

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

*М. М. Авилова, В. В. Петров\**

Южный Федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, г. Таганрог, \*e-mail: [vvp2005@inbox.ru](mailto:vvp2005@inbox.ru)

Поступила в редакцию 02.10.2017 г.

Методом молекулярного моделирования и квантово-химических расчетов проведены исследования возможности взаимодействия неорганических газов с поверхностью кластера полиакрилонитрила (ПАН), модифицированного соединениями кобальта, в присутствии в воздухе молекул воды. Результаты моделирования показали наибольшую вероятность взаимодействия кобальтсодержащего ПАН с молекулами диоксида серы, хлора и углекислого газа. Напротив, была получена низкая вероятность взаимодействия кобальтсодержащего ПАН при наличии молекул воды с молекулами метана и аммиака. Разработанный подход можно использовать при прогнозировании газочувствительных свойств сенсоров газов на основе полиакрилонитрила и других материалов.

*Ключевые слова:* полиакрилонитрил, квантово-химические расчеты, метод молекулярного моделирования, энергия образования, поверхностный кластер, молекула воды, молекула газа, сенсоры газов.

### ВВЕДЕНИЕ

Термообработанный полиакрилонитрил (ПАН) является одним из перспективных материалов в связи с его масштабным использованием в устройствах и приборах электронной техники, молекулярной микроэлектронике и других областях. В частности, пленки ПАН, прошедшие термический отжиг при невысоких температурах (300-600°C), обладают газочувствительными свойствами [1-3]. При этом свою газочувствительность пленки ПАН проявляют при комнатной температуре. Сенсоры газов на их основе являются энергоэффективными [3] и могут быть использованы, например, в пожарных извещателях [4] или в перспективных сенсорах газов на основе МДП-структур [5]. Газочувствительность материалов определяется, как правило, физико-химическими процессами, протекающими между молекулами газа и поверхностью ПАН, которые возникают в результате адсорбции газов на поверхности данного материала.

ПАН в процессе формирования пленок можно модифицировать металлами и их соединениями [1-3]. В работе [6] установлено, что пленки кобальтсодержащего ПАН представляют собой наноконкомпозиты, у которых в аморфной органической матрице содержатся нанокристаллы соединений

кобальта в виде оксида ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) и метагидроксида кобальта ( $\text{CoO}(\text{OH})$ ). Кроме этого, для них характерна селективная газочувствительность к газам-поллютантам – диоксиду азота, оксиду углерода (II) и хлору [1, 7]. Причины такого поведения пленок кобальтсодержащего ПАН были исследованы нами ранее [8]. Методами молекулярного моделирования и квантово-химических расчетов было показано, что пленка ПАН, модифицированная соединениями кобальта, проявляет селективную газочувствительность в отношении молекул хлора, диоксида азота и монооксида углерода. Однако в [8] было исследовано взаимодействие газов-поллютантов с пленками ПАН при отсутствии в воздухе молекул воды. В реальных условиях молекулы воды всегда присутствуют в воздухе и могут играть существенную роль при взаимодействии молекул газов и газочувствительных материалов [9].

В связи с этим, целью данной работы являлось исследование возможности взаимодействия неорганических газов-поллютантов с поверхностью ПАН, модифицированного соединениями кобальта, в присутствии молекул воды методом молекулярного моделирования и квантово-химических расчетов. Для решения поставленной цели была использована методика, описанная в [8].

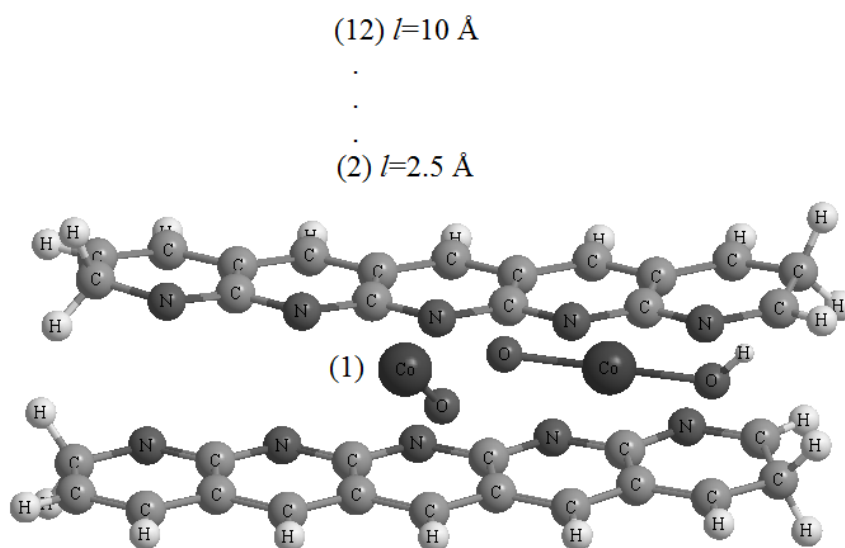
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для теоретического исследования модифицированного соединениями кобальта ПАН использовался кластер, который образуется при температуре ИК-отжига  $350\text{-}450^\circ\text{C}$ , состоящий из двух параллельно расположенных сопряженных макромолекул пентамеров ПАН с образующимися при этих температурах оксидом  $\text{CoO}$  и метагидроксидом  $\text{CoO}(\text{OH})$  [1]. Молекулы  $\text{CoO}$  и  $\text{CoO}(\text{OH})$ , согласно исследованиям, проведенным в [8], встроены между макромолекулами пентамеров ПАН. Расстояние между соединениями кобальта и плоскостью пентамера в зависимости от конфигурации соединения кобальта находится в диапазоне  $2,1 - 2,3 \text{ \AA}$ , а расстояние между сопряженными макромолекулами составляет около  $4,1 \text{ \AA}$ . Расстояние между молекулами оксида и метагидроксида кобальта составляет  $4 \text{ \AA}$ . Химические взаимодействия между макромолекулами ПАН и соединениями кобальта не происходят [8].

С помощью квантово-химических расчетов в программе HyperChem [10] выполнялось моделирование пространственной конфигурации сопряженной макромолекулы пентамера ПАН, модифицированной соединениями кобальта. Для оценки термодинамических параметров показателей полученных структур использовался программный пакет GAUSSIAN07 с использованием базисного набора 6-31 G\* в рамках теории функционала плотности (DFT) [11-13]. Полуэмпирические вычисления пространственных конфигураций макромолекул проводились с использованием V3LYP-обменно-корреляционного функционала [11, 12]. Затем методом расчета стерической энергии системы в программном пакете Chemoffice 2010 (подпрограмма Chem3D) проводилось пространственное моделирование кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта. В подпрограмме Chem3D используется один из методов молекулярного моделирования - метод

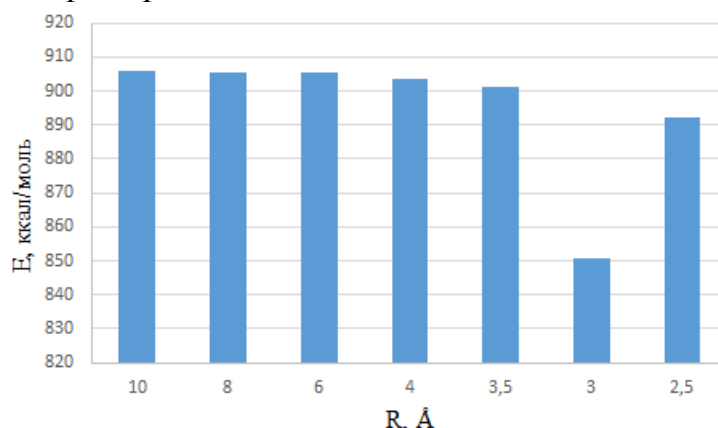
минимизации потенциальной энергии системы в модифицированной версии силового поля (MM2), разработанного Элинджером (Allinger) [14-18]. Данный метод позволяет осуществлять расчеты термодинамических показателей кластера модифицированного соединениями кобальта ПАН, а также визуализировать пространственный вид системы «молекула неорганического газа - кластер» [14, 15].

Методом молекулярного моделирования определялось возможное расположение молекулы воды относительно кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта, в связи с чем молекуле воды задавались различные позиции (1) - (12) – см. (рис. 1). Позиция 1 предполагала, что молекулы воды встраивается в структуру ПАН, а позиции 2 – 12 показывали расположение молекулы воды над поверхностью кластера.



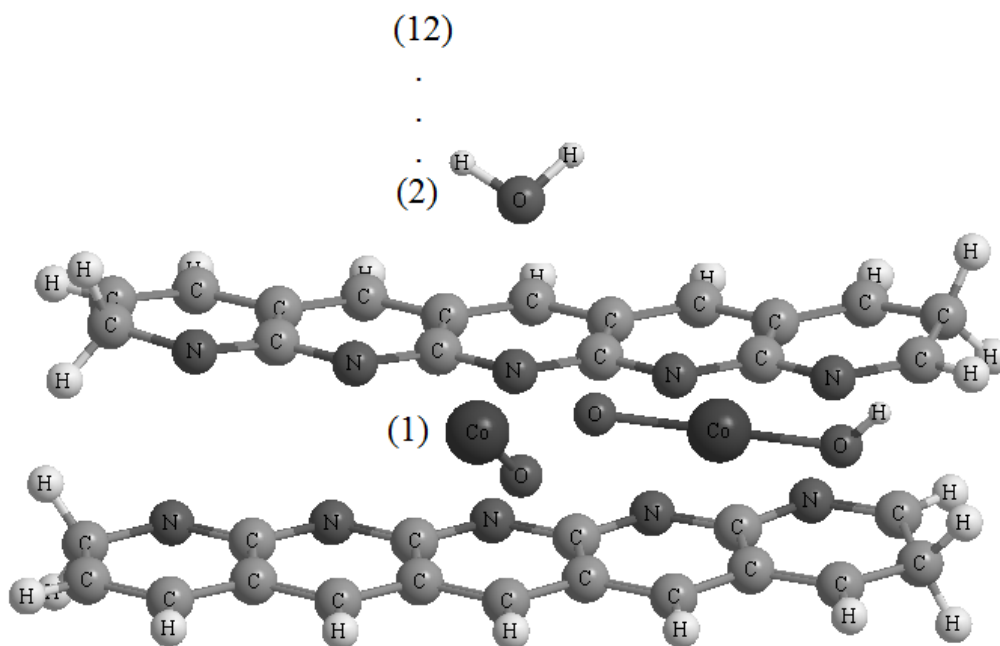
**Рис. 1.** Расположение молекулы воды при взаимодействии с поверхностью кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта.

Затем производился расчет стерической энергии системы «молекула воды - кластер ПАН, модифицированного соединениями кобальта» (рис. 2.).



**Рис. 2.** Зависимость стерической энергии системы «молекула воды - кластер ПАН, модифицированного соединениями кобальта» от расстояния между кластером и молекулой воды.

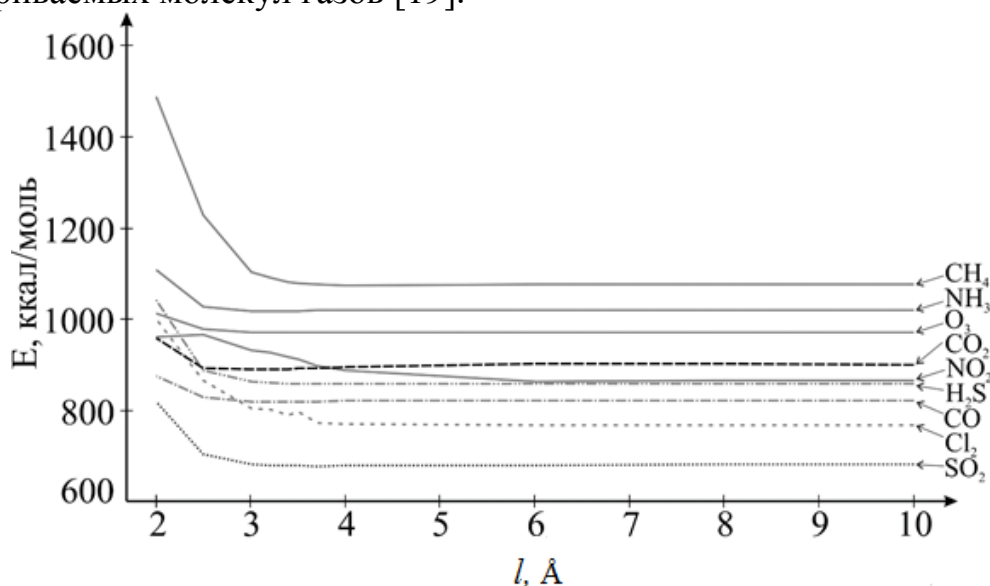
При исследованиях возможности адсорбции на поверхности кластера кобальтсодержащего ПАН молекул газов (диоксид азота, метан, аммиак, оксид серы (IV), сероводород, озон, оксид углерода (I), оксид углерода (II), хлор) задавалось одиннадцать вариантов расположения молекул относительно поверхности кластера в присутствии молекул воды по схеме, представленной на рис. 3. Позиция (1) молекулы газа - расположение внутри кластера на расстоянии  $l = 2 - 2,5 \text{ \AA}$  в зависимости от пространственной конфигурации молекулы газа. Позиции (2) – (12) находились над поверхностью посередине кластера с расстояниями от  $2 \text{ \AA}$  до  $10 \text{ \AA}$ .



**Рис. 3.** Расположение молекул газа при взаимодействии с поверхностью кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта во влажной среде.

Для установления особенностей селективного взаимодействия кластера к неорганическим газам согласно методике, описанной в [8], проводились расчеты стерической энергии ( $E'$ ) систем: «молекула неорганического газа – молекула воды – модифицированный соединениями кобальта ПАН» - рис. 4. На основании этого рассчитывалась энергия образования связи между кластером и молекулой газа ( $\Delta E'$ ), как разница энергий системы при расстоянии между молекулой и кластером в наибольшем удалении и в точке энергетического минимума. Кроме того, в точке энергетического минимума оценивалось расстояние ( $l'_{\min}$ ) между молекулой неорганического газа и поверхностью кластера и расстояние между молекулами неорганического газа и воды ( $L$ ). Результаты расчетов приведены в табл. 1. Для проведения сравнительного анализа в табл. 1 также представлены значения стерической энергии ( $E$ ) системы «молекула неорганического газа – модифицированный соединениями кобальта ПАН», энергии образования связи между кластером и исследуемой молекулой газа  $\Delta E$  и точки энергетического минимума  $l_{\min}$  между молекулой

неорганического газа и поверхностью кластера в отсутствии молекул воды, взятые из [8]. В табл. 1 приведены значения дипольных моментов рассматриваемых молекул газов [19].



**Рис. 4.** Зависимость величины стерической энергии системы «молекула неорганического газа – молекула воды – модифицированный соединениями кобальта ПАН» от расстояния между молекулой неорганического газа и поверхностью кластера.

**Таблица 1.** Термодинамические параметры системы «молекула газа – молекула воды – ПАН, модифицированный соединениями кобальта»

Молекула газа	Дипольный момент, D	$E$ , ккал/моль [8]	$E'$ , ккал/моль	$\Delta E$ , ккал/моль [8]	$\Delta E'$ , ккал/моль	$l_{\min}$ , Å [8]	$l'_{\min}$ , Å	$L$ , Å
$\text{NO}_2$	0,33	645,28	861,68	2,37	2,37	3,5	6	2,6
$\text{Cl}_2$	0,23	627,82	766,83	2,20	0,93	3,5	6	2,9
$\text{NH}_3$	1,41	720,32	1017,36	3,86	2,88	3	3,2	2,3
$\text{CH}_4$	0	971,71	1073,40	0,74	1,62	4	4	2,9
$\text{SO}_2$	1,61	743,09	677,15	1,78	2,66	4	3,7	3,4
$\text{H}_2\text{S}$	0,93	665,40	856,13	1,47	1,92	4	3,7	3,7
$\text{CO}$	0,11	635,52	818,83	1,13	2,32	3,5	3,5	3,6
$\text{O}_3$	0,52	778,09	968,99	2,10	1,10	3,5	4	4,1
$\text{CO}_2$	0	700,19	888,00	7,59	12,10	3	3	5,4

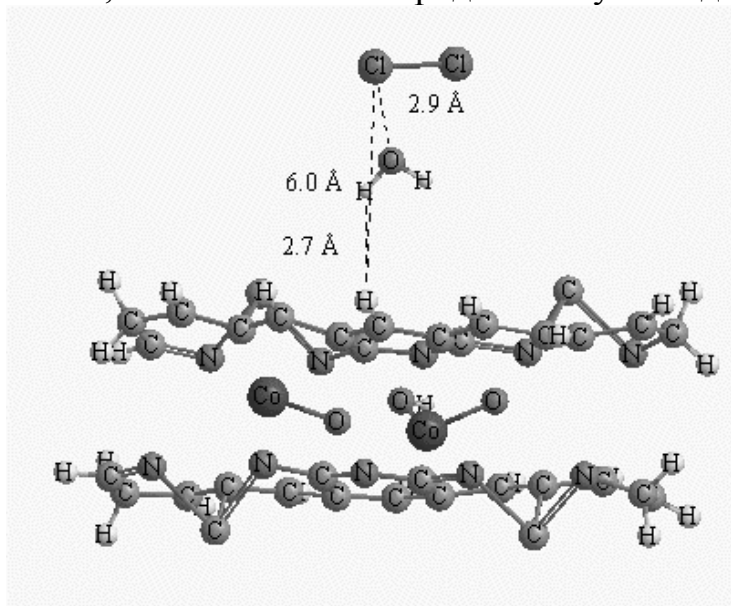
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные молекулярное моделирование и квантово-химические расчеты показали значительное влияние молекул воды на процессы взаимодействия, происходящие между молекулами газа и поверхностью кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта. Прежде всего, для всех рассматриваемых газов, за исключением оксида серы (IV), стерическая энергия системы предсказуемо растет ( $E < E'$ ). Минимальные значения

стерической энергии для исследуемой системы в присутствии молекул воды характерны для взаимодействия кобальтсодержащего ПАН с молекулами диоксида серы и хлора.

Молекулярное моделирование показало, что наиболее энергетически выгодным расположением молекулы воды относительно кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта (в отсутствии молекул газов), является ее нахождение над поверхностью середины кластера на расстоянии 3 Å (850 ккал/моль) – рис. 2. Энергетически невыгодным расположением молекулы воды относительно кластера оказалось расположение молекулы воды между двумя слоями внутри кластера. В этом случае стерическая энергия системы составляла 2043,09 ккал/моль. Это может свидетельствовать о невозможности диффузии молекул воды в структуру ПАН. Большие значения стерической энергии также характерны при расположении молекул в межслоевом пространстве, что хорошо согласуется с [4]. В то же время, в присутствии молекул газов-поллютантов расстояние между молекулой воды и кластером модифицированного соединениями кобальта ПАН уменьшается с 3,0 до 2,7 Å. Сравнение этой величины с величинами  $l'$  и  $L$  показывает, что между молекулой воды, обладающей дипольным моментом 1,84 D [19], кластером ПАН, содержащим соединения кобальта, и молекулами газа, которые, в большинстве также имеют дипольный момент, наиболее вероятно возникают кулоновские силы взаимодействия. Известно, что дипольный момент и поляризуемость молекул газов определяют особенности механизма взаимодействия молекулы с поверхностью газочувствительного металлоксидного материала [20].

Все рассматриваемые молекулы газа находятся на расстоянии от поверхности кластера ПАН больше, чем 2,7 Å, что хорошо показано на рис. 5. В молекуле хлора, обладающей дипольным моментом 0,23 D, один из атомов хлора находится на расстоянии 6 Å от поверхностного атома водорода кластера ПАН и на расстоянии 2,6 Å от атома кислорода молекулы воды.



**Рис. 5.** Расположение частиц в системе молекула хлора – молекула воды – ПАН, модифицированный соединениями кобальта.

Анализ величин  $L$  показывает, что молекулы газов не образуют соединений с молекулой воды. Однако молекулы большинства рассматриваемых газов – окислителей ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$ ), в присутствии молекул воды находятся на большем расстоянии от кластера ПАН ( $l_{\min} < l'_{\min}$ ), чем в сухом воздухе. Это закономерно приводит, в основном, к уменьшению энергии образования связи между кластером и молекулой газа ( $\Delta E \geq \Delta E'$ ). Исключение составляет неполярная молекула  $\text{CO}_2$ , положение которой не зависит от отсутствия или наличия молекул воды. При этом между молекулой углекислого газа и кластером ПАН в присутствии воды возникает сильное взаимодействие ( $\Delta E' = 12,1$  ккал/моль).

Молекулы газов – восстановителей ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ) в присутствии молекул воды или не изменяют свою позицию по отношению к кластеру ПАН, или незначительно приближаются к поверхности кластера ( $l_{\min} \geq l'_{\min}$ ) ПАН, что также приводит к возрастанию энергии образования связи между кластером и молекулой газа ( $\Delta E \leq \Delta E'$ ). Исключение составляют сильно полярные молекулы аммиака (1,41 D) и оксида серы (1,61 D). Молекула аммиака незначительно, на 0,2 Å, удаляется от поверхности кластера ПАН и, соответственно, падает энергия связи ( $\Delta E \geq \Delta E'$ ). Однако для системы «молекула аммиака – молекула воды – ПАН, модифицированный соединениями кобальта» наблюдается значительное увеличение стерической энергии (почти на 300 ккал/моль). А у системы «молекула оксида серы – молекула воды – ПАН, модифицированный соединениями кобальта» стерическая энергия значительно снижается - с 743,09 до 677,15 ккал/моль. Согласно [21], молекулы адсорбированной воды являются центрами адсорбции диоксида серы на углеродной поверхности. Это говорит об улучшении газочувствительных свойств ПАН, модифицированного соединениями кобальта, по отношению к диоксиду серы в присутствии молекул воды.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные молекулярное моделирование и квантово-химические расчеты показали значительное влияние молекул воды на процессы взаимодействия, происходящие между молекулами газа и поверхностью кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта. Механизмом этого влияния может являться кулоновское взаимодействие, возникающее между полярной молекулой воды, полярной молекулой газа и поверхностью кобальтсодержащего ПАН.

Исследования показали, что для всех рассматриваемых газов, за исключением оксида серы (IV), стерическая энергия системы «молекула неорганического газа – молекула воды – ПАН, модифицированный соединениями кобальта» предсказуемо растет. Наименьшие значения стерической энергии для исследуемой системы и, соответственно, более высокую газочувствительность кобальтсодержащий ПАН будет проявлять по отношению к диоксиду серы и хлору.

Повышенную газочувствительность кобальтсодержащего ПАН при наличии в воздухе молекул воды также можно ожидать к углекислому газу в

связи с наиболее высоким значением энергии связи. Наихудшую газочувствительность кобальтсодержащий ПАН может проявлять к метану и аммиаку.

*Работа выполнена при поддержке внутренним грантом Южного федерального университета № ВнГр-07/2017-21.*

#### Список литературы

1. Петров В.В., Семенистая Т.В. Металлсодержащий полиакрилонитрил: состав, структура, свойства. Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2015.
2. Семенистая Т.В., Петров В.В., Бедная Т.А. Энергоэффективные сенсоры газов на основе нанокompозитных органических полупроводников. Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2013.
3. Семенистая Т.В., Петров В.В., Ладыгина А.А. // Известия ЮФУ. Технические науки. 2014. Т. 153. № 4. С. 219.
4. Семенистая Т.В., Петров В.В., Иваненко А.В. // Материалы 23-й международной научно-технической конференции «Системы безопасности-2014». М.: Академия ГПС МЧС России, 2014. С.161.
5. Михайлов А.А., Гулевский В.А., Тарасов Б.В., Сырцов В.А. // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 78.
6. Semenistaya T.V., Petrov V.V., Kalazhokov Kh.Kh., Kalazhokov Z.Kh., Karamurзов B.S., Kushkhov Kh.V., Konovalenko S.P. // Surface Eng. and Appl. Electrochem. 2015. V. 51. No. 1. P. 9.
7. Бедная Т.А., Коноваленко С.П., Семенистая Т.В., Петров В.В., Королев А.Н. // Изв. высших учебных заведений. Электроника. 2012. № 4(96). С. 66.
8. Авилова М.М., Петров В.В. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 90.
9. Плуготаренко Н.К., Петров В.В., Милешко Л.П., Гапоненко Н.В. Поверхностные свойства пленок нанокompозитных материалов. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012.
10. Королев А.Н., Семенистая Т.В., Аль-Хадрами И.С. и др. // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 52.
11. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
12. Игнатов С.К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Часть 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности. Нижний Новгород: ННГУ, 2007.
13. Кларк. Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
14. Hoenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. B864.
15. Parr R.G., Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford University Press, 1989.
16. Киттель, Ч. Квантовая теория твердых тел. Москва: Наука, 1967.
17. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982.
18. Рафигов С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
19. Справочник химика /под ред. Б.П.Никольского. М., Л.: Химия, 1982. Т. 1. 1982. С. 1072.
20. Петров В.В. // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 1. С. 24.
21. Ануров С.А. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 8. С. 718.



**STUDY OF INTERACTION OF INORGANIC GASES WITH THE SURFACE OF COBALT-CONTAINING POLYACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF WATER MOLECULES**

*M. V. Avilova and V. V. Petrov\**

Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Equipment Engineering, Taganrog, Russia, \*e-mail: vvp2005@inbox.ru

Received October 2, 2017

**Abstract** – Molecular modeling studies and quantum chemical calculations were applied for examining the possibility of interaction of inorganic gases with the surface of a cluster of cobalt-modified polyacrylonitrile (PAN), in the presence of water molecules in air. The simulation results showed the highest probability of interaction of cobalt-containing PAN with molecules of the following gases: sulfur dioxide, chlorine, and carbon dioxide. On the contrary, a low probability of interaction of cobalt-containing PAN in the presence of water molecules with molecules of methane and ammonia was revealed. The developed approach can be used for predicting gas-sensitive properties of gas sensors based on polyacrylonitrile and other materials.

*Keywords:* polyacrylonitrile, quantum chemical calculations, molecular modeling, formation energy, surface cluster, water molecule, gas molecule, gas sensors.