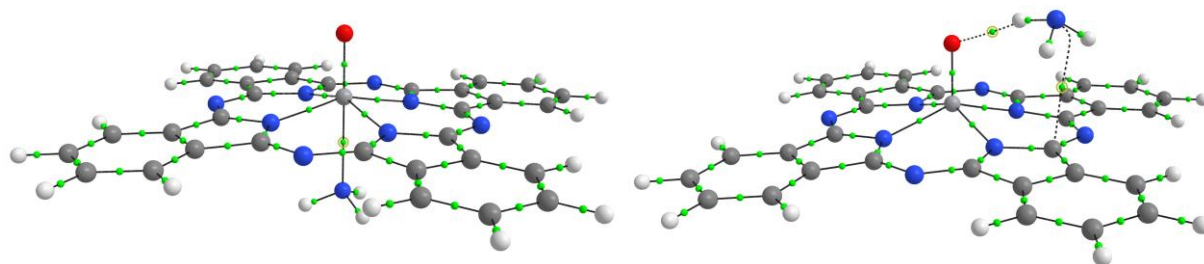


Рисунок 3 – Возможные расположения молекулы NH₃ относительно VOPc: в шестом координационном положении атома ванадия (слева) и со стороны атома кислорода (справа). Зелёными шариками обозначены критические точки связей

Таблица 2 – Топологические параметры функции $\rho(\mathbf{r})$ в ВСП между атомами ванадия и атомом азота молекулы NH₃, находящейся в пятом координационном положении атома металла

Structure	$\rho(\mathbf{r}),$ $e/\text{\AA}^3$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}),$ $e/\text{\AA}^5$	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$E_{VN},$ eV	$E_b,$ eV	$q(\text{NH}_3),$ e
VOPc-NH ₃	0,221	2,947	0,18	0,351	0,393	0,058
VOPcF ₄ -NH ₃	0,220	2,925	0,18	0,348	0,404	0,057
VOPcF ₁₆ -NH ₃	0,223	2,967	0,18	0,355	0,450	0,063

«Взаимодействие закрытых оболочек» характерно для ионных и водородных связей, Ван-дер-ваальсовых и специфических межмолекулярных взаимодействий. В случае взаимодействия атомов кислорода и водорода во втором способе координации молекулы NH₃ значения $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ находятся в диапазонах, определяющих образование водородных связей. В случае двух других критических точек в виду малого заряда $q(\text{NH}_3)$ молекулы аммиака (Таблицы 2 и 3) сложно говорить о возникновении ионной связи между соответствующими атомами. Наиболее вероятным здесь представляет межмолекулярное взаимодействие.

Таблица 3 – Топологические параметры функции $\rho(\mathbf{r})$ в ВСП между атомами фталоцианинов ванадила и молекулы NH₃, находящейся со стороны атома кислорода

Structure	ВСП между O и H				ВСП между C и N				$E_b,$ eV	$q(\text{NH}_3),$ e
	$\rho(\mathbf{r}),$ $e/\text{\AA}^3$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}),$ $e/\text{\AA}^5$	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$E_{OH},$ eV	$\rho(\mathbf{r}),$ $e/\text{\AA}^3$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}),$ $e/\text{\AA}^5$	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$E_{CN},$ eV		
VOPc-NH ₃	0,095	0,955	0,22	0,135	0,060	0,621	0,17	0,058	0,170	0,017
VOPcF ₄ -NH ₃	0,095	0,954	0,22	0,135	0,060	0,619	0,17	0,058	0,160	0,014
VOPcF ₁₆ -NH ₃	0,092	0,928	0,22	0,131	0,063	0,624	0,17	0,059	0,141	0,019

Более прочное связывание молекулы NH₃ наблюдается в случае первого способа её координации. В пользу этого свидетельствуют не только в 2-3 раза большие значения $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в соответствующей критической точке по сравнению с двумя другими. Межатомная энергия взаимодействия E_{VN} , оцененная, как $\frac{1}{2}$ плотности потенциальной энергии, также в несколько раз больше рассчитанных аналогичным образом значений E_{OH} и E_{CN} (Таблицы 2 и 3). При этом и большими значениями в данном случае обладает энергия связи E_b , определённая по формулам (1) и (2).

С увеличением числа атомов фтора, замещающих периферийные атомы водорода фталоцианинов, значения E_b меняются – увеличиваются, когда молекула аммиака взаимодействует непосредственно с атомом ванадия, и уменьшаются в случае её второго способа координации.

В результате проведённых квантово-химических вычислений геометрического строения и природы связи соединений углеродных нанотрубок диаметром от 7 Å до 14 Å с фталоцианином и его комплексами с атомами кобальта, меди и цинка установлено, что энергия рассматриваемого взаимодействия зависит, как от размеров УНТ, так и от их хиральности, ориентации фталоцианинов на поверхности, природы атома металла.

Наиболее прочное связывание макроциклических молекул характерно для структур с атомом кобальта. Далее следуют ZnPc и CuPc, и наименее прочно связывается H₂Pc. При этом в основе данного связывания лежит π - π -взаимодействия, о чём можно судить по малым значениям энергии связи в расчёте в среднем на каждый атом фталоцианина и сумме эффективных зарядов атомов углеродных нанотрубок внутри суперячейки. В целом, в рассматриваемых соединениях наблюдается смещение электронной плотности с углеродных нанотрубок на фталоцианины. При этом оно является наибольшим в случае УНТ(m,m), а в соединениях с CoPc и CuPc и в случае УНТ($n,0$), где n кратно трём.

С увеличением диаметра углеродных нанотрубок энергия рассматриваемой связи, в целом, возрастает, однако, в случае УНТ($n,0$) достигает своего максимального значения при $n = 16$ или 17 в зависимости от природы атома металла и ориентации фталоцианинов на поверхности углеродных нанотрубок. При этом в большинстве случаев соединений с УНТ($n,0$) более выгодной ориентацией является их расположение таким образом, что связи N-H или N-Me образуют угол 45° с осью углеродной нанотрубки. В случае соединений с УНТ(m,m) фталоцианины располагаются на их поверхности чаще так, что указанные связи N-H или N-Me параллельны оси УНТ. Характерно, что при малых диаметрах углеродных нанотрубок (до 10,5 Å) более прочное связывание рассматриваемых макроциклических молекул возникает с УНТ типа «armchair». В случае более высоких значений диаметра фталоцианины связываются прочнее с УНТ типа «zigzag».

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ является значимой частью всей работы, поскольку, во-первых, позволяет интерпретировать экспериментальные данные. Во-вторых, оно дает возможность осуществления направленного проведения синтеза необходимых материалов и прогнозирования ожидаемых результатов их использования. Использование многопроцессорных суперкомпьютеров с этой точки зрения является обязательным условием, поскольку позволяет проводить вычисления с высокой скоростью. Строго говоря, осуществление квантово-химических расчетов, результаты которых представлены выше, на персональных компьютерах фактически является невозможным.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Kuprikova N.M., Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Mrsic I., Basova T.V. Fluorosubstituted lead phthalocyanines: Crystal structure, spectral and sensing properties // Dyes and Pigments. 2020. V. 173. Article 107939 (Импакт-фактор: 4,018).
2. Klyamer D.D., Basova T.V., Krasnov P.O., Sukhikh A.S. Effect of fluorosubstitution and central metals on the molecular structure and vibrational spectra of metal phthalocyanines // Journal of Molecular Structure. 2019. V. 1189. P. 73-80 (Импакт-фактор: 2,12).
3. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Gromilov S.A., Krasnov P.O., Basova T.V. Fluorinated metal phthalocyanines: interplay between fluorination degree, films orientation, and ammonia sensing properties // Sensors. 2018. V. 18. Article 2141 (Импакт-фактор: 3,031).
4. Krasnov P.O., Basova T.V., Hassan A. Interaction of metal phthalocyanines with carbon zigzag and armchair nanotubes with different diameters // Applied Surface Science. 2018. V. 457. P. 235-240 (Импакт-фактор: 5,155).