

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 были исследованы молекулярное строение фталоцианинов кобальта и палладия, имеющих и не имеющих атомы фтора, замещающие периферийные атомы водорода, и параметры химической связи между данными соединениями и молекулами водорода и аммиака. Показано, что данная связь зависит от природы атома металла. В случае соединений с атомом кобальта она прочнее. Также в случае молекулы аммиака установлено ее усиление при введении атомов фтора во фталоцианины в качестве заместителей. При этом данное замещение практически не влияет на прочность связи молекулы водорода, которая является крайне слабой, лишь незначительно превышающей силу межмолекулярного взаимодействия. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными исследованиями относительно сенсорного отклика рассмотренных фталоцианинов металлов на указанные газы (водород и аммиак).

2. Тема работы

Гибридные пленочные структуры на основе палладийсодержащих мембран и фталоцианинов металлов, полученные методами газофазного осаждения

3. Состав коллектива

1. Басова Тамара Валерьевна, д.х.н., главный научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, руководитель
2. Морозова Наталья Борисовна, д.х.н., главный научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, исполнитель
3. Пархоменко Роман Григорьевич, к.х.н., научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, исполнитель
4. Поляков Максим Сергеевич, инженер-исследователь, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, исполнитель
5. Викулова Евгения Сергеевна, к.х.н., инженер-исследователь, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, исполнитель
6. Краснов Павел Олегович, к.ф.-м.н., доцент кафедры технической физики, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, исполнитель
7. Николаева Наталья Сергеевна, к.т.н., научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, исполнитель
8. Михалева Наталья Сергеевна, к.х.н., научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, исполнитель

4. Информация о гранте

РНФ №15-13-10014 «Гибридные пленочные структуры на основе палладийсодержащих мембран и фталоцианинов металлов, полученные методами газофазного осаждения» (2015-2017 годы), руководитель – Басова Тамара Валерьевна

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

Проект был направлен на решение фундаментальной проблемы химии, связанной с созданием новых гибридных многофункциональных пленочных материалов на основе палладийсодержащих мембран и фталоцианинов металлов методом газофазного осаждения, исследованием их структурных и функциональных характеристик.

Одним из направлений проекта было квантово-химическое моделирование молекулярного строения и колебательных спектров фталоцианинов металлов, взаимодействие молекул газов с данными соединениями, определение параметров образующейся при этом химической связи. Таким образом, наряду с экспериментальными исследованиями, решался вопрос о сенсорных свойствах слоя фталоцианинов в разрабатываемых пленочных материалах по отношению к водороду и другим газам-примесям.

5.2. Современное состояние проблемы

Существует сегмент водородной энергетики, где потребность в мембранных технологиях довольно высока – получение сверхчистого водорода. Спектр его применения очень широк: химическая и нефтехимическая промышленность (производство мономеров, аммиака и др.), энергетика (создание автономных стационарных и мобильных источников энергии для питания топливных элементов), восстановительная металлургия (отжиг сталей специального назначения, легирование порошков, получение прецизионных сплавов), полупроводниковая, микро- и нанoeлектронная, пищевая, медицинская отрасли (производство особо чистых материалов, веществ и изделий). Основным недостатком мембран для получения сверхчистого водорода являются их высокая стоимость и эксплуатационные параметры: пропускная способность, селективность. Уменьшение стоимости и улучшение эксплуатационных характеристик, а также возможность их контроля позволят расширить применение сверхчистого водорода.

Одним из решений проблемы высокой стоимости мембран является использование более тонких металлических слоев с сохранением и улучшением необходимых эксплуатационных свойств [1]. На данный момент для получения мембран наиболее часто используются электрохимические и химические технологии, металлургические процессы (прокатка), а также магнетронное распыление. Недостатком первых является получение «дырявых» негазоплотных пористых структур, недостатком вторых – невозможность получения достаточно тонких мембран [2]. При магнетронном нанесении покрытий распыляемый материал переносится в виде кластеров металла, что не позволяет получить беспористые покрытия, либо требуется дальнейший отжиг покрытий при высоких температурах. Образование пористых структур является следствием столбчатого роста покрытий в химических методах. Другим недостатком перечисленных методов получения мембран является ограничения, возникающие при нанесении покрытий на изделия сложной геометрической формы, а также при допировании палладия необходимыми компонентами для увеличения срока эксплуатации.

Продолжаются многолетние поиски композитных безпалладиевых металлических сплавов, которые могут быть использованы при изготовлении мембран для очистки водорода [3]. Как правило, используются традиционные металлургические процессы или методы физического напыления с последующим высокотемпературным отжигом.

Чрезвычайно важной смежной задачей, которую необходимо решать совместно с разработкой мембранных процессов разделения и очистки водорода, является проблема датчиков на водород в широком интервале концентраций. В настоящее время описаны различные типы сенсорных устройств, в которых в качестве активного слоя используется однокомпонентные пленки, проявлявшие чувствительность к различным газам и парам летучих органических веществ. Несмотря на то, что сенсоры на основе однокомпонентных пленок часто обладают высокой чувствительностью, проблема их селективности до сих пор остается крайне важной и ограничивает их широкое применение. Использование сенсоров, датчиков на основе новых композитных материалов, полученных путем интеграции палладийсодержащих мембран, органических материалов и наноматериалов, позволяет решить проблему селективности.

Фталоцианины металлов являются координационными соединениями с органическим лигандом псевдоплоского строения с обобщенной π -электронной системой. Использованию МРС в качестве сенсорных материалов способствуют их следующие свойства [4,5]: (1) выдающаяся термическая и химическая стабильность по сравнению с большинством органических функциональных материалов; (2) уникальное химическое строение, позволяющее получать огромное множество соединений с различными свойствами путем варьирования периферийных заместителей макроцикла; (3) простота получения тонких пленок фталоцианинов различными

методами. Основным практически важным свойством фталоцианинов является способность изменять электрическую проводимость в присутствии химически активных газов вследствие протекания реакций с переносом заряда. Чувствительность и селективность фталоцианиновых сенсоров зависит от металла-комплексообразователя [6], введения периферийных заместителей [7] и упорядочения молекул в пленках [8,9]. Введение электронодонорных либо электроноакцепторных заместителей способно менять характер взаимодействия с газами, изменяя электронную структуру молекулы фталоцианина [10].

Одной из актуальных задач при разработке сенсорных устройств является поиск и изучение свойств гибридных функциональных материалов. Интерес к гибридным материалам связан с синергетическим эффектом, возникающим при комбинации свойств двух и более химических соединений, входящих в состав конечного материала. Уникальной особенностью палладийсодержащих мембран является высокая селективность к водороду, что позволяет количественно определять водород в смеси газов. В литературе имеются отдельные примеры использования сенсоров на водород на основе пленок композитов палладия с полимерами, фталоцианинами и углеродными нанотрубками [11-13], которые показывают, что данные сенсоры обладают лучшими характеристикам по сравнению с однокомпонентными активными слоями. Примеров аналогичных гибридных материалов для водородной энергетики, которые позволяют сочетать функции разделения газовых компонентов и их детектирование с помощью «встроенного» сенсора в литературе не найдено.

1. F. Gallucci, et al. Chem. Eng. Sci. 2013, 92, 40.
2. S. Yun, et al J. Membr. Sci. 2011, 375, 28.
3. J. Peng, et al. Rare Met. Mater. Eng. 2013, 42, 868.
4. E.A. Silinsh, Organic Molecular Crystals. Their Electronic States, Berlin, 1980.
5. Chemical sensors, ed. by T. Edmonds, New York, 1988.
6. T. Kudo, et al, J. Porphyrins Phthalocyanines 1999, 3, 65.
7. Y.-L. Lee, et al., Appl. Surf. Sci. 2001, 172, 191.
8. Y.-L. Lee, et al., Thin Solid Films 2003, 423, 169.
9. T.V. Basova, et al. Sens. Actuators, B 2003, 96, 70.
10. B. Schollhorn, et al. Thin Solid Films 1998, 326, 245.
11. B. Jang et al. Sens. Actuators, B 2014, 193, 530.
12. P.A. Szilagyí et al. J. Mater. Chem. C 2013, 1, 8146.
13. W. Jakubik et al. Sens. Actuators, B 2012, 175, 255.

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Геометрическое строение фталоцианинов MePc, MePcF₄ и MePcF₁₆, где Me = Co и Pd, прочность и природа их связи с молекулами газов (NH₃ и H₂) оценивались посредством квантово-химических вычислений методом стационарной теории функционала плотности (DFT) (Рисунок 1). Расчеты осуществлялись с использованием обменно-корреляционного функционала BP86 [1,2], базисного набора атомных орбиталей def2-SVP [3,4] и полуэмпирического дисперсионного потенциала *Grimme* [5,6] в программном пакете ORCA [7]. При этом дополнительно после оптимизации геометрии осуществлялся расчет колебательных спектров всех соединений с использованием RI-приближения [8-14]. Отсутствие отрицательных частот в данных спектрах указывает на то, что молекулярная структура исследуемых объектов действительно соответствует их равновесному строению.

Оптимизация геометрического строения рассматриваемых соединений осуществлялась без каких-либо ограничений по симметрии, а спиновая мультиплетность при этом в случае соединения с палладием была равна единице, в случае с кобальтом – двум. Энергия связи (E_b) фталоцианинов металлов с молекулой газа (G) рассчитывалась по разности полных энергий соответствующего соединения и его составляющих:

$$E_b = E_{\text{MePcF}_x\text{-G}} - E_G - E_{\text{MePcF}_x},$$

где x принимает значения 0, 4 и 16, соответственно. Эффективный заряд (q) молекулы газа, выраженный в единицах элементарного заряда, оценивался суммированием соответствующих зарядов атомов, из которых она состоит, как

$$q = \sum_n \left(Z_n - \sum_{I \in n} \sum_J P_{IJ} S_{IJ} \right),$$

где Z_n – заряд ядра n -го атома; P_{IJ} и S_{IJ} – элементы матриц плотности и перекрытия атомных орбиталей I и J , соответственно. Данная схема базируется на широко используемом анализе населенностей атомных орбиталей по Малликену [15,16]. При этом порядок рассматриваемой связи (*bond order*, BO) оценивался с помощью метода Майера [17-19].

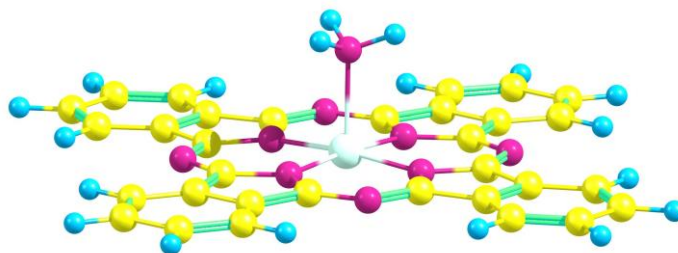


Рисунок 1 – Оптимизированная структура фталоцианина кобальта с молекулой аммиака

1. A.D. Becke, Phys. Rev. A 1988, 38, 3098.
2. J.P. Perdew, Phys. Rev. B 1986, 33, 8822.
3. A. Schäfer, et al., J. Chem. Phys. 1992, 97, 2571.
4. A. Schäfer, et al., J. Chem. Phys. 1994, 100, 5829.
5. S. Grimme, et al., J. Comp. Chem. 2011, 32, 1456.
6. S. Grimme, et al., J. Chem. Phys. 2010, 132, 154104.
7. F. Neese, Wiley Interdiscip. Rev. Comp. Mol. Sci. 2012, 2, 73.
8. E.J. Baerends, et al., Chem. Phys. 1973, 2, 41.
9. B.I. Dunlap, et al., J. Chem. Phys. 1979, 71, 3396.
10. C. Van Alsenoy, J. Comp. Chem. 1988, 9, 620.
11. R.A. Kendall, et al., Theor. Chem. Acc. 1997, 97, 158.
12. K. Eichkorn, et al., Chem. Phys. Lett. 1995, 240, 283.
13. K. Eichkorn, et al., Theor. Chem. Acc. 1997, 97, 119.
14. J.L. Whitten, J. Chem. Phys. 1973, 58, 4496.
15. R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 1955, 23, 1833.
16. R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 1955, 23, 1841.
17. I. Mayer, Chem. Phys. Lett. 97, 270 (1983).
18. I. Mayer, Int. J. Quant. Chem. 26, 151 (1984).
19. I. Mayer, Theor. Chim. Acta 67, 315 (1985).

5.4. Полученные результаты

В результате проведенных вычислений показано (Таблица 1), что с увеличением числа атомов фтора, замещающих периферийные атомы водорода, происходит увеличение прочности связывания молекулы аммиака фталоцианинами рассматриваемых металлов. При этом наблюдается аналогичное увеличение порядка рассматриваемой связи и, в целом, уменьшение ее длины (d). В случае соединений с атомом кобальта прочность данной связи больше, по сравнению с соединениями с атомом палладия.

В основе образования данной связи лежит смещение электронной плотности с молекулы аммиака на молекулы фталоцианинов через атом металла, в результате которого NH_3 приобретает положительный эффективный заряд, увеличивающийся в ряду соединений MePc-NH_3 , $\text{MePcF}_4\text{-NH}_3$ и $\text{MePcF}_{16}\text{-NH}_3$. Величина положительного заряда атома Me при связывании NH_3

уменьшается, то есть металл выступает в качестве акцептора электронов. Судя по значению данного уменьшения, то есть разности зарядов атома металла в соединениях с молекулой аммиака и без нее, его акцепторные свойства увеличиваются с увеличением числа атомов фтора, замещающих периферийные атомы водорода. Вероятно, это и обуславливает увеличение прочности связывания NH_3 в данном ряду фталоцианинов.

Таблица 1 – Параметры химического связывания молекулами газов (NH_3 и H_2) фталоцианинами кобальта и палладия, имеющими и не имеющими атомы фтора в качестве заместителей периферийных атомов водорода

| Соединение | E_b , эВ | ВО | d , Å | q , e | Соединение | E_b , эВ | ВО | d , Å | q , e |
|--------------------------------------|------------|-------|---------|---------|-------------------------------------|------------|------|---------|---------|
| CoPc-NH ₃ | -1,14 | 0,484 | 2,153 | 0,243 | CoPc-H ₂ | -0,159 | >0,1 | 2,005 | 0,116 |
| CoPcF ₄ -NH ₃ | -1,16 | 0,486 | 2,152 | 0,245 | CoPcF ₄ -H ₂ | -0,161 | >0,1 | 2,003 | 0,116 |
| CoPcF ₁₆ -NH ₃ | -1,20 | 0,491 | 2,151 | 0,250 | CoPcF ₁₆ -H ₂ | -0,169 | >0,1 | 1,998 | 0,122 |
| PdPc-NH ₃ | -0,31 | 0,226 | 2,860 | 0,113 | PdPc-H ₂ | -0,085 | >0,1 | 3,015 | 0,024 |
| PdPcF ₄ -NH ₃ | -0,32 | 0,227 | 2,864 | 0,114 | PdPcF ₄ -H ₂ | -0,085 | >0,1 | 3,015 | 0,024 |
| PdPcF ₁₆ -NH ₃ | -0,36 | 0,234 | 2,853 | 0,118 | PdPcF ₁₆ -H ₂ | -0,083 | >0,1 | 3,015 | 0,026 |

В работе рассматривалось три (Рисунок 2) возможных ориентации молекулы H_2 относительно фталоцианина. Если последнего расположить в плоскости xu так, чтобы положение атома металла совпадало с началом координат, то, соответственно, молекула водорода располагается выше этой плоскости вдоль оси z , при этом центр масс H_2 находится на данной оси. В случае ориентаций P_1 и P_2 молекула водорода параллельна плоскости xu с разным разворотом относительно оси z , в случае ориентации V – оба атома водорода располагаются на оси z . В результате расчетов показано (Рисунок 3), что энергетически более предпочтительным расположением молекулы H_2 относительно фталоцианина кобальта являются ориентации P_1 и P_2 , фталоцианина палладия – ориентация V .

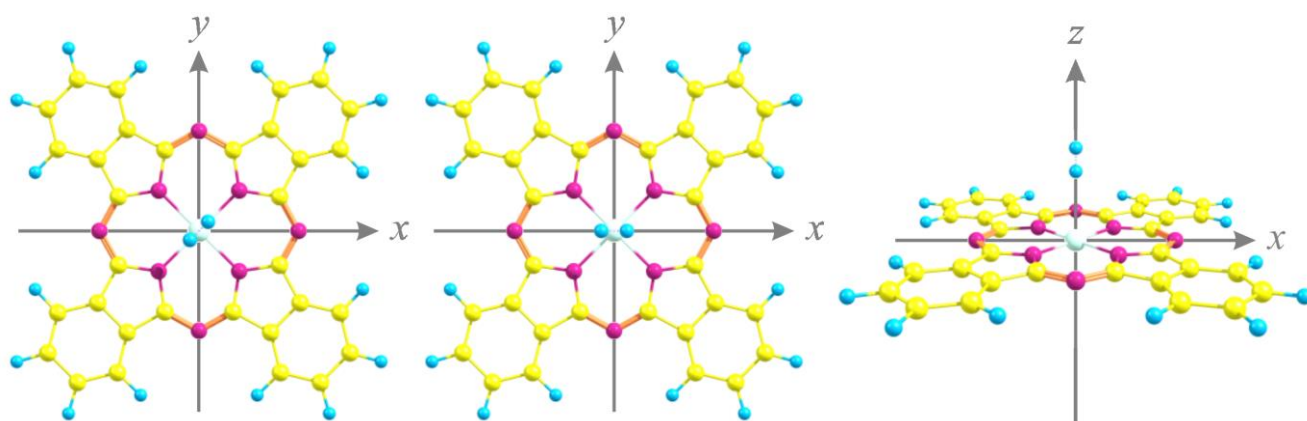


Рисунок 2 – Ориентации (слева направо) P_1 , P_2 и V молекулы водорода на поверхности фталоцианинов металлов

Молекула водорода аналогично более прочно связывается с фталоцианинами кобальта, чем палладия. Однако энергия данной связи достаточно мала. Этому факту соответствуют и малые значения порядка связи, и большие расстояния (d) от атома металла до центра масс молекулы водорода. И только в случае фталоцианинов кобальта замещение периферийных атомов водорода атомами фтора приводит к увеличению прочности рассматриваемой связи. В соединениях с атомами палладия эффект данного замещения крайне мал.

В основе связи между молекулой водорода и атомом металла аналогично NH_3 лежит смещение электронной плотности с H_2 на Me . Оно является крайне незначительным, если судить по величине приобретенного положительного заряда молекулой водорода. Данный факт и обуславливает маленькую прочность связи, которая лишь немного превосходит межмолекулярное взаимодействие.

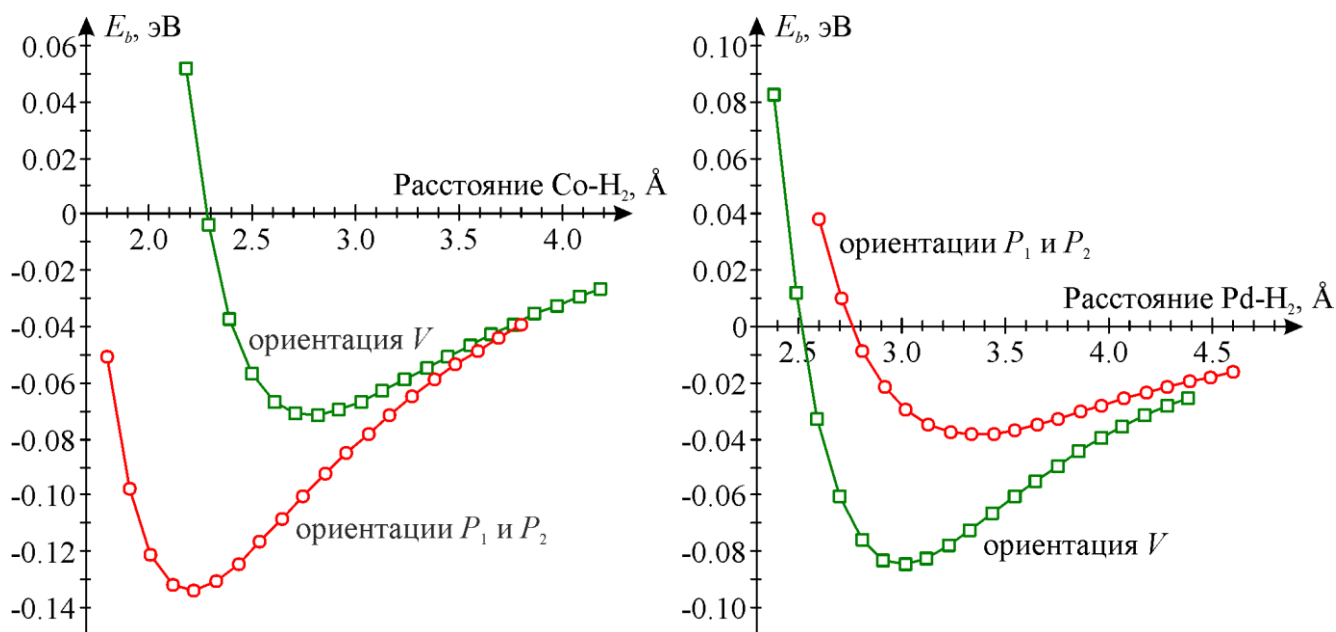


Рисунок 3 – Зависимость энергии взаимодействия молекулы водорода с фталоцианинами кобальта и палладия от расстояния между центром масс H_2 и атома металла

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. Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Parkhomenko R.G., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Hassan A.K., Basova T.V. Effect of fluorosubstitution on the structure of single crystals, thin films and spectral properties of palladium phthalocyanines // *Dyes and Pigments*. 2018. Vol. 149. P. 348-355 (Импакт-фактор: 3,473).
2. Parkhomenko R.G., Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Krasnov P.O., Gromilov S., Kadem B., Hassan A.K., Basova T.V. Thin films of unsubstituted and fluorinated palladium phthalocyanines: structure and sensor response toward ammonia and hydrogen // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. V. 121. P. 1200-1209 (Импакт-фактор: 4,536).
3. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T.V. Thin films of tetrafluorosubstituted cobalt phthalocyanine: Structure and sensor properties // *Applied Surface Science*. 2016. V. 372. P. 79-86 (Импакт-фактор: 3,387).