

Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Аннотация

В процессе работы были выполнены квантово-химические вычисления с целью интерпретации механизма хемосорбции молекул оксида азота (NO) на гетероструктурах, состоящих из пленок фталоцианина кобальта (CoPc), декорированных наночастицами Ir-IrO₂, а также для объяснения роли этих наночастиц в формировании сенсорного отклика. С использованием метода DFT в программном пакете OpenMX (версия 3.9) с функционалом PBE, коррекцией дисперсионного взаимодействия DFT-D3 и norm-conserving псевдопотенциалами были оптимизированы геометрии наночастиц Ir₁₄₇ и Ir₁₄₇-IrO₂, а также их комплексов с суперячейкой CoPc; дополнительно применялся метод SCC-DFTB в пакете DFTB+ (версия 24.1) для оценки эффективных зарядов в крупных системах. Расчеты показали, что при формировании гетероструктуры происходит перенос электронов от CoPc к наночастицам, что приводит к увеличению концентрации дырок и, соответственно, проводимости. Адсорбция NO усиливает этот эффект, особенно при взаимодействии с атомами Ir, однако именно наличие поверхностного слоя IrO₂ обеспечивает обратимость сенсорного отклика за счет более слабой связи NO с атомами кислорода. Полученные данные подтвердили механизм электронной сенсибилизации и объяснили экспериментально наблюдавшую высокую чувствительность и обратимость отклика на уровне единиц ppb.

2. Тема работы

Квантово-химическое моделирование параметров взаимодействия молекул оксида азота (II) с гибридными структурами в виде тонких пленок фталоцианинов кобальта с наночастицами иридия 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. Доровских Светлана Игоревна, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
3. Клямер Дарья Дмитриевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
4. Краснов Павел Олегович, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Сибирский федеральный университет.

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 гибридных соединений в виде наночастиц Ir и Ir-IrO₂ на поверхности тонких пленок фталоцианинов кобальта, а также взаимодействия с ними молекул NO. В случае квантово-химических вычислений, используя комплекс ИВЦ НГУ, ожидалось получение следующих результатов.

- 1) Моделирование геометрической структуры наночастиц Ir₁₄₇ и Ir₁₄₇-IrO₂, включая оптимизацию их атомных координат для последующего анализа взаимодействия с фталоцианиновой подложкой.
- 2) Оптимизация геометрии кристаллической структуры фталоцианина кобальта (CoPc) с учетом периодичности и построение суперячейки, моделирующей тонкопленочную поверхность CoPc.
- 3) Моделирование гетероструктур Ir/CoPc и Ir-IrO₂/CoPc путем размещения наночастиц над поверхностью CoPc и оценка перераспределения электронной плотности на границе раздела.
- 4) Анализ механизма электронной сенсибилизации: вычисление эффективных зарядов на компонентах гетероструктур (по Малликену) для демонстрации переноса электронов от CoPc к наночастицам и формирования дырочной проводимости.
- 5) Исследование адсорбции молекул NO на поверхности наночастиц: оптимизация положения молекулы NO над Ir- или IrO₂-сайтами, расчет энергии связывания (с учетом BSSE), оценка влияния адсорбции на зарядовое состояние подложки CoPc.
- 6) Объяснение обратимости сенсорного отклика: сравнение энергий связывания и времен десорбции NO при взаимодействии с атомами Ir и поверхностными атомами кислорода в IrO₂, что позволит обосновать роль оксидной оболочки в обеспечении обратимости.
- 7) Исследование зависимости чувствительности от размера наночастиц: моделирование частиц разного размера (Ir₅₅, Ir₁₄₇, Ir₃₀₉) и анализ количества переносимого заряда на единицу площади и на атом иридия, что позволит объяснить повышенную чувствительность при использовании более мелких наночастиц.

Использование комплекса ИВЦ обусловлено необходимостью доступа к вычислительным ресурсам и к программному обеспечению (OpenMX 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

Оксид азота (NO) – ключевой биорегулятор, участвующий в регуляции физиологических процессов у млекопитающих [1]. Даже незначительные изменения его концентрации на уровне долей ppb в газовой фазе или субмикромолярных величин в жидкой фазе могут указывать на наличие ряда патологий: снижение уровня NO ассоциировано с гипертонией [3], атеросклерозом [4] и повышенной восприимчивостью к инфекциям [5], тогда как его избыток наблюдается при воспалительных заболеваниях кишечника [6], онкологических состояниях [7] и воспалении дыхательных путей [8].

Несмотря на важность NO как диагностического маркера, его прямое детектирование затруднено высокой реакционной способностью и крайне низкими концентрациями. На сегодняшний день для измерения NO применяются такие методы, как ЭПР [9], ИК- и УФ-спектроскопия [10,11], люминесценция в ближнем ИК-диапазоне [12] и электрохимические подходы [13]. Однако эти методы требуют сложного оборудования и не всегда пригодны для миниатюризации. В этом контексте хеморезистивные сенсоры представляют особый интерес благодаря своей простоте, компактности и возможности использования для анализа выдыхаемого воздуха [14].

В качестве активных слоев таких сенсоров широко исследуются полупроводниковые материалы, включая металлофталоцианины (MPcs) [15,16], углеродные нанотрубки (CNTs) [17], графитовый нитрид углерода (g-C₃N₄) [18], оксиды металлов [19], халькогениды [20], металлоорганические каркасы (MOFs) [21] и органические полимеры [22]. Среди них MPcs, в частности CoPc, выделяются хорошей обратимостью, быстрым откликом и стабильностью при детектировании газов [14].

Известно, что модификация полупроводниковых пленок наночастицами благородных металлов значительно улучшает их каталитические и сенсорные свойства [23-26]. Например, ранее нами показано, что гетероструктуры CoPc с наночастицами Au демонстрируют высокую чувствительность и селективность к NO [27]. Недавние исследования также указывают на перспективность иридия и его оксидов: расчеты DFT предсказывают высокую энергию адсорбции и

значительный перенос заряда между NO_2 и Ir-легированным g- C_3N_4 [28], а гетероструктуры WO_3 и многослойные CNTs с наночастицами IrO_x проявляют высокий отклик на NO_2 при 100-150°C даже при влажности до 50% [29,30].

Тем не менее, применение гетероструктур на основе CoPc и наночастиц Ir/IrO₂ для прямого детектирования NO остается практически неисследованным. Более того, в литературе крайне мало работ, посвященных хеморезистивному детектированию NO на уровне ppb [31-33], и почти отсутствуют данные о связи между составом, размером и концентрацией наночастиц и сенсорным откликом. Таким образом, остается открытым вопрос о возможности создания высокоэффективных, обратимых и селективных сенсоров NO на основе гетероструктур Ir-IrO₂/CoPc, а также о физико-химических механизмах, лежащих в основе их функционирования.

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

В процессе эксплуатации комплекса ИВЦ были выполнены две серии квантово-химических расчетов, различающихся используемым методом. Первая серия проводилась в рамках метода функционала плотности (DFT) [34] с использованием программного пакета OpenMX (версия 3.9), обменно-корреляционного функционала PBE [35], norm-conserving псевдопотенциалов [36], поправки на дисперсионное взаимодействие DFT-D3 [37,38] и псевдоатомных орбиталей [39,40] (набор «quick» в терминах OpenMX). Оптимизация геометрии продолжалась до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились меньше 1×10^{-4} а.е. В дальнейшем данный подход в работе обозначается как метод DFT.

С учетом больших размеров рассматриваемых систем вторая серия расчетов была выполнена в рамках метода самосогласованного заряда – приближенной теории функционала плотности (SCC-DFTB) [41] с использованием программного пакета DFTB+ (версия 24.1) [41], набора параметров auorg [42] и приближения Гамма-точки. В этом случае оптимизация геометрии не проводилась – рассчитывалась только электронная структура с последующим определением эффективных атомных зарядов. Данный подход в дальнейшем обозначается как метод DFTB.

5.4. Полученные результаты

Тонкопленочные фталоцианины кобальта являются полупроводниками *p*-типа [43]. В большинстве исследований основным механизмом сенсорного отклика таких материалов считается взаимодействие детектируемого газа с активным кислородом, адсорбированным на поверхности [44-47]. Однако в наших экспериментах оксид азота подавался в ячейку в потоке инертного газа (аргона), что исключает участие активного кислорода. Следовательно, наиболее вероятным механизмом является прямая адсорбция/десорбция газа на поверхности гетероструктуры с последующим переносом заряда между взаимодействующими компонентами, что изменяет электропроводность материала [45,46]. Для уточнения перераспределения электронной плотности при адсорбции NO были выполнены квантово-химические расчеты.

Сначала была смоделирована и оптимизирована геометрия кубооктаэдрической наночастицы Ir₁₄₇ методом DFT. Поскольку это изолированный кластер, для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась только Гамма-точка (сетка $1 \times 1 \times 1$). Затем на одной из квадратных граней Ir₁₄₇ был добавлен слой IrO₂, и полученная частица Ir₁₄₇-IrO₂ также была оптимизирована.

Кристаллическая структура CoPc была взята из Кембриджской базы структурных данных. Атомные координаты были релаксированы при фиксированных параметрах элементарной ячейки, соответствующих экспериментальным значениям [48]. Учитывая периодичность структуры CoPc, для расчетов использовалась сетка из $5 \times 5 \times 5$ *k*-точек. На основе оптимизированной ячейки была построена суперячейка размером $2 \times 6 \times 1$, моделирующая пленку CoPc с вакуумным зазором 60 Å в перпендикулярном направлении.

Гетероструктуры Ir₁₄₇/CoPc и Ir₁₄₇-IrO₂/CoPc были сконструированы путем размещения наночастиц над поверхностью пленки CoPc на расстоянии 3 Å от плоскости верхних атомов водорода (Рисунок 1). Расчеты в Гамма-точке показали, что наночастицы аккумулируют электроны с поверхности CoPc, делая ее положительно заряженной (эффективный заряд q_1 , рассчитанный по схеме Малликена, Таблица 1). Это приводит к увеличению концентрации дырок – основных

носителей заряда в CoPc – и, как следствие, к повышению проводимости гетероструктуры по сравнению с чистой пленкой CoPc.

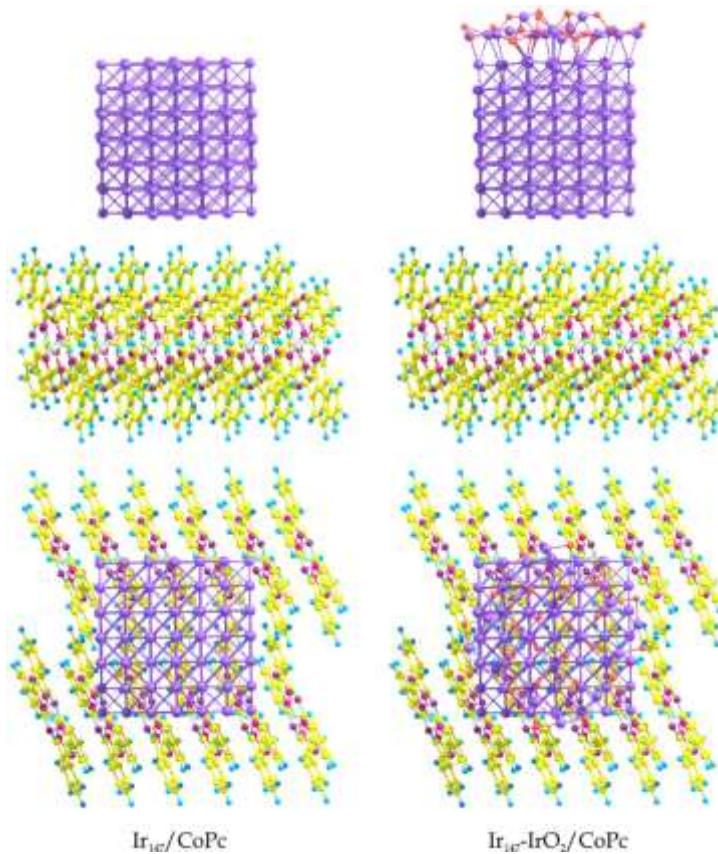


Рисунок 1. Геометрия структур Ir₁₄₇/CoPc и Ir₁₄₇-IrO₂/CoPc: вид сбоку (вверху) и сверху (внизу)

Таблица 1. Параметры гетероструктур: эффективные заряды пластины CoPc, энергии связи молекулы NO и время восстановления

Гетероструктура	q_1, e	q_2, e	q_3, e	E_{b1}, eV	E_{b2}, eV	τ_1, s	τ_2, s
Ir ₁₄₇ /CoPc	0.360	0.372	–	-2.200	–	$2.55 \cdot 10^{23}$	–
Ir ₁₄₇ -IrO ₂ /CoPc	0.452	0.467	0.471	-1.865	-0.914	$1.04 \cdot 10^{18}$	521

Далее молекула NO была размещена над наночастицами, и ее положение было оптимизировано при фиксированных координатах всех остальных атомов. Энергия связывания E_{b1} была рассчитана с учетом поправки на ошибку суперпозиции базисных наборов (BSSE) по формуле:

$$E_{b1} = E_{\text{HS/NO}} - E_{\text{HS}} - E_{\text{NO}} + E_{\text{BSSE}},$$

где $E_{\text{HS/NO}}$, E_{HS} и E_{NO} – полные энергии гетероструктуры с адсорбированной молекулой NO, самой гетероструктуры и изолированной молекулы NO соответственно.

Результаты показали, что NO сильно связывается с атомами иридия (Таблица 1). Адсорбция дополнительно увеличивает положительный заряд пленки CoPc до значения q_2 , что еще больше повышает проводимость. Однако высокие значения энергии связывания E_{b1} указывают на крайне медленную десорбцию: расчетное время восстановления τ_1 при 40°C составляет 10^{18} - 10^{23} с, что на много порядков превышает экспериментально наблюдаемые ~90 с. Это означает, что, если бы NO взаимодействовал только с атомами Ir, отклик был бы необратимым, что противоречит эксперименту.

Учитывая, что в оксидных материалах функции рецепторов обычно выполняют поверхностные атомы кислорода [49], были проведены дополнительные расчеты взаимодействия второй молекулы NO с атомом кислорода в IrO₂ (Рисунок 2). Энергия связывания E_{b2} оказалась вдвое меньше, чем при связывании с Ir, а расчетное время восстановления τ_2 составило 521 с –

величина, близкая по порядку к экспериментальному значению. При этом заряд пленки CoPc увеличился до q_3 (Таблица 1).

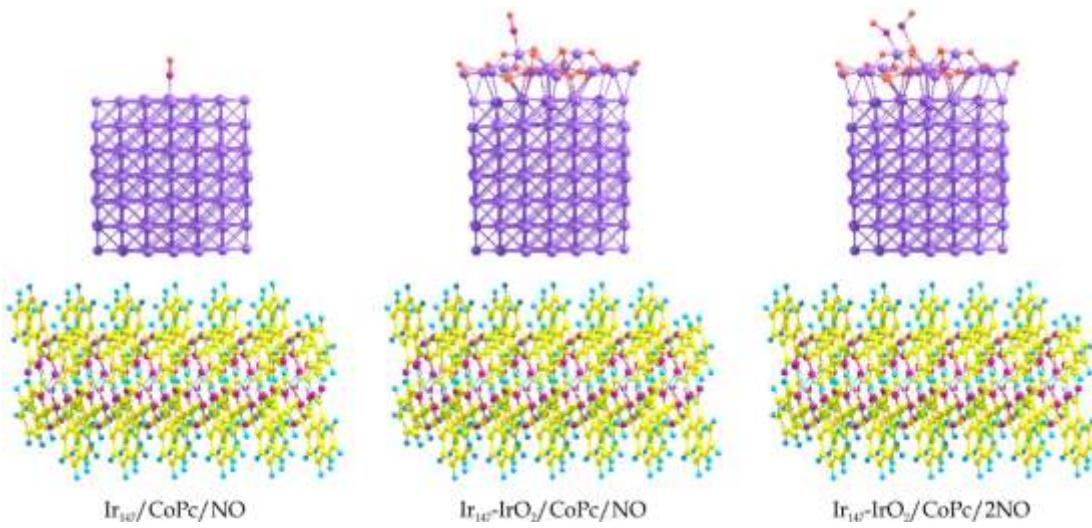


Рисунок 2. Геометрия структур Ir₁₄₇/CoPc и Ir₁₄₇-IrO₂/CoPc с одной оптимизированной молекулой NO (слева и посередине) и структуры Ir₁₄₇-IrO₂/CoPc с двумя оптимизированными молекулами NO (справа)

На основе расчетов предложен следующий механизм сенсорного отклика. При формировании гетероструктуры происходит перенос электронов от пленки CoPc к наночастицам Ir, а дырки (основные носители заряда в CoPc) перемещаются в обратном направлении до выравнивания уровня Ферми во всей системе (Рисунок 3). Это приводит к образованию обогащенного дырками слоя и увеличению проводимости.

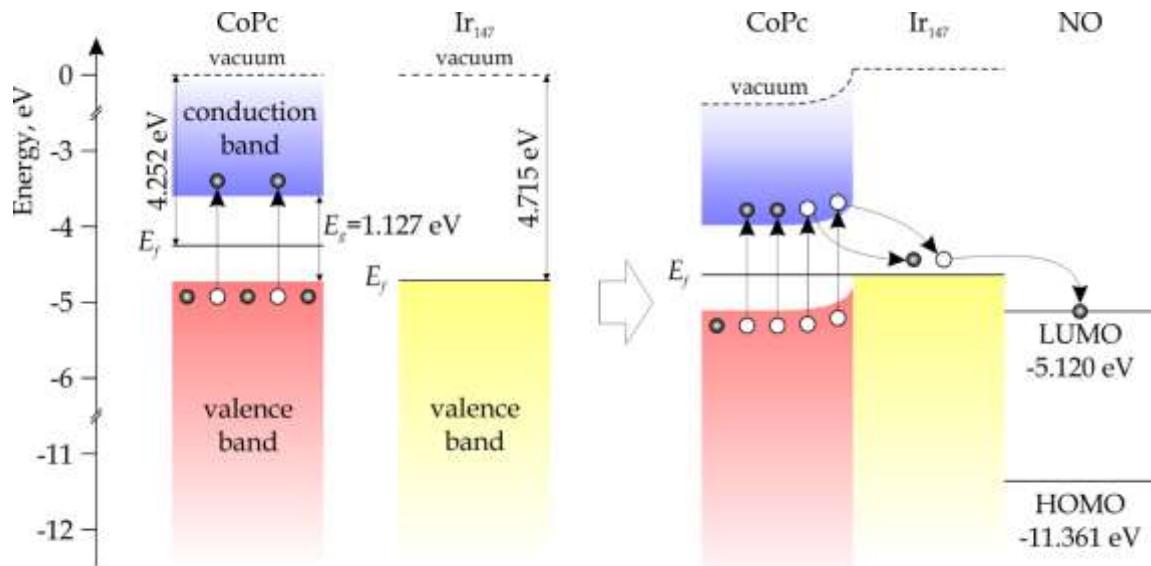


Рисунок 3. Изменение зонной структуры пластины CoPc и наночастиц Ir₁₄₇ вследствие образования соответствующей гетероструктуры. Значения ширины запрещенной зоны CoPc (E_g) и энергии Ферми (E_f) получены с помощью расчетов DFT. Стрелками показано направление переноса электронов (черные шарики) во время образования гетероструктуры и последующей адсорбции молекул NO на поверхности наночастиц, направление переноса дырок (белые шарики) противоположное

При адсорбции NO на поверхность наночастиц молекула принимает электроны (поскольку энергия ее LUMO ниже уровня Ферми системы), что усиливает перенос электронов от

CoPc к наночастицам, дополнительно увеличивая концентрацию дырок и проводимость. Такой механизм известен в литературе как электронная сенсибилизация [50] и ранее использовался нами для объяснения отклика гетероструктур Au/CoPc на NO [27].

Если бы наночастицы состояли только из металлического Ir, адсорбция NO была бы практически необратимой. Однако наличие поверхностного слоя IrO₂ обеспечивает обратимость: атомы кислорода в IrO₂ выступают в роли более слабых рецепторов. После насыщения сильных центров (атомов Ir) в первом цикле дальнейший отклик обусловлен преимущественно адсорбцией/десорбцией NO на атомах кислорода, что позволяет достичь обратимого сигнала даже при относительно низких температурах (~40 °C).

Экспериментально установлено, что гетероструктуры с более мелкими наночастицами демонстрируют повышенную чувствительность к NO. Для объяснения этого эффекта были смоделированы наночастицы Ir₅₅, Ir₁₄₇ и Ir₃₀₉ (без оксидной оболочки) и рассчитан перенос заряда от пленок CoPc к ним методом DFTB. В результате показано, что чем крупнее наночастица, тем больший суммарный заряд она извлекает из CoPc (повышенная плотность положительного заряда на единицу площади пленки – Рисунок 4a). Однако заряд на один атом иридия оказывается выше у более мелких частиц (Рисунок 4b).

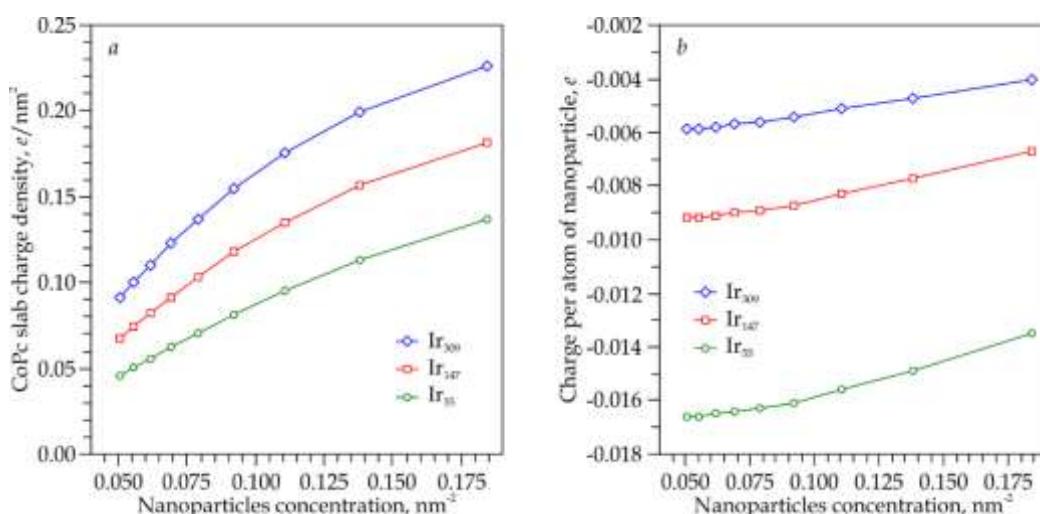


Рисунок 4. Зависимости плотности положительного заряда пластины CoPc (a) и заряда на атом Ir наночастиц (b) от концентрации наночастиц на поверхности пластины CoPc

Это означает, что при одинаковом количестве атомов Ir образование множества мелких наночастиц приводит к большей концентрации дырок в CoPc, чем одна крупная частица. Следовательно, уменьшение размера наночастиц повышает чувствительность сенсора. Кроме того, увеличение концентрации наночастиц на поверхности также повышает плотность заряда и, соответственно, отклик, однако этот эффект насыщается при достижении определенной плотности покрытия.

5.5. Литература

1. Palmieri E.M. et al. Metabolites 2020, 10, 429.
2. Ye X. et al. Analyst 2008, 133, 423.
3. Johnson R.A. et al. Am. J. Hypertens. 1992, 5, 919.
4. Weis M. et al. Circulation 2004, 109, 500.
5. Hopkins N. et al. J. Pathol. 2006, 209, 198.
6. Levine J.J. et al. J. Pediatr. Gastroenterol. Nutr. 1998, 26, 34.
7. Mocellin S. et al. Med. Res. Rev. 2007, 27, 317.
8. Korn S. et al. Respirology 2010, 15, 1203.
9. Henry Y. et al. Eur. Biophys. J. 1991, 20, 1.

10. Noack E. et al. *Neuroprotocols* 1992, 1, 133.
11. Petrucci J.F. da S. et al. *Appl. Spectrosc.* 2019, 73, 98.
12. Zhang J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 567.
13. Liu Z. et al. *Anal. Chem.* 2017, 89, 8036.
14. Zhou X. et al. *J. Mater. Chem. B* 2020, 8, 3231.
15. Bouvet M. et al. *J. Porphyr. Phthalocyanines* 2013, 17, 913.
16. Ho K.-C. et al. *Sens. Actuators B Chem.* 2001, 77, 253.
17. Meier J. et al. *Nanomaterials* 2021, 11, 243.
18. Zhang H. et al. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 455, 1116.
19. Bai X. et al. *J. Hazard. Mater.* 2022, 423, 127120.
20. Liu C. et al. *Sens. Actuators B Chem.* 2021, 347, 130608.
21. Ren X. et al. *Sens. Actuators B Chem.* 2022, 357, 131384.
22. Kang S.-C. et al. *Carbon Lett.* 2011, 12, 21.
23. Chauhan P. et al. *Mater. Today Chem.* 2022, 26, 101079.
24. Chauhan P. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, 32515.
25. Choi S.W. et al. *Sens. Actuators B Chem.* 2017, 238, 1032.
26. Penza M. et al. *Sens. Actuators B Chem.* 2008, 135, 289.
27. Dorovskikh S.I. et al. *Biosensors* 2022, 12, 476.
28. Basharnavaz H. et al. *Phys. Lett. A* 2020, 384, 126057.
29. Navarrete E. et al. *J. Alloys Compd.* 2020, 812, 152156.
30. Casanova-Cháfer J. et al. *Sensors* 2019, 19, 113.
31. Sun C. et al. *Sens. Actuators B Chem.* 2013, 186, 117.
32. Ko M. et al. *Sensors* 2017, 17, 2192.
33. Smith M.K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 16759.
34. Hohenberg P. et al. *Phys. Rev. B* 1964, 136, B864.
35. Perdew J.P. et al. *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 9982.
36. Kleinman L. et al. *Phys. Rev. Lett.* 1982, 48, 1425.
37. Grimme S. et al. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104.
38. Grimme S. et al. *J. Comput. Chem.* 2011, 32, 1456.
39. Ozaki T. *Phys. Rev. B* 2003, 67, 155108.
40. Ozaki T. et al. *Phys. Rev. B* 2004, 69, 195113.
41. Elstner M. et al. *Phys. Rev. B* 1998, 58, 7260.
42. Fihey A. et al. *J. Comput. Chem.* 2015, 36, 2075.
43. Soliman H.S. et al. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2007, 37, 1.
44. Moumen A. et al. *Sensors* 2022, 22, 1359.
45. Ji H. et al. *Nanoscale* 2019, 11, 22664.
46. Goel N. et al. *Eng. Reports* 2023, 5, e12604.
47. Isaac N.A. et al. *Microchim. Acta* 2022, 189, 196.
48. Ballirano P. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12798.
49. Dey A. *Mater. Sci. Eng. B* 2018, 229, 206.
50. Franke M.E. et al. *Small* 2006, 2, 36.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудование 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. Dorovskikh S.I., Klyamer D.D., Krasnov P.O., Shutilov R.A., Nasimov D.A., Prosvirin I.P., Volchek V.V., Zharkov S.M., Khubezhov S.A., Morozova N.B., Basova T.V. Ultrafine Ir-IrO₂ nanoparticles for decoration of cobalt phthalocyanine films as an active component for highly sensitive detection of nitric oxide. *Materials Science and Engineering B* **314**, 118074 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118074>. Импакт-фактор: 4.6.