

# 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, осуществленного в рамках теории QТАИМ, была исследована природа химического связывания молекулы оксида азота (II) с тетрахлор- и тетрафторзамещенными фталоцианинами кобальта и железа через боковые атомы макроциклов. Показано, что основой данного взаимодействия является образование водородных и ван-дер-ваальсовых связей, а значения энергии взаимодействия при переходе от одних соединений к другим коррелируют со значениями сенсорного отклика на NO соответствующих тонких пленок. Помимо этого, с помощью квантово-химических вычислений методом GFN1-xTB в программном пакете DFTB+ оценено распределение эффективных зарядов в гибридных соединениях, также рассматриваемых в качестве материалов для создания сенсоров на оксид азота (II), на основе кубооктаэдрических наночастиц Au, Ir, Pt и Pd на поверхностях тонких пленок фталоцианинов кобальта.

## 2. Тема работы

Квантово-химическое моделирование параметров взаимодействия молекул NO с гибридными структурами в виде тонких пленок фталоцианинов кобальта и железа с наночастицами золота, палладия, платины и иридия с диаметрами от 1 до 2 нм на поверхности.

## 3. Состав коллектива

1. Басова Тамара Валерьевна, доктор химических наук, профессор РАН, заведующая лабораторией, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
2. Бонегардт Дмитрий Владимирович, аспирант, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
3. Доровских Светлана Игоревна, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
4. Клямер Дарья Дмитриевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
5. Краснов Павел Олегович, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Сибирский федеральный университет.
6. Сухих Александр Сергеевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

## 4. Информация о гранте

РНФ №21-73-10142 «Гибридные материалы на основе пленок фталоцианинов и наночастиц благородных металлов как активные слои химических сенсоров для диагностики заболеваний органов дыхания», руководитель – Доровских Светлана Игоревна.

## 5. Научное содержание работы

### 5.1. Постановка задачи

Работа всего проекта фактически состоит как из экспериментальных задач, направленных на получение новых материалов и создание прототипов газовых детекторов, так и из теоретических, направленных на квантово-химическое моделирование тонких пленок фталоцианинов кобальта и железа и их гибридных соединений с наночастицами Au, Pd, Pt и Ir диаметром 1-2 нм на поверхности, а также взаимодействия с ними молекул NO. В случае квантово-химических вычислений, используя комплекс ИВЦ НГУ, планируется получить следующие результаты.

1) На основании оценки параметров связывания молекулы оксида азота (II) с тетрахлор- и тетрафторзамещенными фталоцианинами кобальта и железа будут установлены корреляции между экспериментальными и теоретическими результатами исследования сенсорного отклика тонких пленок данных макроциклов.

2) Будет произведена оценка распределения эффективных зарядов в гибридных соединениях, рассматриваемых в качестве материалов для создания сенсоров на NO, на основе кубооктаэдрических наночастиц Au, Ir, Pt и Pd на поверхностях тонких пленок фталоцианинов кобальта.

Использование комплекса ИВЦ обусловлено необходимостью доступа к вычислительным ресурсам и к программному обеспечению (ORCA и DFTB+) для проведения квантово-химических вычислений. Указанное программное обеспечение является бесплатным, в настоящий момент оно установлено на суперкомпьютере и эффективно используется.

## 5.2. Современное состояние проблемы

Диагностика заболеваний на ранних стадиях является одной из важнейших задач здравоохранения, а ее реализация позволит своевременно выявить проблему и избежать перехода болезни в хроническую стадию и последующего дорогостоящего лечения. В случае заболеваний органов дыхания, выдыхаемый воздух и его конденсат являются идеальной диагностической платформой, поскольку образец «дыхания» напрямую связан с пораженным органом, а выделяемые на уровне ppb биомаркеры – NO (астма, обструктивная болезнь легких), CO (хронический кашель), формальдегид (онкология) сигнализируют о протекании заболеваний [1-5]. Количественное определение микросостава выдыхаемого воздуха является сложной аналитической задачей, требующей использования дорогостоящего оборудования (хроматографы, масс-спектрометры) и трудозатрат.

В мире ведутся поиски «упрощенных» методов обнаружения биомаркеров, с применением сенсорных датчиков, исследования новых материалов для селективного мониторинга низких концентраций водорода, монооксида азота, ацетона, альдегидов и других биомаркеров. Анализ литературы показывает, что исследования в этой области в основном сосредоточены на поиске чувствительных слоев для обнаружения ацетона, который является биомаркером сахарного диабета [6]. Имеется также ряд работ, посвященных поиску сенсоров для мониторинга формальдегида как биомаркера рака легких [7]. В то же время, исследования сенсорных слоев для определения газов, таких как оксиды азота, углерода, водород, аммиак и т.п. не представлены так широко. Водородный тест используется для контроля дефицита лактазы [8]. Тест на аммиак в выдыхаемом воздухе также может быть использован для контроля гемодиализа при острой или хронической почечной недостаточности [9]. Повышение концентрации NO (> 10 ppb) свидетельствует о протекании воспалительных процессов в дыхательных путях [10-13]. Работы [14,15] последних лет подчеркивают важность определения не только NO, но и его метаболитов (нитритов, нитратов, 3-нитротирозина), накапливающихся в биологических жидкостях, что обуславливает интерес к электрохимическим сенсорам. Общим требованием, предъявляемым к материалам сенсоров, является их высокая чувствительность к определяемому аналиту при его очень низких концентрациях и селективность в присутствии факторов окружающей среды.

В качестве материалов сенсоров широко используются полупроводники: оксиды, нитриды переходных металлов, углеродсодержащие материалы и фталоцианины металлов [16]. Последние являются востребованными материалами ввиду возможности управления их резистивными, электрохимическими и электрокаталитическими свойствами в широких пределах за счет варьирования состава (типа терминальных заместителей в лигандах, и центрального металла-комплексобразователя, структурных характеристик [17]), а также ввиду высокой термической и химической стабильности МРС по сравнению с большинством других молекулярных материалов. К преимуществам сенсоров на основе МРС также относят их малые величины времен отклика, обратимость сенсорного отклика при комнатной температуре и возможность получения пленок на гибких носителях. Известно, что сенсоры МРС используются для определения H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S газов, которые могут являться биомаркерами таких заболеваний, как мальабсорбция, почечная недостаточность, галитоз [17-19]. Известны примеры электрохимических сенсоров на основе МРС переходных металлов, чувствительных к нитритам [20,21].

Несмотря на большое количество исследований, современные полупроводниковые сенсоры имеют недостаточную чувствительность к NO (100 ppb [22]). Нерешенной проблемой адсорбционно-резистивных сенсоров также является их низкая селективность к определяемому газу при его определении в газовой смеси. Проблема низких пределов обнаружения актуальна и для электрохимических сенсоров. Согласно [20,23] способствовать решению этой проблемы может дизайн материала активного слоя, способного снизить перенапряжение, возникающее вследствие окисления NO. Таким образом, переход к гибридным материалам является перспективным направлением, в рамках которого особое внимание заслуживают гетероструктуры на основе наночастиц металла и пленок полупроводника [24,25].

Модификация поверхности полупроводника наночастицами металлов платиновой группы позволяет генерировать дополнительные адсорбционные центры, что может усилить чувствительность к определяемым газам за счет изменения электропроводности полупроводника или механизмов химической сенсibilизации. Ранее показано, что наночастицы благородных металлов способны улучшить сенсорный отклик на водород за счет spillover эффекта, приводящего к активации молекул газа на металлическом центре с последующей диффузией газа в пленку полупроводника [24-27]. Сообщается, что введение наночастиц благородных металлов в наноразмерную матрицу SnO<sub>2</sub> повышает чувствительность сенсора к некоторым газам даже в условиях высокой влажности [28]. В работе отмечается повышение селективности фталоцианинов ванадила к водороду при введении наночастиц Pd [29]. Наночастицы и наноструктуры Au, Pt, Ir используются для модификации электродов амперометрических сенсоров на глюкозу [30], а в сочетании с полупроводниками могут использоваться для определения NO<sub>2</sub> и 3-нитротирозина в фосфатном буфере [31,32].

Необходимо отметить, что гибридные материалы «полупроводник-наночастицы металла» в основном изучаются на примере полупроводниковых оксидов, при этом работы, в которых в качестве полупроводника выбираются фталоцианины металла, носят единичный характер. Например, гибридные материалы на основе МРс пленок и металлических наночастиц используются в качестве чувствительных слоев адсорбционно-резистивных газовых сенсоров, однако работы на эту тему немногочисленны [29] и, в основном, направлены на дизайн сенсоров, чувствительных к водороду и аммиаку. Для электрохимических сенсоров известны единичные примеры использования гибридных материалов на основе МРс (M = Fe, Co) и наночастиц благородных металлов (Pt, Pd) для определения NO<sub>2</sub> в буферных растворах [33], в основном же внимание направлено на детектирование различных пестицидов и биомолекул [34-37].

Дальнейшее развитие направления, связанного с разработкой химических сенсоров, в которых активным слоем являются гибридные материалы на основе МРс пленок и металлических наночастиц требует проведения комплексных исследований «от синтеза материалов к изучению сенсорных свойств», в частности изучения влияния состава и структуры гибридного материала (исследования влияния молекулярной структуры фталоцианина, влияния типа наночастиц, концентрации и размера) на его сенсорные свойства к определяемым биомаркерам. В настоящее время гетероструктуры на основе МРс пленок являются предметом интенсивных научных исследований нескольких исследовательских групп из Индии [38], Греции [39], Бразилии [40] и Турции [41]. Несмотря на попытки использовать различные гибридные материалы для сенсорных приложений, в работах вышеперечисленных научных групп выбор материалов обычно делался случайным образом и не основывался на результатах систематического исследования корреляций между их структурой и свойствами.

Согласно данным [42-44] для получения гибридных слоев (наночастицы металлов/МРс пленки) и для модификации электродов на их основе применяются различные растворные методы, среди которых смешивание двух компонентов, электроосаждение, послойное осаждение (layer-by-layer, LbL) и техника Ленгмюр-Блоджетт (Langmuir-Blodgett, LB). Наночастицы и нанокластеры благородных металлов наносятся, как правило, растворными методами, что не позволяет исключить влияние примесного состава (стабилизатора, восстановителя) на сенсорный отклик. В рамках настоящей работы новые гибридные материалы на основе производных фталоцианинов переходных металлов с наночастицами благородных металлов впервые будут получены с применением методов газофазного осаждения либо в некоторых случаях комбинацией методов,

когда пленка фталоцианина осаждается из раствора, а наночастицы на ее поверхность осаждаются методом MOCVD.

Последние исследования продемонстрировали потенциал применения метода химического осаждения из газовой фазы для формирования наноматериалов из Pt и Ir для медицинских приложений [45,46]. Газофазные подходы к синтезу наночастиц в особенности перспективны для иридия, поскольку примеры такого синтеза практически отсутствуют, тогда, как данный материал чрезвычайно востребован для электрокаталитических приложений. Методы осаждения из газовой фазы хорошо зарекомендовали себя в исследованиях, направленных на создание гибридных мембран на основе фталоцианинов и металлических частиц и слоев на основе Pd и Au для разделения и очистки водорода [47].

Организация контролируемых газофазных процессов осаждения наночастиц благородных металлов с заданной концентрацией и размерами на пленки фталоцианинов металлов и проведение комплексного исследования структурных особенностей, электрофизических свойств новых гибридных структур, взаимосвязей между составом и микроструктурой гибридных материалов и их сенсорными свойствами, сравнительный анализ сенсорных свойств гибридных материалов и пленок фталоцианинов металлов (без частиц) создадут предпосылки к дизайну новых видов активных слоев сенсоров для медицинских приложений.

### 5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

На первом этапе работы проводилось квантово-химическое моделирование параметров взаимодействия молекулы NO с тетрахлор- и тетрафторзамещенными фталоцианинами железа и кобальта в виде мономеров  $MPCX_4$  и димеров  $2MPCX_4$  ( $M = Co$  и  $Fe$ ). Вычисления выполнялись в программном пакете ORCA [48,49] методом DFT BP86-D3/def2-SVP [50-54] с использованием приближения RI [55-60] и соответствующего вспомогательного базисного набора Def2/J [61]. При этом рассматривалось связывание молекулы газа с боковыми атомами макроциклов.

Далее на данном этапе в рамках теории QTAIM [62-64] с использованием программного пакета AIMAll [65] проводился топологический анализ распределения электронной плотности в соответствующих агрегатах  $MPCX_4/NO-m$  (где  $m = 1-4$  – номер позиции молекулы NO относительно  $MPCX_4$ , Рисунок 1) и  $2MPCX_4/NO$ . Были получены значения электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , ее лапласиана  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  и плотности электронной энергии  $h(\mathbf{r})$  в критических точках связи (BCPs), характеризующих взаимодействие молекулы NO с боковыми атомами фталоцианинов.

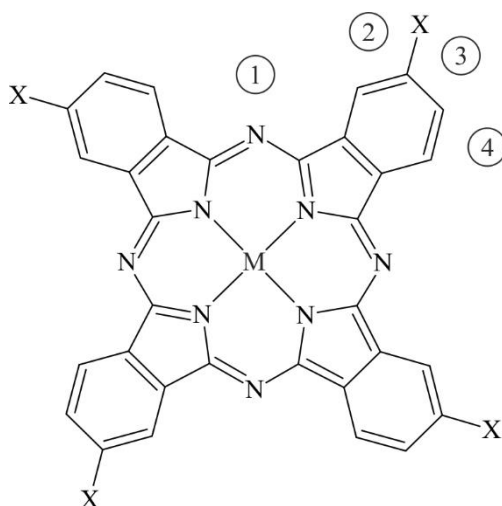


Рисунок 1 – Структурная формула мономерных фталоцианинов  $MPCX_4$  с симметрией  $C_{4h}$ . Цифры в кружочках обозначают неэквивалентные места  $m$  присоединения молекулы NO

На втором этапе работы проводилось квантово-химическое моделирование гибридных систем на основе кубооктаэдрических наночастиц золота, иридия, платины и палладия на поверхностях тонких пленок фталоцианинов кобальта с целью вычисления распределения эффективных

зарядов. Все необходимые расчеты выполнялись с использованием метода GFN1-xTB [66] в программном пакете DFTB+ [67] с учетом периодических условий. В виду больших размеров систем в обратном пространстве рассматривалась только  $\Gamma$ -точка.

При этом в начале данного этапа было определено геометрическое строение наночастиц золота ( $\text{Au}_{55}$ ,  $\text{Au}_{147}$ ,  $\text{Au}_{309}$ ), иридия ( $\text{Ir}_{55}$ ,  $\text{Ir}_{147}$ ), палладия ( $\text{Pd}_{55}$ ,  $\text{Pd}_{147}$ ,  $\text{Pd}_{309}$ ) и платины ( $\text{Pt}_{55}$ ,  $\text{Pt}_{147}$ ). Далее были выполнены вычисления строения молекул незамещенного и тетрахлорзамещенного фталоцианина кобальта ( $\text{CoPc}$  и  $\text{CoPcCl}_4$ ) внутри соответствующих элементарных ячеек, параметры которых в процессе расчетов были фиксированными и соответствовали экспериментальным значениям (Рисунок 2). На следующем шаге рассматриваемые элементарные ячейки использовались для создания моделей тонких пленок макроциклов толщиной в одну молекулу в виде поверхностей  $\{001\}$  в случае  $\text{CoPc}$  и  $\{100\}$  в случае  $\text{CoPcCl}_4$ . Данные модели представляют собой суперячейки размерами, соответственно,  $2 \times M$  и  $N \times 1$ , где  $M$  принимает четные значения от 6 до 22,  $N$  – нечетные от 7 до 21 (Рисунок 3).

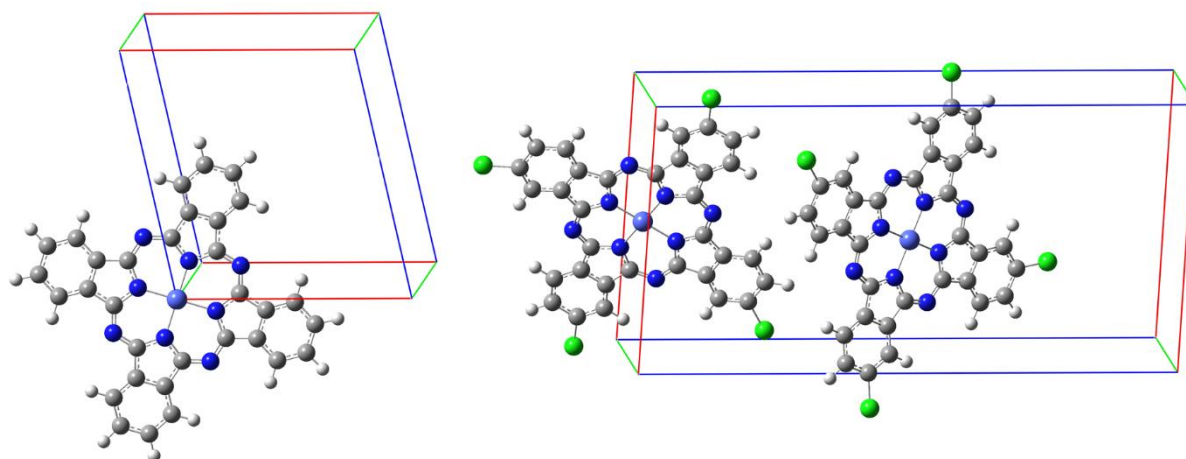


Рисунок 2. Элементарные ячейки кристаллов фталоцианинов  $\text{CoPc}$  и  $\text{CoPcCl}_4$

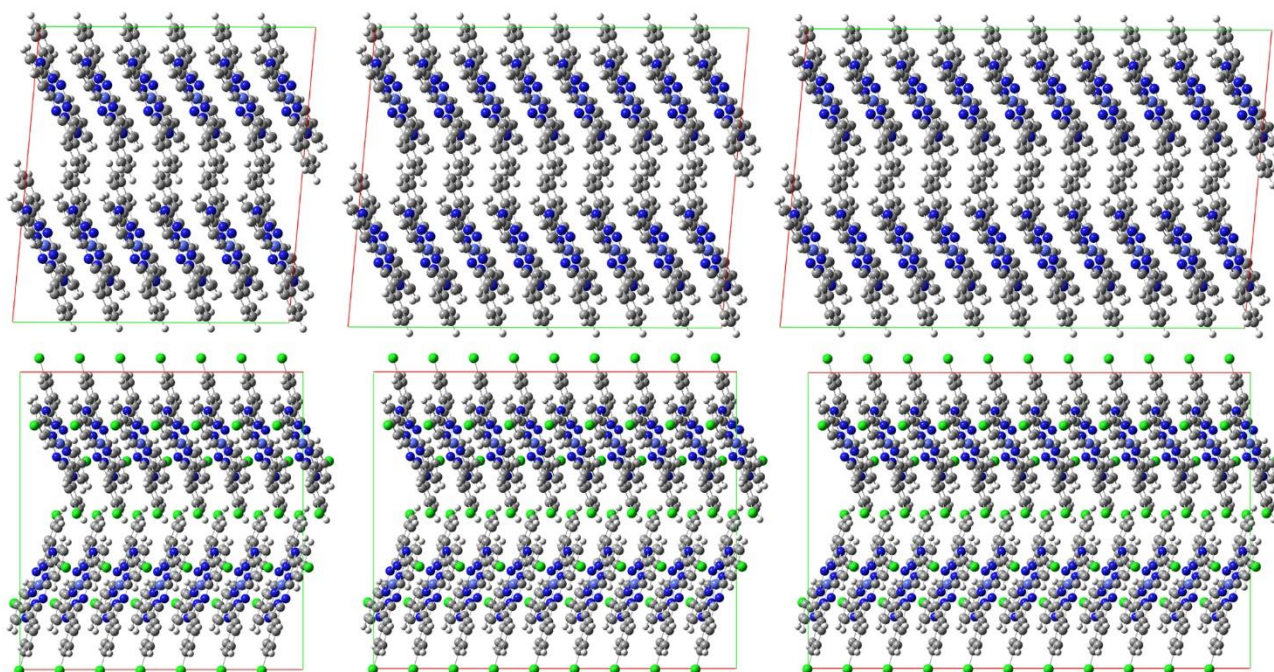


Рисунок 3. Суперячейки тонких пленок фталоцианинов  $\text{CoPc}$  (вверху) размерами  $2 \times 6$ ,  $2 \times 8$  и  $2 \times 10$  элементарных ячеек и фталоцианинов  $\text{CoPcCl}_4$  (внизу) размерами  $7 \times 1$ ,  $9 \times 1$  и  $11 \times 1$  элементарных ячеек

На последнем шаге в рамках второго этапа работы все наночастицы помещались в полученные суперячейки над центрами соответствующих фрагментов тонких пленок так, чтобы их

квадратные грани были параллельны поверхности пленок (Рисунок 4). При этом расстояние от верхних атомов фталоцианинов до середины грани наночастиц составляло 3 ангстрема. Это примерно соответствует среднему значению суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов металлов наночастиц и ближайших к ним атомов макроциклов.

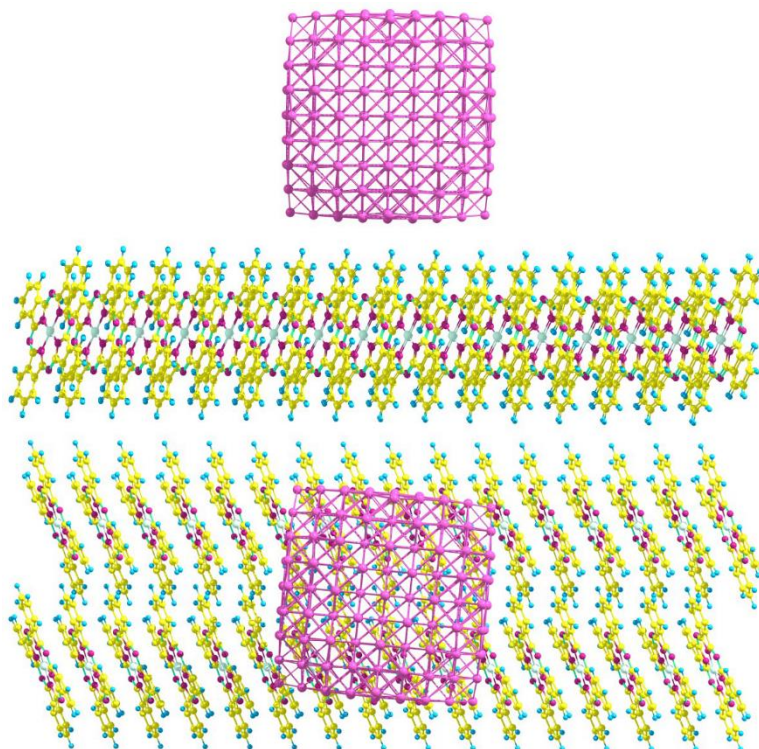


Рисунок 4. Фрагмент гибридной структуры в виде суперячейки тонкой пленки фталоцианинов  $\text{CoPc}$  размером  $2 \times 16$  элементарных ячеек и наночастицы  $\text{Au}_{309}$  на поверхности на расстоянии  $3 \text{ \AA}$  между верхними атомами макроциклов и серединой нижней квадратной грани наночастицы (вид сбоку и сверху)

#### 5.4. Полученные результаты

В результате проведенных вычислений показано, что связывание молекулы  $\text{NO}$  с  $\text{MPcX}_4$  и  $2\text{MPcX}_4$  происходит посредством сил Ван-дер-Ваальса. Это следует из значений параметров электронной плотности в соответствующих ВСП (Рисунки 5 и 6, Таблицы 1 и 2). При этом влияние заместителей в периферийных положениях на сенсорный отклик макроциклов обусловлено разной энергией связи молекулы газа (Рисунок 7, Таблица 3). В ряду хлорзамещенных, незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов прочность связывания  $\text{NO}$  уменьшается, что согласуется с уменьшением в данном ряду величины сенсорного отклика. При этом наиболее сильная разница в энергии связи, как и в величине отклика, наблюдается между хлорзамещенными и незамещенными макроциклами. Аналогичным образом объясняется и разница в сенсорном отклике фталоцианинов железа и кобальта. В случае первых энергия связи молекулы  $\text{NO}$  выше.

Таблица 1. Топологические параметры (в а.е.) электронной плотности в ВСП, характеризующих взаимодействие молекулы  $\text{NO}$  с фталоцианинами железа и кобальта в виде мономеров

Агрегат	ВСП	M = Co			M = Fe		
		$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$h(\mathbf{r})$	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$h(\mathbf{r})$
MPc/NO-1	1	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	2	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
	3	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
MPc/NO-2	1	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$

	2	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
MPc/NO-3	1	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
	2	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$
MPcF <sub>4</sub> /NO-1	1	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	2	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
	3	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
MPcF <sub>4</sub> /NO-2	1	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$
	2	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
MPcF <sub>4</sub> /NO-3	1	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	2	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
MPcF <sub>4</sub> /NO-4	1	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	2	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
MPcCl <sub>4</sub> /NO-1	1	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	2	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
	3	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
MPcCl <sub>4</sub> /NO-2	1	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
	2	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
MPcCl <sub>4</sub> /NO-3	1	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	2	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
MPcCl <sub>4</sub> /NO-4	1	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	2	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$

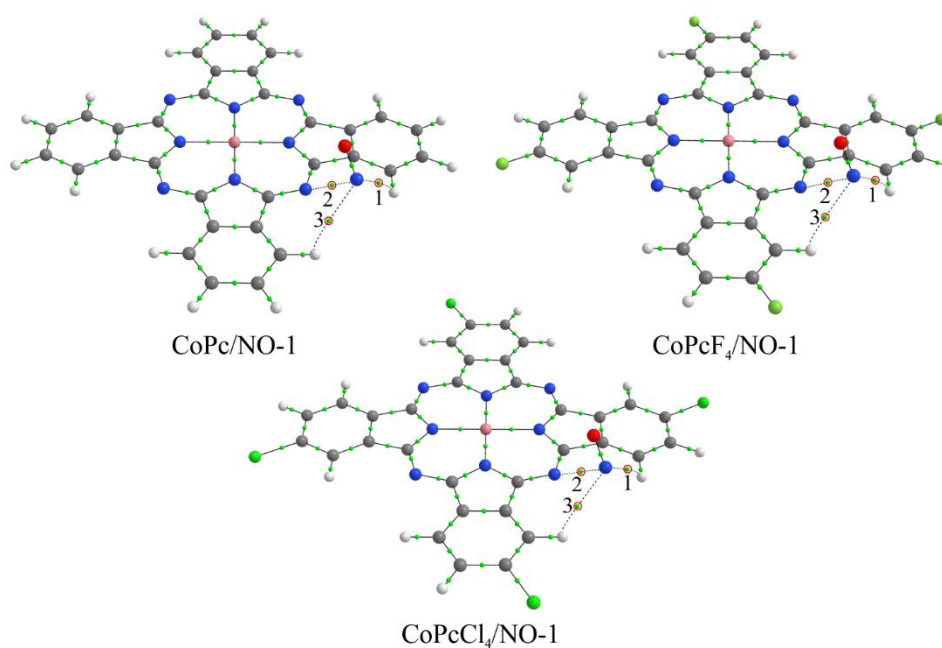


Рисунок 5. Структура соединений CoPcX<sub>4</sub>/NO-1, где X = H, F и Cl, и критические точки связи в них. Красными кружочками и цифрами 1-3 выделены ВСПs, характеризующие взаимодействие молекулы NO с атомами фталоцианинов

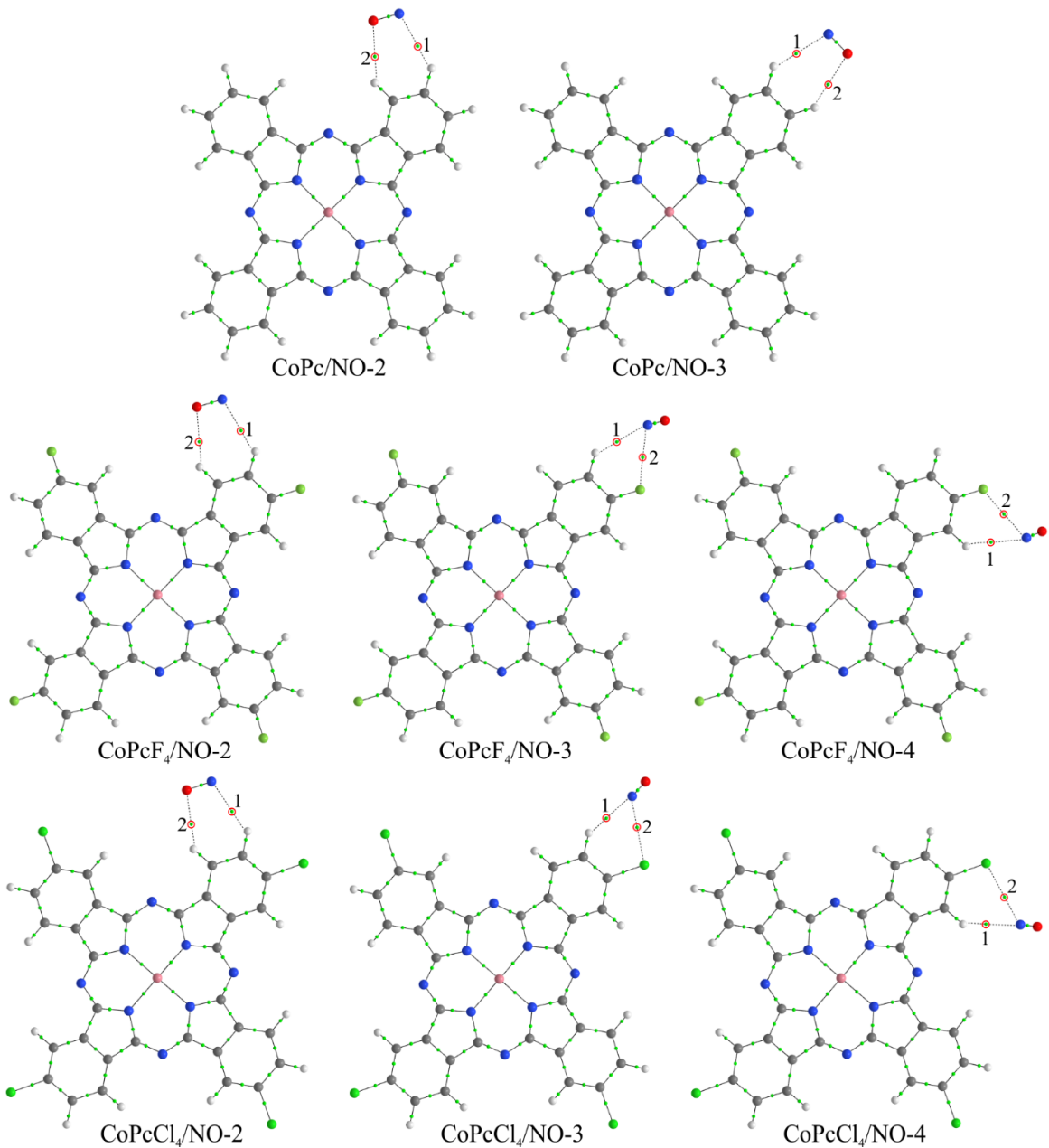


Рисунок 6. Структура соединений  $\text{CoPcX}_4/\text{NO}-m$ , где  $X = \text{H, F и Cl}$  и  $m = 2-4$ , и критические точки связи в них. Красными кружочками и цифрами 1 и 2 выделены ВСП, характеризующие взаимодействие молекулы NO с атомами фталоцианинов

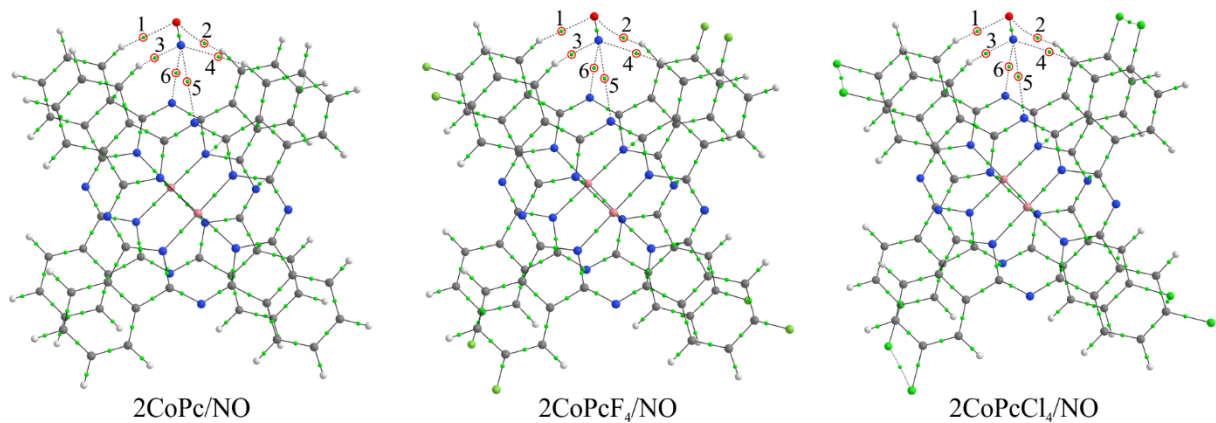


Рисунок 7. Структура соединений  $2\text{CoPcX}_4/\text{NO}$ , где  $X = \text{H, F и Cl}$ , и критические точки связи в них. Красными кружочками и цифрами 1-3 выделены ВСП, характеризующие взаимодействие молекулы NO с атомами фталоцианинов



Таблица 2. Топологические параметры (в а.е.) электронной плотности в ВСР, характеризующих взаимодействие молекулы NO с фталоцианинами железа и кобальта в виде димеров

Агрегат	BCP	M = Co			M = Fe		
		$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$h(\mathbf{r})$	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$h(\mathbf{r})$
2MPc/NO	1	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	2	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	3	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	4	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	5	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$
	6	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
2MPcF <sub>4</sub> /NO	1	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	2	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	3	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	4	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
	5	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$
	6	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
2MPcCl <sub>4</sub> /NO	1	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	2	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	3	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	4	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
	5	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$
	6	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3. Значения энергии связи (в эВ) молекулы NO в агрегатах MPcX<sub>4</sub>/NO-*m* и 2MPcX<sub>4</sub>/NO

Агрегат	M = Co				M = Fe			
	<i>m</i> = 1	<i>m</i> = 2	<i>m</i> = 3	<i>m</i> = 4	<i>m</i> = 1	<i>m</i> = 2	<i>m</i> = 3	<i>m</i> = 4
MPc/NO- <i>m</i>	-0,098	-0,025	-0,022	–	-0,102	-0,025	-0,022	–
MPcF <sub>4</sub> /NO- <i>m</i>	-0,099	-0,028	-0,019	-0,020	-0,101	-0,029	-0,016	-0,021
MPcCl <sub>4</sub> /NO- <i>m</i>	-0,099	-0,030	-0,042	-0,045	-0,101	-0,030	-0,043	-0,046
2MPc/NO		-0,093				-0,095		
2MPcF <sub>4</sub> /NO		-0,090				-0,091		
2MPcCl <sub>4</sub> /NO		-0,101				-0,103		

Таким образом, рассмотренная модель взаимодействия оксида азота (II) с макроциклами хорошо согласуется с экспериментальными исследованиями. Во-первых, обратимость сенсорного отклика обусловлена тем, что связывание молекул NO происходит посредством достаточно слабых сил Ван-дер-Ваальса, не препятствующих десорбции газа в относительно мягких условиях. Во-вторых, данное взаимодействие осуществляется с боковыми атомами фталоцианинов, которые фактически находятся на поверхности пленки, то есть в отличие от атомов металлов являются доступными для присоединения молекул газа.

В результате квантово-химических вычислений параметров взаимодействия наночастиц золота, иридия, платины и палладия с тонкой пленкой фталоцианинов кобальта установлено, что во всех случаях, за исключением палладия, наночастицы оттягивают на себя электронную плотность, приобретая отрицательный заряд (Таблица 4). Поскольку рассматриваемые тонкие пленки фталоцианинов являются *p*-полупроводниками, это должно приводить к увеличению концентрации дырок, являющихся основными носителями заряда, и, следовательно, к увеличению проводимости и, как результат, величине сенсорного отклика, что согласуется с экспериментальными данными. При этом, чем больше размер частицы, тем, очевидно, больше модуль ее заряда. Однако приобретаемый удельный заряд (т.е. заряд, приходящийся на один атом металла), наоборот, уменьшается с увеличением размера наночастиц. Это означает, что при их образовании на поверхности тонких пленок из определенного количества атомов, больший эффект в изменении проводимости будет наблюдаться при образовании большего количества мелких частиц, чем малого количества крупных, что также согласуется с экспериментальными данными. Ситуация с тем, что наночастицы палладия в отличие от других приобретают положительный заряд, требует дополнительного отдельного рассмотрения.

Таблица 4. Эффективные полные ( $q$ ) и удельные ( $q_0$ ) заряды наночастиц, находящихся на поверхности тонких пленок фталоцианинов CoPc и CoPcCl<sub>4</sub> на расстоянии 3 Å между верхними атомами макроциклов и серединой нижней квадратной грани наночастицы

Наночастица	CoPc		CoPcCl <sub>4</sub>	
	$q, e$	$q_0, e/\text{атом}$	$q, e$	$q_0, e/\text{атом}$
Au <sub>55</sub>	-0,574	-0,0104	-0,151	-0,0028
Au <sub>147</sub>	-0,604	-0,0041	-0,182	-0,0012
Au <sub>309</sub>	-0,919	-0,0030	-0,209	-0,0007
Ir <sub>55</sub>	-0,910	-0,0166	-0,503	-0,0091
Ir <sub>147</sub>	-1,334	-0,0091	-0,783	-0,0053
Pd <sub>55</sub>	0,611	0,0111	1,087	0,0198
Pd <sub>147</sub>	0,847	0,0058	1,496	0,0102
Pd <sub>309</sub>	1,051	0,0034	1,850	0,0060
Pt <sub>55</sub>	-0,774	-0,0141	-0,370	-0,0067
Pt <sub>147</sub>	-1,140	-0,0078	-0,279	-0,0019

Использование суперячеек разного размера необходимо было для того, чтобы смоделировать разные значения концентрации наночастиц на поверхности тонких пленок. В результате установлено, что с увеличением данной концентрации плотность приобретаемого положительного заряда пленки увеличивается (Рисунок 8). Однако это увеличение замедляется с тенденцией выхода к постоянному значению плотности приобретаемого заряда, независящего от дальнейшего увеличения концентрации. Данный эффект также согласуется с экспериментальными результатами, когда сенсорный отклик рассматриваемых гибридных соединений на оксид азота (II) замедленно увеличивается с увеличением концентрации наночастиц на поверхности тонких пленок, достигая некоторого предельного значения.

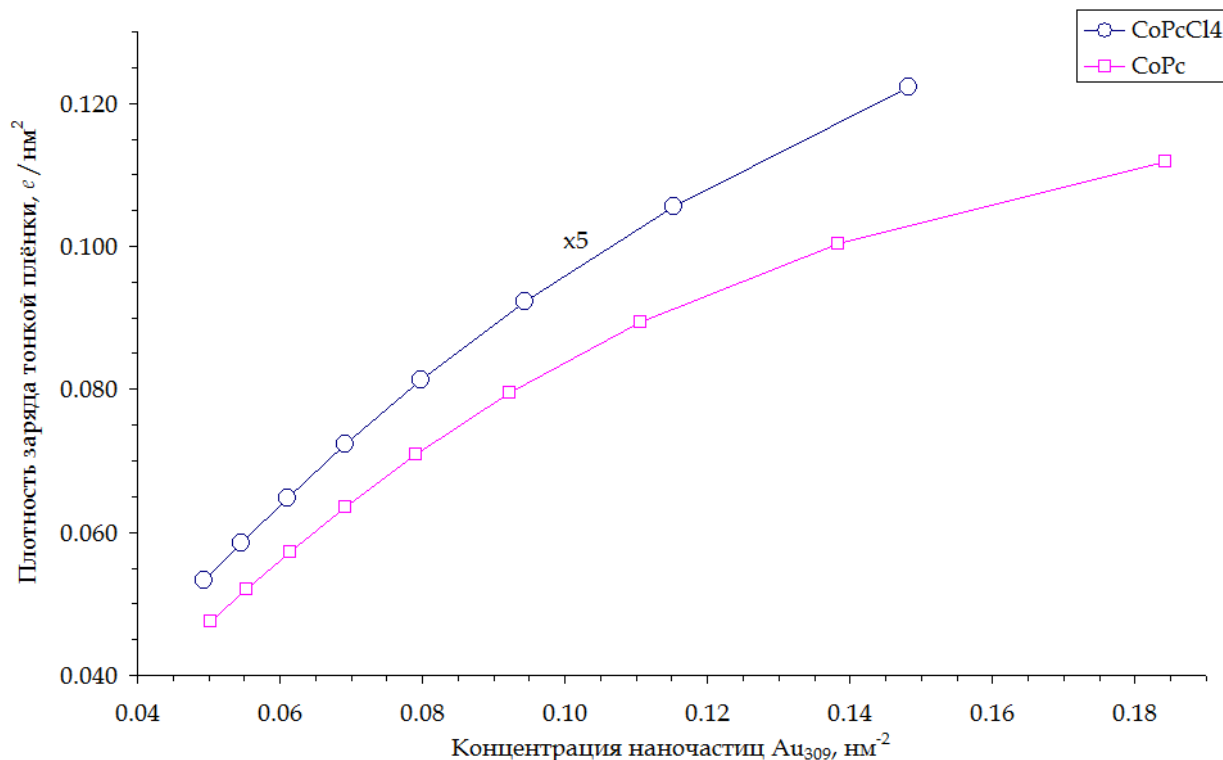


Рисунок 8. Зависимость плотности заряда тонких пленок фталоцианинов CoPc и CoPcCl<sub>4</sub> в составе гибридных соединений с наночастицами Au<sub>309</sub> от концентрации наночастиц

### 5.5. Литература

- Schuster A. et al. J. Card. Fail. 2012, 18, 799-803.
- Schnabel R. et al. Sci. Rep. 2015, 5, 17179.
- Bykova A.A. et al. Kardiologiya 2019, 59, 61.
- Ratiu I.A. et al. J. Clin. Med. 2021, 10, 32.
- Konvalina G. et al. Acc. Chem. Res. 2014, 47, 66.
- Saasa V. et al. Diagnostics 2018, 12, 8.
- Güntner A.T. et al. ACS Sens. 2016, 1, 528.
- Simrén M. et al. Gut 2006, 55, 297.
- Brannelly N.T. et al. Crit. Rev. Anal. Chem. 2016, 46, 490.
- Pisi R. et al. J. Asthma 2010, 47, 805.
- Schneider A. et al. Respir. Res. 2009, 10, 64.
- Jackson D. et al. J. Allergy Clin. Immun. 2009, 124, 949.
- K. Lim. Lung 2010, 188, S19.
- Bryan N.S. et al. Free Radical Biol. Med. 2007, 43, 645-657.
- Nagasaka Y. et al. Nitric Oxide, 2018, 80, 52-60.
- Dey A. Mater. Sci. Eng., B 2018, 229, 206.
- Klyamer D. et al. Sensors 2018, 18, 2141.
- Fan F. et al. Sens. Actuators, B 2017, 241, 895.
- Gounden D. et al. Coord. Chem. Rev. 2020, 420, 213359.
- Brown M.D. et al. Electrochim. Acta, 2018, 273, 98.
- Bedioui F. et al. Curr. Opin. Electrochem. 2018, 12, 42.
- Birajdar S.N. et al. Ceram. Int. 2020, 46, 27381-27393.
- Yang J.H. et al. Sens. Actuators, B, 2015, 220, 652-658.
- Feng D.L. et al. Rare Met. 2021, 1-9.
- Basova T.V. et al. ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020, 9, 061001.
- Valli L. Adv. Colloid Interface Sci. 2005, 116, 13.
- Luo Y.F. et al. Int. J. Hydrogen Energy 2017, 42, 20386.
- Ivanovskaya M. et al. Mater. Chem. Phys. 2021, 258, 123858.
- Klyamer D. et al. Sensors, 2020, 20, 1893.

30. Panov M. et al. *Materials* 2020, 13, 3359.
31. Dang X. et al. *Microchim. Acta*, 2015, 182, 455-467.
32. Wang S. et al. *Electrochim. Acta*, 2018, 259.
33. Saeed A.A. et al. *Electroanalysis*, 2015, 27, 1086.
34. Nyokong T. et al. *Coord. Chem. Rev.* 2013, 257, 2401.
35. Aggarwal A. et al. *J. Porphyr. Phthalocyanines* 2019, 239, 729.
36. Rodriguez-Mendez M.L. et al. *J. Porphyr. Phthalocyanines* 2016, 20, 413.
37. Slepíčka P. et al. *Materials* 2020,13, 1.
38. Rana M.K. et al. *Chem. Phys.* 2018, 513, 23.
39. Tomeček D., et al. *Thin Solid Films*, 2017, 630, 31.
40. Lucena de N.C., et al. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 436, 957.
41. Basova T. et al. *Coord. Chem. Rev.* 2016, 310, 131.
42. Maringa A. et al. *Electroanalysis* 2014, 26, 1068.
43. Lima L. de et al. *Mater. Lett.* 2020, 262 127186.
44. Rodriguez-Mendez M. et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2016, 20, 413.
45. Dorovskikh S.I. et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2019, 30, 69.
46. Karakovskaya K.I. et al. *Coatings* 2021, 11, 78.
47. Dorovskikh S.I. et al. *Sci. Adv. Mater.* 2017, 9, 1042.
48. Neese F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2012, 2, 73.
49. Neese F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2017, 8, e1327.
50. Becke A.D. *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098.
51. Perdew J.P. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
52. Weigend F. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297.
53. Grimme S. et al. *J. Comput. Chem.* 2011, 32, 1456.
54. Grimme S. et al. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104.
55. Baerends E.J. et al. *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
56. Dunlap B.I. et al. *J. Chem. Phys.* 1979, 71, 3396.
57. Van Alsenoy C. *J. Comp. Chem.* 1988, 9, 620.
58. Kendall R.A. et al. *Theor. Chem. Acc.* 1997, 97, 158.
59. Eichkorn K. et al. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 240, 283.
60. Eichkorn K. et al. *Theor. Chem. Acc.* 1997, 97, 119.
61. Weigend F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 1057.
62. Bader R.F.W. et al. *J. Chem. Phys.* 1984, 80, 1943.
63. Bader R.F.W. *Chem. Rev.* 1991, 91, 893.
64. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, 1994.
65. Keith T.A. *AIMAll (Version 19.10.12)*, 2019, aim.tkgristmill.com.
66. Grimme S. et al. *J. Chem. Theory Comput.* 2017, 13, 1989.
67. Hourahine B. et al. *J. Chem. Phys.* 2020, 152, 124101.

## **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.

## **7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы**

1. Klyamer D., Shao W., Krasnov P., Sukhikh A., Dorovskikh S., Popovetskiy P., Li X., Basova T. Cobalt and iron phthalocyanine derivatives: effect of substituents on the structure of thin films and their sensor response to nitric oxide // *Biosensors*. 2023. V. 13. Article 484. (Импакт-фактор: 5,4).