

На правах рукописи



Ульянкина Анастасия Игоревна

РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ САМОСБОРКИ ДВУМЕРНЫХ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Специальность: 1.4.4. – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Омск – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Омский государственный технический университет».

Научный руководитель:

Горбунов Виталий Алексеевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет», г. Омск.

Официальные оппоненты:

Клавсюк Андрей Леонидович,
доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва;

Грнев Иван Васильевич,
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории структурной диагностики ультрадисперсных и наноструктурированных систем федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, г. Москва.

Защита состоится «29» сентября 2023 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.350.02, созданного на базе ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет» по адресу: 644050, Омск, пр. Мира, 11, Главный корпус, ауд. П-202.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Омского государственного технического университета и в сети Интернет на сайте ОмГТУ – www.omgtu.ru.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью учреждения, просим направлять по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.350.02. Тел.: 8(3812) 65-24-79, e-mail: dissov_omgtu@omgtu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.350.02,
кандидат химических наук

Букашкина Татьяна Леонидовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы диссертации. В последнее время активно развивается направление, связанное с исследованием поверхностных металлоорганических структур (ПМОС) [1–3]. ПМОС получают путем самосборки функциональных органических молекул и атомов металла на различных поверхностях. Движущими силами самосборки являются межмолекулярные и координационные взаимодействия, а также внешние условия. ПМОС могут быть использованы в каталитических и адсорбционных процессах, в том числе как модельные системы для биологически важных химических реакций [2, 4, 5]. Уникальные свойства ПМОС позволяют применять их в качестве активных элементов электронных и магнитных устройств [1, 2]. Количество потенциальных структур, которые можно получить самосборкой ПМОС, огромно и в значительной степени зависит от индивидуальных свойств компонентов, способов их соединения друг с другом и внешних условий (температура, давление, парциальные давления компонентов). Сегодня поиск ПМОС с желаемыми физико-химическими свойствами, как правило, осуществляется методом проб и ошибок [2, 3]. Это дорого, трудоемко и требует больших затрат времени. Применение компьютерного моделирования, как правило, сокращает затраты на разработку процессов создания новых функциональных материалов и делает этот процесс контролируемым и предсказуемым [6, 7]. В силу природы металлоорганической связи при исследовании структурных характеристик ПМОС удобно использовать подход, основанный на построении модели решеточного газа и ее дальнейшем исследовании методами статистического моделирования [8, 9]. В этой работе для более адекватного моделирования фазового поведения ПМОС предлагается использовать комбинацию квантово-химических методов, используемых для параметризации решеточных моделей, и статистических методов для их дальнейшего исследования. Такой подход, в принципе, позволяет предсказать фазовое поведение и термодинамические характеристики ПМОС, и поэтому является актуальным.

Объектами исследования в диссертационной работе являются ПМОС, отличающиеся химической структурой молекулы–линкера и типом координирующего металлического центра. В частности, рассмотрены ПМОС, образованные депротонированными молекулами терефталевой кислоты, 1,3,5-трис(пиридил)бензола и пиридил-производных порфирина и переходными металлами Fe, Co, Ni, Cu, Ag.

Цель диссертационной работы – прогнозное моделирование фазового поведения поверхностных металлоорганических слоев с использованием квантово-химических и статистических методов.

Задачи работы:

– Разработать серию решеточных моделей ПМОС, учитывающих химическую структуру молекул–линкеров, тип координирующего металлического центра и различные типы межмолекулярных и координационных взаимодействий в адсорбционном слое.

– Оценить с помощью имеющихся экспериментальных данных и методов квантовой химии значения ключевых параметров разработанных решеточных моделей, позволяющие воспроизводить экспериментально наблюдаемые и прогнозировать новые ПМОС в рассматриваемых системах.

– Путем расчета и анализа термодинамических характеристик модельных металлорганических слоев установить влияние симметрии молекулы–линкера, среднего размера функциональной группы молекулы, типа координирующего металлического центра и параметров неоднородности поверхности на фазовое поведение ПМОС.

Положения, выносимые на защиту:

1) Решеточные модели ПМОС, позволяющие по химической структуре молекулы–линкера, типу координирующего металлического центра и структуре поверхности предсказать или воспроизвести экспериментально наблюдаемое фазовое поведение металлорганического слоя.

2) Независимо от симметрии молекулы, в адсорбционном слое образуются пористые (в том числе металлорганические сети), линейные и дискретные структуры.

3) С повышением симметрии молекулы–линкера снижается соотношение линкер/металл, при котором образуются непрерывные металлорганические сети. Линейные структуры, состоящие из металлорганических рядов, образуются при соотношении линкер/металл равном 1, независимо от симметрии молекулы.

4) Увеличение размера функциональной группы и/или уменьшение координационной способности металлического центра приводит к большему фазовому разнообразию. Небольшой размер функциональной группы и высокая координационная способность металла способствует формированию плотноупакованных структур.

5) Необходимым условием самосборки плотных фаз в адсорбционном слое терефталевой кислоты и железа на поверхности Cu(100) являются дальнедействующие взаимодействия.

6) Максимальная концентрация точечных дефектов, при которой возможна самосборка ПМОС находится в диапазоне 1.5-4% для сильных дефектов, до 40% – для слабых дефектов.

Научная новизна работы:

1) Предлагается новый подход к описанию самосборки поверхностных металлорганических структур, основанный на сочетании квантовых и статистических методов, позволяющий: (а) учесть химическую структуру

молекулы–линкера и тип металлического центра, (б) адекватно оценить диапазон возможных значений энергии межмолекулярных и координационных взаимодействий, (в) корректно сравнивать результаты, полученные для различных ПМОС, и (г) устанавливать аналогии и общие закономерности в их поведении.

2) Разработаны новые решеточные модели ПМОС, которые качественно воспроизводят фазовое поведение адсорбционных слоев терефталевой кислоты, 1,3,5-трис(пиридил)бензола, пиридил-производных порфирина и атомов переходных металлов.

3) Впервые рассчитаны фазовые диаграммы модельных ПМОС, отличающихся симметрией молекулы–линкера, типом функциональной группы и координирующего металлического центра.

Практическая значимость работы. 1) Полученные в диссертационной работе результаты могут служить основой для рационального проектирования функциональных металлоорганических слоев по данным о химической структуре молекулы–линкера и типе координирующего металлического центра, в том числе для катализа, избирательной адсорбции и органической электроники.

2) Результаты работы используются в учебном процессе в рамках дисциплины «Нанотехнологии и наноматериалы» для направления подготовки бакалавриата 18.03.01 – «Химическая технология».

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, и формулируемых на их основе выводов обеспечивается согласованием с имеющимися экспериментальными данными.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: Первая молодежная конференция для студентов и аспирантов в рамках «Национального суперкомпьютерного форума – 2018», (Россия, Переславль-Залесский, 2018 г.); Inaugural Symposium for “Computational Materials Program of Excellence” (Россия, Москва, 2019 г.); 21st International Vacuum Congress (Швеция, Мальме, 2019 г.); IX Международная молодежная научно-практическая конференция с элементами научной школы «Прикладная математика и фундаментальная информатика», посвященная 80-летию со дня рождения академика РАН Евтушенко Ю. Г. (Россия, Омск, 2019 г.); 8-я, 9-я, 10-я, 11-я, 12-я Международная научно-техническая конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Россия, Омск, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022 г.); а также на семинаре Лаборатории теоретической химии университета Сорбонна (Франция, Париж, 2022 г.).

Личный вклад автора. Автор участвовал в разработке решеточных моделей, проведении квантово-химических и статистических расчетов,

обработке результатов, принимал непосредственное участие в обсуждении и обобщении полученных результатов, написании научных статей.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 17 научных публикациях, из которых 8 изданы в международных научных журналах, входящих в системы цитирования Web of Science и Scopus (Molecular Systems Design & Engineering, Applied Surface Science, Physical Chemistry Chemical Physics, Journal of Physical Chemistry C, AIP Conference Proceedings); 17 – в научных изданиях, индексируемых в базе данных РИНЦ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и одного приложения. Общий объем диссертации составляет 190 страниц текста, в том числе 81 рисунок, 11 таблиц. Список литературы содержит 209 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, перечисляются объекты исследования, формулируются цели и задачи работы.

В первой главе проводится обзор литературы, посвященной самосборке поверхностных металлоорганических структур (ПМОС) и основным факторам, влияющим на их формирование. В параграфе 1.1 приведена краткая информация по компонентам ПМОС, используемым в их синтезе. В параграфе 1.2 описаны основные типы взаимодействий в металлоорганических адсорбционных слоях. В параграфе 1.3 описаны экспериментальные и теоретические методы исследования структуры и свойств ПМОС. Указаны их возможности и ограничения. В параграфе 1.4 приведены основные свойства ПМОС и области их применения. По результатам литературного обзора сформулированы цели и задачи работы.

Вторая глава является методологической. В параграфе 2.1 обсуждается общая модель решеточного газа. В параграфе 2.2 изложены теоретические основы метода Монте-Карло для моделирования адсорбционных систем. В конце параграфа описана методика моделирования металлоорганических слоев. Моделирование выполнялось на решетке размером $L \times L$ узлов с периодическими граничными условиями в рамках ансамбля с переменным количеством частиц. Вероятности элементарных событий (адсорбции, десорбции, вращения и диффузии) в системе определялись согласно стандартному алгоритму Метрополиса. Для достижения равновесного состояния и вычисления термодинамических средних использовалось не менее 10^6 шагов Монте-Карло. В параграфе 2.3 рассмотрена теория функционала плотности (ТФП), с помощью которой в диссертации оценивались основные параметры построенных моделей, такие как геометрия адсорбционных комплексов, энергии взаимодействия металл–

лиганд, лиганд–лиганд и энергии адсорбции. В параграфе 2.4 изложен метод анализа основного состояния решеточных моделей, согласно которому данная фаза металлоорганического слоя является стабильной при заданных значениях химических потенциалов компонентов ($\mu_{\text{мол}}$, $\mu_{\text{ме}}$), если ее большой термодинамический потенциал наименьший.

В третьей главе сформулирована общая решеточная модель самосборки ПМОС. Структура молекулы представлена в виде жестко соединенных между собой сегментов. Ядром молекулы является бензольное или порфириновое кольцо, с которым связаны сегменты функциональных групп. Относительное расположение сегментов молекулы задает ее форму. Атомы металла представлены в виде одиночных сегментов. Центральный сегмент молекулы и атом металла могут располагаться строго в узлах решетки.

Полная энергия решеточной модели адсорбционного слоя включает в себя вклад потенциальной энергии всех взаимодействий и химических потенциалов компонентов. В модели учитываются различные парные взаимодействия молекула–молекула, молекула–металл, металл–металл. Концевые сегменты молекулы–лиганда могут образовывать направленные обратимые координационные связи с атомами металла. Взаимодействие между сегментами двух молекул может выражаться в образовании водородных связей или отталкивании в следствие стерических факторов. Каждому взаимодействию приписывается своя энергия, которая зависит от расстояния между адсорбированными частицами и их ориентации относительно друг друга (Рисунок 1). Перекрытие адсорбатов в модельном металлоорганическом слое запрещено. В предложенной модели химический потенциал компонента – это параметр, который регулирует плотность адсорбционного слоя. Его вклад в полную энергию системы пропорционален количеству данного компонента. Кроме того, в химическом потенциале неявно учитывается и энергия связи компонента с поверхностью.

Гамильтониан общей модели можно представить в следующем виде:

$$H = -\sum_i \mu_{m_i} n_i + \sum_{(ij)} w_{m_i m_j} n_i n_j \quad (1)$$

где n – состояние центра решетки (0 – центр свободен, 1 – центр занят), μ_m – химический потенциал компонента m , $w_{m_i m_j}$ – энергия взаимодействия между адсорбатами на центрах i и j решетки.

Ввиду жесткости и правильной геометрии координационных связей, структура решетки выбирается на основе симметрии органической молекулы. Решетка характеризуется параметром a , который определяет расстояние между соседними центрами решетки (Рисунок 1).

В конце главы приведены методики расчета параметров модели с помощью методов ТФП.

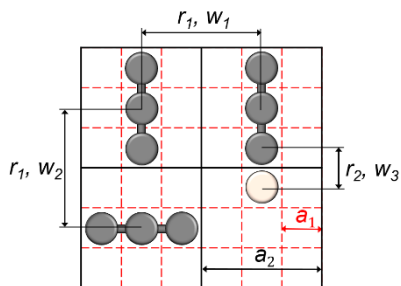


Рисунок 1 – Используемая общая решетчатая модель

По результатам моделирования построены зависимости плотности (покрытия) адсорбционного слоя от химического потенциала компонентов (далее – изотермы адсорбции) и температуры, энергии адсорбционного слоя от его плотности и химического потенциала компонентов, теплоемкости от температуры. Установлен набор стабильных структур, существующих при ненулевой температуре. Проведен анализ относительной термической стабильности некоторых структур.

В параграфе 4.1.1 исследовано влияние типа функциональной группы на самосборку ПМОС. Рассмотрены линейные молекулы с кислород- и азотсодержащими функциональными группами. Среди кислородсодержащих молекул-линкеров была выбрана терефталевая кислота (ТФК), поскольку она широко используется для создания ПМОС. Адсорбция ТФК на поверхности реакционноспособных металлов, например, Cu(100), обычно приводит к депротонированию карбоксильных групп молекулы. Таким образом, каждая карбоксилатная группа молекулы ТФК способна одновременно взаимодействовать с двумя атомами металла. Среди азотсодержащих групп для анализа выбраны группы, наиболее распространенные в органических линкерах: нитрильная, пиридинная и дииминная группы.

Модель самосборки линейных молекул с азотсодержащими функциональными группами. Разработанная решетчатая модель (Рисунок 2) позволяет описать координационную самосборку ПМОС на основе молекул-линкеров, имеющих разный размер азотсодержащих функциональных групп, связанных разными металлическими центрами.

В четвертой главе описаны разработанные решетчатые модели ПМОС, отличающиеся типом, количеством и симметрией расположения концевых функциональных групп в молекуле-линкере (C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -симметрии) (параграф 4.1), типом координирующего металлического центра (параграф 4.2), энергетической неоднородностью поверхности (параграф 4.3). Далее, описаны результаты исследования этих моделей методом Монте-Карло.

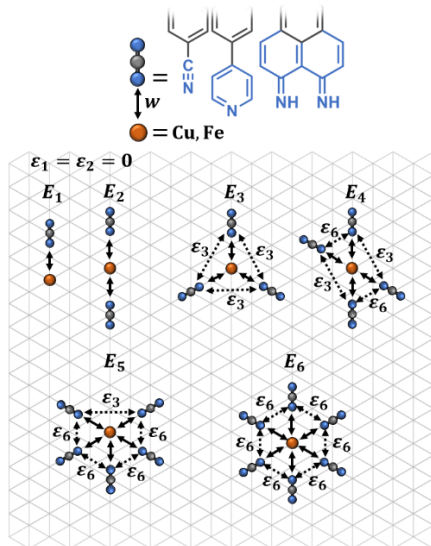


Рисунок 2 – Решеточная модель ПМОС на основе линейных азотсодержащих молекул и атомов переходных металлов

Представленные на рисунке 2 конфигурации отличаются межмолекулярными расстояниями и характеризуются собственным набором взаимодействий. Этот набор включает в себя энергию w координационных взаимодействий молекула–металл и энергию ε_i межмолекулярных взаимодействий в координационном окружении металла, которые полагаются ненулевыми в случае трех и более молекул.

Дискретный потенциал взаимодействий $\{w, \varepsilon_i\}$, соответствующий рассматриваемым молекулам и металлам, определялся с помощью методов ТФП. В качестве координирующих металлических центров при параметризации модели были выбраны Cu и Fe. Полученные положительные энергии ε можно связать со стерическими отталкиваниями между молекулами, поскольку их энергия увеличивается с ростом размера функциональной группы. Зависимости энергий стерических отталкиваний (в расчете на одну молекулу) от числа молекул в конфигурации адекватно описывается линейной функцией с параметром k . Чем больше значение k , тем больше размер функциональной группы и/или меньше координационная способность металла.

В основном состоянии (Рисунок 3) модельного адсорбционного слоя существует набор металлоорганических фаз, наблюдаемых при всех рассмотренных значениях k : линейные фазы различной плотности (двойная координация), сотовая (тройная координация), ромбическая (четверная

координация), лестничная (смесь различных координаций) и треугольная (шестерная координация) фазы. В моделировании при ненулевых температурах наблюдались все структуры, приведенные на фазовых диаграммах основного состояния модели (Рисунки 3, 4). Структура с координационным числом металла, равным 5, появлялась в отдельных точках в смеси с элементами с шестерной координацией.

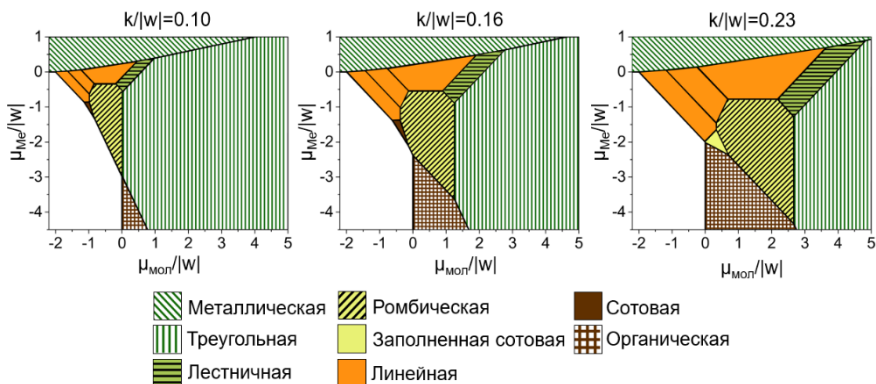


Рисунок 3 – Фазовые диаграммы основного состояния ($RT/|w| = 0$) решеточной модели ПМОС при разном значении параметра $k/|w|$

На рисунке 4 показаны полученные изотермы адсорбции и мгновенные снимки модельного адсорбционного слоя. Горизонтальные плато на приведенных графиках соответствуют области существования стабильных фаз. С увеличением значения k области существования фаз, характеризующихся более низким координационным числом металла, расширяются, при этом сужается область существования фазы с наибольшей координацией (треугольная фаза). Это наблюдение качественно согласуется с опубликованными экспериментальными и теоретическими данными. Часто наблюдаемое отсутствие металлорганических структур с пониженной координацией металла при его высокой координационной способности может быть связано с узким диапазоном парциальных давлений и температур, в которых эти фазы появляются.

Модель самосборки терефталевой кислоты и железа на поверхности $Cu(100)$. Основными взаимодействиями в модели являются два вида координационного взаимодействия карбоксилат-Fe (монодентатное w_{CB_1} и бидентатное w_{CB_2}) и два вида водородной связи [10, 11]. В качестве единицы энергии принято взаимодействие между молекулами ТФК, ориентированными параллельно друг другу ($w_{H_{B\parallel}}$), которая по литературным данным близка к -10 кДж/моль [12].

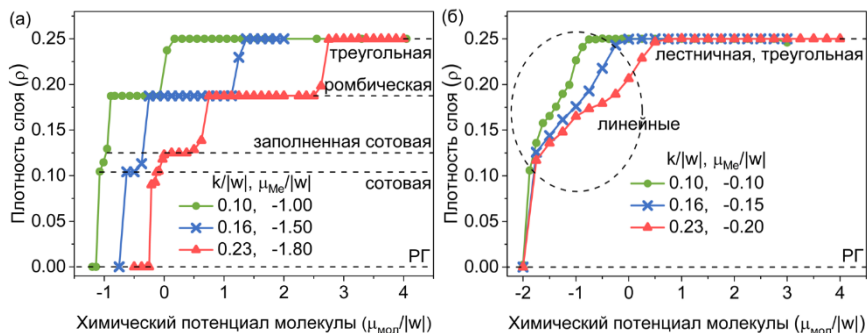


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции при $\mu_{Me} = const$, $RT/w = 0.017$ и мгновенные снимки модельного адсорбционного слоя, полученные при моделировании методом Монте-Карло. Пунктирными линиями показаны плотности, характерные для фаз в основном состоянии (при $RT/w = 0$)

Построены решеточные модели фаз, найденных в эксперименте [10, 11]. Это «лестничная» фаза, обозначенная как А, фаза «клеверный лист» – В, «сетчатая» фаза – С, «переплетенная» фаза – D и чистая органическая фаза ТФК. Рассмотрены два структурных α - и β -изомера фазы С, которые всегда сосуществуют на поверхности. Показано, что в рамках предполагаемого на основании анализа экспериментальных данных набора парных взаимодействий [10, 11, 13] невозможно объяснить образование фазы «клеверный лист» (В) и «переплетенной» фазы (D) при любом значении соотношения w_{CB_2}/w_{CB_1} .

Чтобы понять особенности структур В и D, были построены радиальные функции распределения. Установлено, что наиболее вероятной причиной появления фаз В и D является дальнедействующее электростатическое притяжение между отрицательно заряженными $-COO^-$ группами молекулы

ТФК и положительно заряженным ионом железа. По этой причине в модель были включены эффективные дальнедействующие взаимодействия. Скрининг параметров модели показал, что это слабые взаимодействия с энергией примерно 30% от водородной связи между молекулами ТФК. Такой набор взаимодействий приводит к появлению в модели всех экспериментально наблюдаемых фаз (Рисунок 5). Таким образом, дальние взаимодействия между молекулой ТФК и железом принципиально важны для формирования всех наблюдаемых в эксперименте ПМОС.

Были обнаружены две новые фазы (D' и F) (Рисунок 5), которые не наблюдаются на снимках СТМ, но, вероятно, могут образовываться в адсорбционном слое. Структура фазовой диаграммы подтверждается моделированием методом Монте-Карло (символы на рисунке 5).

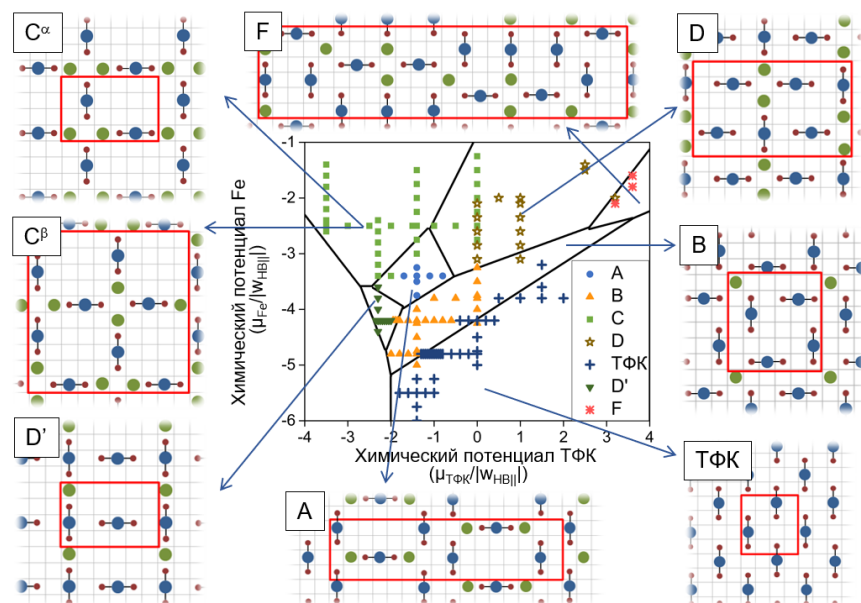


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма основного состояния ($RT/|w_{NB||}| = 0$) решеточной модели ТФК–Fe/Cu(100). Символами показаны точки (μ_{TFC}, μ_{Fe}), в которых наблюдались упорядоченные структуры при моделировании методом Монте-Карло при $RT/|w_{NB||}| = 0.3324$

Параграф 4.1.2 посвящен исследованию фазового поведения ПМОС, состоящих из атомов меди и молекул 1,3,5-трис(пиридил)бензола как представителя молекул с C_3 -симметрией. Напомним, что самосборка ПМОС из молекул с C_2 -симметрией расположения азотсодержащих

функциональных групп, в частности пиридилных групп, была подробно рассмотрена в предыдущем разделе. Такой подход позволяет провести сравнительный анализ результатов, полученных для молекул с C_2 - и C_3 -симметрией и сформулировать общие выводы относительно влияния симметрии молекулы–линкера на фазовое поведение ПМОС.

Модель самосборки 1,3,5-трис(пиридил)бензола и меди на поверхности Au(111). Ключевым параметром модели является энергия координационного взаимодействия w между пиридилной группой молекулы ТПБ и атомом металла. Согласно литературным данным, энергия взаимодействия Cu–N составляет примерно -20 кДж/моль [14].

В данной системе возможны два типа координационного связывания, характеризующиеся разным геометрическим расположением лигандов вокруг атома металла [15]. Двойная координационная связь с энергией w_d является линейной и образована двумя пиридилными группами и атомом металла в центре. Тройная координационная связь с энергией w_t имеет треугольную симметрию и образуется тремя пиридилными группами и атомом металла. Разница между энергиями двойной w_d и тройной w_t координаций (на одну молекулу) учитывалась в виде слабого отталкивания $w_{ТПБ}$ между молекулами ТПБ в тройной координации ТПБ–Cu. Наличие отталкивающих взаимодействий обсуждается в работе Liu и сопр. [15].

Энергии двойной и тройной координаций ТПБ–Cu были рассчитаны с методами ТФП. Расчеты выполнялись для всех степеней окисления меди, которые этот металл проявляет в комплексных соединениях. Для исследования модели было взято усредненное по всем степеням окисления соотношение $w_t/w_d = 1.14 \pm 0.07$.

Далее, используя принцип минимума большого термодинамического потенциала, был проведен анализ основного состояния модели. Оказалось, что среди экспериментально наблюдаемых структур термодинамически стабильными фазами являются только сотовая структура, фаза типа «цветок» и плотноупакованная треугольная фаза. Структуры этих фаз аналогичны структурам в хорошо изученном однокомпонентном адсорбционном слое тримезиновой кислоты на поверхности Au(111) [16]. Поэтому было выдвинуто предположение, что гомологический ряд «цветочных» фаз ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$) с разной плотностью также формируется в металлорганическом слое ТПБ–Cu/Au(111). Анализ основного состояния модели подтвердил это предположение (Рисунок 6).

В моделировании методом Монте-Карло при ненулевых температурах (символы на рисунке 6) появляются следующие стабильные фазы: сотовая ($n = 1$), структуры типа «цветок» с $n = 2$ и $n = 3$, и треугольная плотноупакованная фаза ($n = \infty$). Структуры с $n = 1, 2, \infty$ наблюдаются в эксперименте [15]. Переход из фазы $n = 3$ в плотноупакованную фазу ($n = \infty$) происходит через последовательность сосуществующих $n \geq 3$ структур.

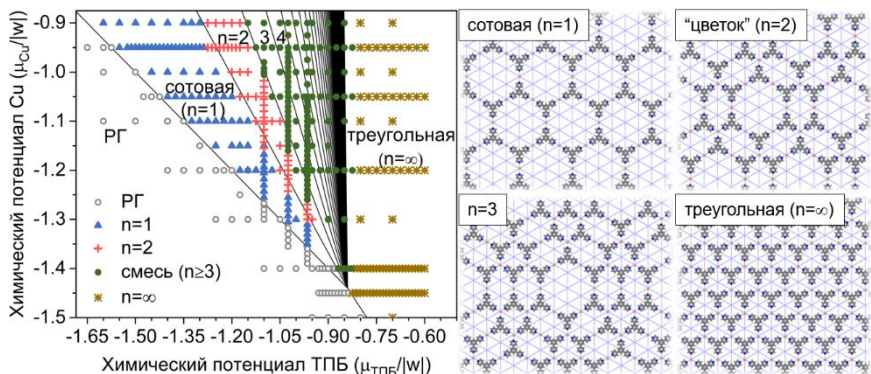


Рисунок 6 – Фазовая диаграмма основного состояния ($RT/|w| = 0$) решеточной модели адсорбционного слоя ТПБ–Cu/Au(111). Символами показаны точки ($\mu_{\text{ТПБ}}, \mu_{\text{Cu}}$), в которых фазы наблюдались в моделировании методом Монте-Карло при $RT/|w| = 0.033$

На рисунке 7 показана фазовая диаграмма модели ТПБ–Cu/Au(111) в координатах ($\mu_{\text{Cu}}, RT/|w|$). Точки на диаграмме представляют оценку критической температуры фаз, определяемой по положению пика теплоемкости.

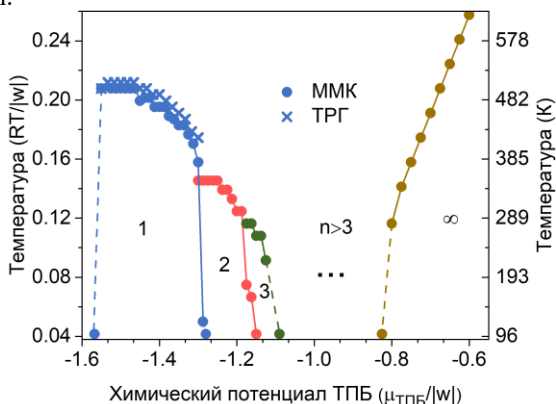


Рисунок 7 – Температурная фазовая диаграмма модели ТПБ–Cu/Au(111) при $\mu_{\text{Cu}}/|w| = -0.95$. Области под линиями соответствуют фазам с $n = 1, 2, 3, \infty$. Цветные символы «●» – результаты моделирования методом Монте-Карло (ММК), а «×» – результаты моделирования методом тензорной ренормгруппы (ТРГ). Оценка температуры в градусах Кельвина приведена с учетом известной энергии связи Cu–N [14]

Области диаграммы, лежащие под линией критических точек, являются областями существования металлоорганических структур. Диаграмма включает в себя только термодинамически стабильные фазы. Видно, что фазы с $n = 1$, $n = 2$ и $n = \infty$ стабильны при комнатной температуре. Цветочная фаза с $n = 3$ в чистом виде экспериментально не наблюдалась [15]. Возможно, причина в том, что она разрушается при температурах ниже 300 К.

В параграфе 4.1.3 описаны особенности фазового поведения ПМОС, образованных молекулами с C_4 -симметрией.

Модель самосборки пиридил-производных порфирина и меди на поверхности Au(111). Рассмотрено семейство пиридил-производных порфирина с разным количеством и симметрией расположения пиридилных групп относительно порфиринового ядра.

Ключевыми взаимодействиями в модели являются координационное взаимодействие молекула–металл и водородные связи между молекулами. Оценка энергий всех взаимодействий в модели проводилась с помощью методов ТФП.

Анализ основного состояния модели проводился на множестве структур, наблюдаемых как в эксперименте [17], так и в моделировании методом Монте-Карло. Все структуры, наблюдаемые на фазовой диаграмме основного состояния, можно разделить на несколько типов:

- Пористые металлоорганические фазы. Такие структуры могут быть непрерывными, линейными и дискретными.
- Линейные фазы, состоящие из рядов молекул, чередующихся с рядами атомов Cu. Такие фазы можно различать по типу наиболее прочных связей, стабилизирующих молекулярные, либо металлоорганические цепочки. Линейные структуры, образованные металлоорганическими цепочками, формируются из пористых ПМОС при увеличении химического потенциала молекулы или из органической фазы при его уменьшении. Это согласуется с экспериментально установленным фактом сосуществования указанных структур [17, 18].
- В дискретных структурах (D) отдельные молекулы–линкеры окружены атомами Cu. Каждая молекула образует максимально возможное число связей с атомами металла.

В параграфе 4.2 обсуждаются результаты исследования влияния типа металлического центра на фазовое поведение ПМОС. Решение этой задачи требовало расширения моделей, описанных в параграфах 4.1.1 и 4.1.2, на другие переходные металлы.

Модели самосборки 1,3,5-трис(пиридил)бензола и линейных азотсодержащих молекул с атомами переходных металлов. В модели

ТПБ–Ме/Au(111) рассматривается возможность координации адсорбированных молекул ТПБ атомами Fe, Co, Ni, Cu, Ag на поверхности Au(111). Соотношение между энергиями двойного w_d и тройного w_t взаимодействий для каждого металла было определено с помощью методов ТФП по аналогии с расчетами для меди (параграф 4.1.2).

На рисунке 12а представлена фазовая диаграмма основного состояния модели в плоскости $(\mu_{\text{ТПБ}}, w_t/w_d)$ при $\mu_{\text{Me}} = 0.9$. На этой диаграмме показано, как соотношение энергий двойной и тройной координации влияет на фазовое поведение металлоорганического слоя. Пунктирные линии на диаграмме показывают полученные с помощью методов ТФП отношения w_t/w_d , характерные для различных металлов.

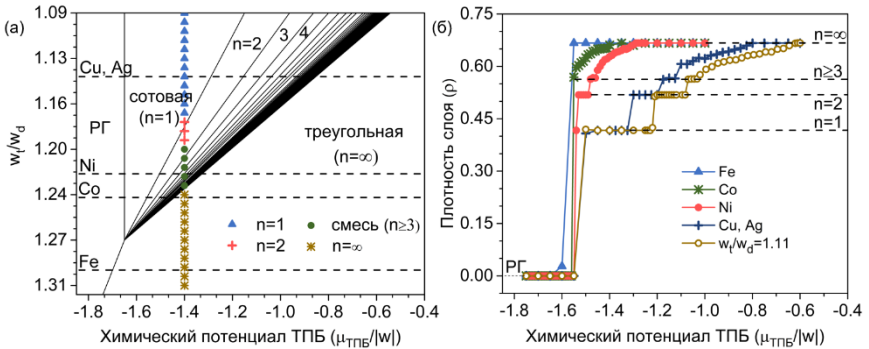


Рисунок 12 – (а) Фазовая диаграмма основного состояния ($RT/|w| = 0$) решеточной модели ТПБ–Ме/Au(111) при $\mu_{\text{Me}}/|w| = 0.9$. Символами показаны точки $(\mu_{\text{ТПБ}}, w_t/w_d)$, в которых указанные фазы наблюдались в моделировании методом Монте-Карло при $RT/|w| = 0.033$. Пунктирными линиями показаны соотношения w_t/w_d для рассматриваемых металлов. (б)

Изотермы адсорбции при $\mu_{\text{Me}}/|w| = -0.9$ и $RT/|w| = 0.033$, рассчитанные для соответствующих значений w_t/w_d . Пунктирными линиями показаны плотности структур в основном состоянии модели

Изотермы адсорбции при $\mu_{\text{Me}} = 0.9$ показаны на рисунке 12б. Чем соотношение w_t/w_d ближе к единице, тем разнообразнее фазовое поведение металлоорганического слоя. Соотношение w_t/w_d возрастает в ряду $\text{Ag} \leq \text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$. В системе с железом может образовываться только плотная фаза. С кобальтом и никелем возможно существование фаз с $n = 1, 2$, однако области их существования очень узкие по сравнению с экспериментальной точностью поддержания давления и энергией тепловых флуктуаций при комнатной температуре. Полученные результаты согласуются с экспериментально наблюдаемым фазовым поведением адсорбционных слоев ТПБ–Ме/Au(111) [15, 19, 20]. Похожая ситуация

наблюдается при координации линейных азотсодержащих молекул атомами Cu и Fe. Повышение координационной способности металла (то есть переход от Cu к Fe) приводит к сужению области существования фаз, характеризующихся более низкой координацией металла (линейная, сотовая, ромбическая фазы), и расширению области существования фазы с наибольшим координационным числом (треугольная фаза).

В *параграфе 4.3* рассмотрено влияние энергетической неоднородности поверхности на самосборку ПМОС. На примере самосборки молекул 1,3,5-трис(пиридил)бензола и атомов Cu на терминированной кислородом поверхности карбида титана $Ti_2CO_2(0001)$ исследовано влияние энергетической неоднородности адсорбента, вызванное присутствием на поверхности кислородных функциональных групп. Далее, рассмотрен важный с точки зрения приложений вопрос о влиянии концентрации и типа случайно распределенных точечных дефектов на возможность самосборки ПМОС. В качестве примера выбраны изученные в параграфе 4.1.1 ПМОС на основе Fe–терефталат на поверхности Cu(100).

Модель самосборки 1,3,5-трис(пиридил)бензола и меди на поверхности $Ti_2CO_2(0001)$. Модель поверхности $Ti_2CO_2(0001)$ была представлена в виде неоднородной треугольной решетки, образованной центрами трех типов: «г.ц.к.», «г.п.у.» и «сверху» (Рисунок 13). По результатам расчетов методом ТФП в модель был введен дополнительный параметр Δ , который учитывает отличие энергии адсорбции меди на «слабый» центр «сверху» по сравнению со средней энергией адсорбции меди на «сильные» центры («г.ц.к.», «г.п.у.», «мостик»).

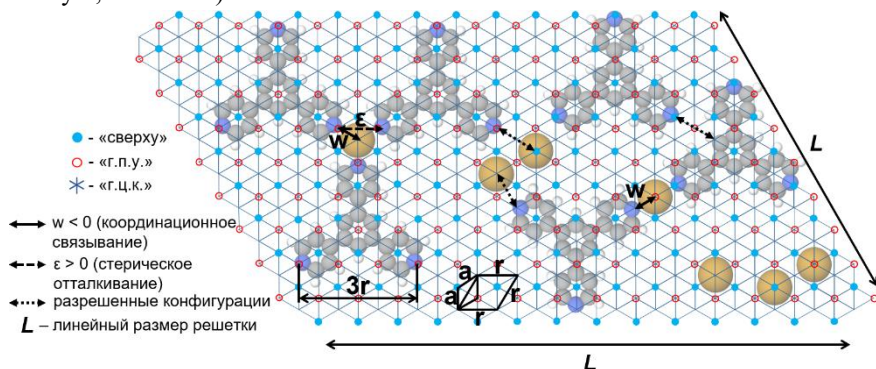


Рисунок 13 – Решеточная модель адсорбции молекул ТПБ и атомов меди на поверхности $Ti_2CO_2(0001)$. Центры «сверху», «г.ц.к.» и «г.п.у.» образуют неоднородную треугольную решетку

Энергия двойной и тройной координации (Рисунок 13) определена из квантово-химического моделирования элементарных ячеек сотовой и

треугольной фаз (Рисунок 6). Полученное значение соотношения w_t/w_d равно 0.5. Поскольку w_t/w_d значительно меньше 1, формирование в адсорбционном слое элементов с тройной координацией металл–лиганд затруднено. Это подтверждается результатами моделирования методом Монте-Карло при ненулевых температурах. В модельном адсорбционном слое ТПБ/ $Ti_2CO_2(0001)$ образуются сотовая, заполненная сотовая и зигзагообразная фазы (Рисунок 14). Это принципиально отличается от фазового поведения ПМОС на однородной поверхности $Au(111)$, для которого характерно $w_t/w_d > 1$ (Рисунок 6).

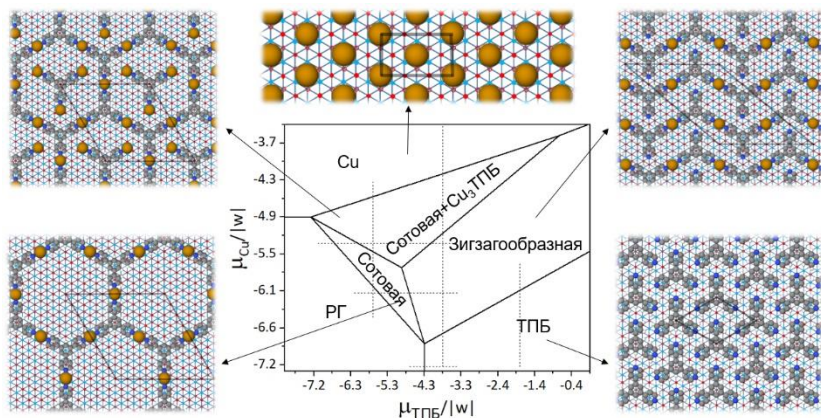


Рисунок 14 – Фазовая диаграмма основного состояния ($RT/|w| = 0$) модельного адсорбционного слоя ТПБ–Cu на поверхности $Ti_2CO_2(0001)$

Модель самосборки ТФК–Fe на неоднородной поверхности $Cu(100)$. Рассмотрены две металлорганические фазы терефталат–Fe: «клеверный лист» (фаза В на рисунке 5) и «сетчатая» (фаза C^a на рисунке 5). Фаза «клеверный лист» стабилизирована координационными и водородными связями, и дальними взаимодействиями через подложку (параграф 4.1.1). «Сетчатая» фаза более «жесткая», поскольку образована только координационными связями.

Используемая модель неоднородной поверхности определяется двумя параметрами: энергетическим параметром неоднородности $\Delta/w_{HB\parallel}$ и долей f случайно распределенных точечных дефектов. Были рассмотрены положительные и отрицательные дефекты, то есть ослабляющие и усиливающие адсорбцию обоих компонентов. Каждый из этих типов дефектов может быть сильным и слабым, в зависимости от изменения энергии связи с поверхностью относительно обычных центров адсорбции между 4 атомами меди на поверхности $Cu(100)$. Если это изменение

соизмеримо с энергией координационной связи, то это сильные дефекты, если соизмеримо с энергией водородной связи – слабые.

Возможность самосборки и температурная стабильность фаз оценивалась по зависимостям плотности, потенциальной энергии и теплоемкости слоя от температуры. Если плотность и потенциальная энергия моделируемой фазы была близка к аналитическому значению, вычисленному для 0 К, то считалось, что фаза существует. Кроме того, существование фазы всегда подтверждалось мгновенными снимками поверхности, полученными в результате моделирования методом Монте-Карло. Разрушение фазы определялось по пику теплоемкости.

Результаты моделирования обобщены в виде зависимости температуры плавления ПМОС от концентрации точечных дефектов (Рисунок 15).

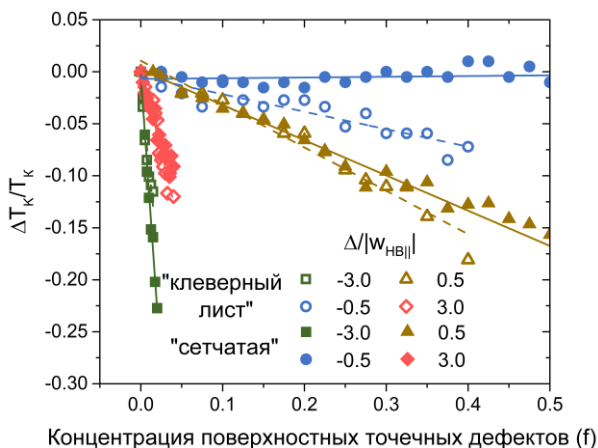


Рисунок 15 – Изменение температуры плавления фаз «клеверный лист» и «сетчатая» (ΔT_k) относительно температуры плавления на однородной поверхности $\text{Cu}(100)$ (T_k) в зависимости от доли точечных дефектов (f).

Величина $\Delta / |w_{нв||}$ характеризует тип дефекта

Видно, что самосборка обеих структур возможна при концентрации сильных дефектов до 1.5 – 4%, и при концентрации слабых – до 40%.

В заключении сформулированы основные результаты работы:

– Разработаны решеточные модели ПМОС, позволяющие воспроизвести и предсказать фазовое поведение целого класса ПМОС, отличающихся химической структурой молекулы-линкера, типом координирующего металла и структурой поверхности.

– Показано, что независимо от симметрии молекулы, в адсорбционном слое образуются пористые (в том числе металлоорганические сети), линейные и дискретные структуры.

– Обнаружено, что с повышением симметрии молекулы–линкера снижается соотношение линкер/металл, при котором образуются непрерывные металлоорганические сети. Это соотношение находится в диапазоне $1 \div 3$, $0.67 \div 1$, $0.5 \div 1$ для молекул с C_{2-} , C_{3-} , C_{4-} симметрией, соответственно. Линейные структуры, состоящие из металлоорганических рядов, образуются при соотношении линкер/металл равном 1, независимо от симметрии молекулы.

– Показано, что увеличение размера функциональной группы и/или уменьшение координационной способности металлического центра приводит к большему фазовому разнообразию: наблюдаются линейные фазы и сетчатые структуры, образованные мотивами с разным координационным числом металла. Небольшой размер функциональной группы и высокая координационная способность металла способствует формированию плотноупакованных структур.

– Установлено, что необходимым условием самосборки плотных фаз в адсорбционном слое терефталевой кислоты и железа на поверхности Cu(100) являются дальнедействующие взаимодействия.

– Продемонстрировано, что возможность самосборки ПМОС, стабилизированных водородными, координационными связями и дальними взаимодействиями через подложку, а также температурная стабильность фаз зависит от концентрации и типа случайно распределенных точечных дефектов. Максимальная концентрация точечных дефектов, при которой возможна самосборка ПМОС находится в диапазоне 1.5 – 4% для сильных дефектов, до 40% – для слабых дефектов.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Gorbunov, V. A. Simple lattice model of surface-confined metal–organic networks consisting of linear nitrogen-bearing molecules and transition metals / V. A. Gorbunov, A. I. Uliankina, A. V. Myshlyavtsev // *Molecular Systems Design & Engineering*. – 2023. – Vol. 8. – P. 349-357.
2. Gorbunov, V. A. Metal-organic coordination networks on a titanium carbide MXene: DFT based grand canonical Monte Carlo simulation / V. A. Gorbunov, A. I. Uliankina, P. V. Stishenko, A. V. Myshlyavtsev // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 598. – P. 153834.
3. Fadeeva, A. I. Simple lattice model of self-assembling metal-organic layers of pyridyl-substituted porphyrins and copper on Au(111) surface / A. I. Fadeeva*

* Fadeeva A. I. (Fadeeva A. I.) считать Ульянкиной А. И. (Uliankina A. I.). Смена фамилии при вступлении в брак.

V. A. Gorbunov, A. V. Myshlyavtsev // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23, no. 36. – P. 20365-20378.

4. Fadeeva, A. I. Melting of Fe-terephthalate layers on Cu(1 0 0) surface with randomly distributed point defects / A. I. Fadeeva^{*}, V. A. Gorbunov, P. V. Stishenko [et al.] // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 545. – P. 148989.

5. Fadeeva, A. I. Homologous Series of Flower Phases in Metal-Organic Networks on Au(111) Surface / A. I. Fadeeva^{*}, V. A. Gorbunov, O. S. Solovyeva [et al.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124, no. 21. – P. 11506-11515.

6. Fadeeva, A. I. Model of Fe-Terephthalate Ordering on Cu(100) / A. I. Fadeeva^{*}, V. A. Gorbunov, P. V. Stishenko, A. V. Myshlyavtsev // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123, no. 28. – P. 17265-17272.

7. Fadeeva, A. I. Influence of point defects on Cu(100) surface on thermal stability of Fe-terephthalate metal-organic networks / A. I. Fadeeva^{*}, V. A. Gorbunov, P. V. Stishenko // AIP Conference Proceedings. – 2020. – P. 020006.

8. Fadeeva, A. I. Modeling of self-assembling monolayer of terephthalic acid and iron on the copper surface: Intermolecular interactions and the ground state / A. I. Fadeeva^{*}, V. A. Gorbunov, P. V. Stishenko // AIP Conference Proceedings. – 2018. – P. 020009.

9. Ульянкина, А. И. Моделирование самосборки поверхностных металлорганических структур / А. И. Ульянкина, В. А. Горбунов, А. В. Мышлявцев // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 12-й Междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 16–19 февраля 2022 г.). – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2022. – С. 18-19.

10. Горбунов, В. А. Предиктивные решёточные модели поверхностных металлорганических структур / В. А. Горбунов, А. И. Фадеева^{*} // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов : сборник тезисов докладов Всероссийской конф. с международным участием (Москва, 18–22 октября 2021 г.). – М.: ИФХЭ РАН, 2021. – С. 203-204.

11. Фадеева, А. И. Самосборка поверхностных металлорганических структур на основе функциональных производных порфирина и меди / А. И. Фадеева^{*}, В. А. Горбунов, П. В. Стишенко // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 11-й Междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 24–27 февраля 2021 г.). – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2021. – С. 21-22.

12. Фадеева, А. И. Влияние точечных дефектов на самосборку и термическую стабильность металлорганического слоя терефталевой кислоты и железа на поверхности Cu(100) / А. И. Фадеева^{*}, В. А. Горбунов,

^{*} Фадееву А. И. (Fadeeva A. I.) считать Ульянкиной А. И. (Uliankina A. I.). Смена фамилии при вступлении в брак.

П. В. Стищенко // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 10-й Междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 26–29 февраля 2020 г.). – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2020. – С. 11.

13. Горбунов, В. А. Самосборка монослоев 1,3,5-триспиридил-бензола и переходных металлов на поверхности Au(111): решеточная модель / В. А. Горбунов, О. С. Соловьева, П. В. Стищенко, А. И. Фадеева* // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 10-й Междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 26–29 февраля 2020 г.). – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2020. – С. 30-31.

14. Фадеева, А. И. Статистическое моделирование самосборки адсорбционного слоя терефталевой кислоты и железа на поверхности меди / А. И. Фадеева*, В. А. Горбунов, П. В. Стищенко // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 9-ой междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 26–28 февраля 2019 г.). – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2019. – С. 31.

15. Фадеева, А. И. Статистическое моделирование самосборки металл-органических монослоев на поверхности твёрдого тела: вычислительные вызовы и перспективы / А. И. Фадеева*, В. А. Горбунов, П. В. Стищенко // Информационный бюллетень Омского научно-образовательного центра ОмГТУ и ИМ СО РАН в области математики и информатики : материалы IX Междунар. молодежной науч.-практ. конф. с элементами научной школы «Прикладная математика и фундаментальная информатика» (Омск, 23–30 апреля 2019 г.). – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2019. – С. 155-157.

16. Фадеева, А. И. Самосборка "лестничных" фаз в адсорбционном слое терефталевой кислоты и железа на поверхности меди: результаты моделирования методом Монте-Карло / А. И. Фадеева*, В. А. Горбунов, П. В. Стищенко // Прикладная математика и фундаментальная информатика. – 2019. – Т. 6. – № 1. – С. 17-24.

17. Фадеева, А. И. Моделирование самосборки адсорбционного слоя терефталевой кислоты и железа на поверхности меди: межмолекулярные взаимодействия и основное состояние / А. И. Фадеева*, В. А. Горбунов, П. В. Стищенко // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства : материалы 8-й междунар. науч.-техн. конф. (Омск, 26 февраля – 2 марта 2018 г.). – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2018. – С. 20-21.

* Фадееву А. И. (Fadееva A. I.) считать Ульяновкиной А. И. (Uliankina A. I.). Смена фамилии при вступлении в брак.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, J. On-Surface Synthesis: A New Route Realizing Single-Layer Conjugated Metal–Organic Structures / J. Liu, M. Abel, N. Lin // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2022. – Vol. 13, no. 5. – P. 1356-1365.
2. Dong, L. Self-assembly of metal–organic coordination structures on surfaces / L. Dong, Z. Gao, N. Lin // *Progress in Surface Science*. – 2016. – Vol. 91, no. 3. – P. 101-135.
3. Sakamoto, R. Coordination nanosheets (CONASHs): strategies, structures and functions / R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal [et al.] // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53, no. 43. – P. 5781-5801.
4. Jia, X. Carboxylic acid-modified metal oxide catalyst for selectivity-tunable aerobic ammoxidation / X. Jia, J. Ma, F. Xia [et al.] // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9, no. 1. – P. 933.
5. Gutzler, R. Mimicking Enzymatic Active Sites on Surfaces for Energy Conversion Chemistry / R. Gutzler, S. Stepanow, D. Grumelli [et al.] // *Accounts of Chemical Research*. – 2015. – Vol. 48, no. 7. – P. 2132-2139.
6. Ecija, D. Dynamics and thermal stability of surface-confined metal–organic chains / D. Ecija, M. Marschall, J. Reichert [et al.] // *Surface Science*. – 2016. – Vol. 643, no. – P. 91-97.
7. Lin, T. Thermodynamic versus kinetic control in self-assembly of zero-, one-, quasi-two-, and two-dimensional metal-organic coordination structures / T. Lin, Q. Wu, J. Liu [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 142, no. 10. – P. 101909.
8. Kasperski, A. Structure formation in adsorbed overlayers comprising functional cross-shaped molecules: A Monte Carlo study / A. Kasperski, D. Nieckarz, P. Szabelski // *Surface Science*. – 2015. – Vol. 641, no. – P. 269-277.
9. Gdula, K. On-Surface Self-Assembly of Metal–Organic Architectures: Insights from Computer Simulations / K. Gdula, D. Nieckarz // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, no. 37. – P. 20066-20078.
10. Lingenfelder, M. A. Towards Surface-Supported Supramolecular Architectures: Tailored Coordination Assembly of 1,4-Benzenedicarboxylate and Fe on Cu(100) / M. A. Lingenfelder, H. Spillmann, A. Dmitriev [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2004. – Vol. 10, no. 8. – P. 1913-1919.
11. Tait, S. L. Metal–Organic Coordination Interactions in Fe–Terephthalic Acid Networks on Cu(100) / S. L. Tait, Y. Wang, G. Costantini [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130, no. 6. – P. 2108-2113.
12. Fuhr, J. D. Interplay between Hydrogen Bonding and Molecule–Substrate Interactions in the Case of Terephthalic Acid Molecules on Cu(001) Surfaces / J. D. Fuhr, A. Carrera, N. Murillo-Quirós [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117, no. 3. – P. 1287-1296

13. Ruben, M. Squaring the Interface: “Surface-Assisted” Coordination Chemistry / M. Ruben // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44, no. 11. – P. 1594-1596.
14. Li, Y. Combined scanning tunneling microscopy and kinetic Monte Carlo study on kinetics of Cu-coordinated pyridyl-porphyrin supramolecular self-assembly on a Au(111) surface / Y. Li, N. Lin // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84, no. 12. – P. 125418.
15. Liu, J. Structural Transformation of Two-Dimensional Metal–Organic Coordination Networks Driven by Intrinsic In-Plane Compression / J. Liu, T. Lin, Z. Shi [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133, no. 46. – P. 18760-18766.
16. Ye, Y. A Unified Model: Self-Assembly of Trimesic Acid on Gold / Y. Ye, W. Sun, Y. Wang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, no. 28. – P. 10138-10141.
17. Lyu, G. On-surface assembly of low-dimensional Pb-coordinated metal–organic structures / G. Lyu, R. Zhang, X. Zhang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – Vol. 3, no. 14. – P. 3252-3257.
18. Wang, Y. Structural reconstruction and spontaneous formation of Fe polynuclears: a self-assembly of Fe–porphyrin coordination chains on Au(111) revealed by scanning tunneling microscopy / Y. Wang, K. Zhou, Z. Shi [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18, no. 21. – P. 14273-14278.
19. Shi, Z. Thermodynamics and Selectivity of Two-Dimensional Metallo-supramolecular Self-Assembly Resolved at Molecular Scale / Z. Shi, J. Liu, T. Lin [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133, no. 16. – P. 6150-6153.
20. Zhang, J. Coupling effect of topological states and Chern insulators in two-dimensional triangular lattices / J. Zhang, B. Zhao, Y. Xue [et al.] // *Physical Review B*. – 2018. – Vol. 97, no. 12. – P. 125430.