

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Омский государственный технический университет»

На правах рукописи



Ульянкина Анастасия Игоревна

РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ САМОСБОРКИ ДВУМЕРНЫХ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Специальность: 1.4.4. – Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Горбунов Виталий Алексеевич

Омск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Состав ПМОС	10
1.2 Взаимодействия в ПМОС	11
1.2.1 Межмолекулярные взаимодействия	12
1.2.2 Взаимодействие с поверхностью	14
1.3 Методы исследования ПМОС	16
1.3.1 Экспериментальные методы исследования ПМОС	17
1.3.2 Теоретические методы исследования ПМОС	26
1.4 Свойства и функции ПМОС, применение	31
2. МЕТОДЫ	36
2.1 Модель решеточного газа	37
2.2 Метод Монте-Карло	40
2.3 Квантово-химические методы	48
2.4 Анализ основного состояния	58
3. ОБЩАЯ МОДЕЛЬ	59
4. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ САМОСБОРКИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ	65
4.1 Влияние химической структуры молекулы на фазовое поведение ПМОС ...	65
4.1.1 Модели самосборки ПМОС на основе молекул с C_2 -симметрией	65
4.1.2 Модели самосборки ПМОС на основе молекул с C_3 -симметрией	93
4.1.3 Модели самосборки ПМОС на основе молекул с C_4 -симметрией	107
4.2 Влияние металлического центра, координирующего самосборку ПМОС ..	129

4.2.1 1,3,5-трис(пиридил)бензол и переходные металлы на поверхности Au(111)	130
4.2.2 Линейные азотсодержащие молекулы и переходные металлы	134
4.3 Влияние неоднородности поверхности	135
4.3.1 1,3,5-трис(пиридил)бензол и Cu на поверхности Ti_2CO_2	136
4.3.2 Теревталевая кислота и железо на неоднородной поверхности Cu(100)	154
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	163
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	166
ПРИЛОЖЕНИЕ	189

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- ДМЭ – дифракция медленных электронов (LEED)
- ДПДИ – 4,9-диаминопериленхинон-3,10-диимин
- МД – молекулярная динамика
- ОГП – обобщенное градиентное приближение плотности (GGA)
- ОГТ – орбитали гауссова типа (GTO)
- ОСТ – орбитали слэтеровского типа (STO)
- ПЛП – приближение локальной плотности (LDA)
- ПМОС – поверхностная металлоорганическая структура
- П-2₁ – 5,15-дипиридил-10,20-дифенил-порфирин
- П-2₂ – 5,10-дифенил-15,20-дипиридил-порфирин
- П-3 – 5,10,15-три(4-пиридил)20-фенилпорфирин
- П-4 – 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)-порфирин
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)
- СТМ – сканирующая туннельная микроскопия (STM)
- ТМК – тримезиновая кислота
- ТПБ – 1,3,5-трис(пиридил)бензола
- ТПП – 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирин
- ТФК – терефталевая кислота
- ТФП – теория функционала плотности (DFT)
- ТФП-Д – теория функционала плотности с дисперсионными поправками
- ХФ – метод Хартри-Фока
- СuТПП – Cu-5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирин
- СоТПП – Со-5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирин
- NEXAFS – околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения
- NiДППП – никель-5,15-дипентил-10,20-(4-ил-пиридин)порфирин
- ХАС – метод спектроскопии рентгеновского поглощения
- ХМCD – метод рентгеновского магнитного циклического дихроизма
- ХSW – метод стоячих рентгеновских волн
- РГ – решеточный (поверхностный) газ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется созданию новых функциональных материалов, таких как тонкие пленки и супрамолекулярные наноструктуры. В частности, самосборка, основанная на принципах координационной химии, открывает большие возможности для создания разнообразных наноструктур, формирующихся в результате специфических взаимодействий между ионами/атомами металлов и органическими молекулами–лигандами. По сравнению с другими нековалентными взаимодействиями координация металл–лиганд более прочная, но обратимая, обладает высокой степенью направленности и селективности. В связи с этим, координационные взаимодействия металл–лиганд активно используются для создания широкого спектра металлоорганических структур с разными металлическими центрами, находящимися в различных органических окружениях. К таким материалам относятся хорошо известные металлоорганические каркасные структуры (МОКС). МОКС зарекомендовали себя во многих областях науки и техники, таких как хранение или разделение газов, катализ, магнетизм, люминесценция, а также хранение и доставка лекарств [1–3].

В последнее время большой интерес представляют адсорбционные слои, представляющие собой двумерные металлоорганические структуры на твердых поверхностях (поверхностные металлоорганические структуры – ПМОС) [4–10]. Поверхность обеспечивает дополнительный контроль над образующимися структурами и свойствами, недоступными в трехмерном пространстве. Главным образом это связано с уменьшением поступательных/вращательных степеней свободы адсорбатов, предпочтительной плоской геометрией ароматических молекул при адсорбции, изменением координационного числа металла в результате взаимодействия с поверхностью. Получаемые в результате самосборки ПМОС могут быть практически полезными в самых разных областях науки и техники, таких как гетерогенный катализ, наноэлектроника, наномагнетизм, спинтроника, нелинейная оптика и т. д. [11–14]. Кроме того, металлоорганические

структуры схожи со структурой металлоферментов, поэтому их моделирование дает возможность изучать реакции, происходящие в живых системах [15, 16].

Ключевыми факторами, определяющими структуру металлоорганического адсорбционного слоя, являются химическая структура органических линкеров, координирующая способность атома металла, структура и состав поверхности. В принципе, этой информации достаточно для предсказания устойчивых структур конкретного металлоорганического слоя и оптимальных условий их образования. Последнее является критическим шагом на пути контролируемого синтеза поверхностных металлоорганических структур с заданными свойствами.

Поверхностные металлоорганические слои относятся к системам, состоящим из большого количества частиц. Для теоретического изучения таких систем традиционно применяются методы статистической механики. Решеточные модели являются естественным инструментом исследования ПМОС ввиду правильной геометрии и жесткости координационных связей молекула–металл.

Модель решеточного газа представляет из себя модель, в которой молекулы могут находиться только в узлах некоторой правильной решетки. Поскольку расстояния между узлами решетки фиксированы, функция зависимости энергии взаимодействий от расстояния принимает конечных набор значений. Такие модели просты и требуют небольшое количество вычислительных ресурсов для их исследования. В модели решеточного газа геометрия молекул представляется в упрощенном виде. Симметрия решетки может быть разная. Зачастую при выборе решетки определяющую роль играет симметрия молекулы [17, 18]. Наиболее простыми и часто используемыми являются решетки Браве, в частности, квадратная [19] и треугольная [20] решетки. Решетка с определенным набором возможных состояний узла и потенциалом взаимодействия между ними представляет собой модель системы. Термодинамические свойства модели определяются моделированием либо канонического, либо большого канонического ансамбля систем.

Ранее построенные и исследованные решеточные модели ПМОС [17, 21–24] имеют ряд критических ограничений: 1) учитывается только один тип

взаимодействий в системе; 2) рассматриваются только ближайшие взаимодействия; 3) моделирование проводится при постоянном количестве частиц в системе, то есть не учитывается обмен частицами с резервуаром; 4) параметры модели обычно подбираются под экспериментальные результаты или являются условными. В этой работе предлагается общий подход к исследованию ПМОС, снимающий вышеперечисленные ограничения.

Статистическое исследование решеточных моделей можно проводить различными методами [25]. Моделирование методом Монте-Карло в рамках решеточных моделей позволяет описать большие молекулярные системы с использованием небольшого числа настраиваемых параметров. К основным достоинствам этого метода можно отнести следующее: (1) быстрая сходимость к равновесию; (2) возможность моделирования сложных молекулярных систем; (3) достаточно простая алгоритмическая реализация практически любых представлений о физико-химических процессах в молекулярном слое; (4) возможность включения в модель данных экспериментов и/или квантово-химических расчетов; и (5) возможность визуализировать смоделированную молекулярную структуру.

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

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– 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 металлоорганических слоев установить влияние симметрии молекулы–линкера, среднего размера функциональной группы молекулы, типа координирующего металлического центра и параметров неоднородности поверхности на фазовое поведение ПМОС.

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.

Диссертационная работа состоит из четырех глав, введения, заключения и списка используемой литературы и приложения. В первой главе представлена основная информация о поверхностных металлоорганических структурах: их состав, участвующие в формировании структуры взаимодействия, физико-химические методы исследования, физические свойства ПМОС и области их применения. Во второй главе проводится краткий обзор используемых в диссертационном исследовании методов. В рамках третьей главы построена общая решеточная модель ПМОС, а также приведены основные методики определения параметров модели квантово-химическими методами. В четвертой главе разработаны решеточные модели реальных металлоорганических адсорбционных слоев, отличающихся химической структурой молекулы–линкера, типом металлического центра и поверхностью. Далее приведены результаты исследования этих моделей статистическими методами. Материалы этой главы опубликованы в *Journal of Physical Chemistry C* [26, 27], *Physical Chemistry Chemical Physics* [28], *Applied Surface Science* [29, 30] и *Molecular Systems Design & Engineering* [31]. В заключении сделаны общие выводы по проделанной работе и обозначено направление дальнейших исследований.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В этой главе представлен краткий обзор по поверхностным металлоорганическим структурам (ПМОС). Процесс самосборки ПМОС схематично изображен на рисунке 1.1. Функциональные органические молекулы и атомы металла образуют упорядоченные супрамолекулярные структуры на поверхности за счет различных взаимодействий между ними под воздействием внешних условий. В первую очередь рассмотрены молекулы–лиганды, атомы металла и поверхности, используемые для создания ПМОС. Так как процесс самосборки ПМОС происходит благодаря взаимодействиям, возникающим в адсорбционном слое, кратко рассмотрены основные их типы. Далее показаны возможности и ограничения применяемых методов для исследования структуры и других характеристик ПМОС. В конце главы приведены свойства ПМОС и их потенциальное применение.

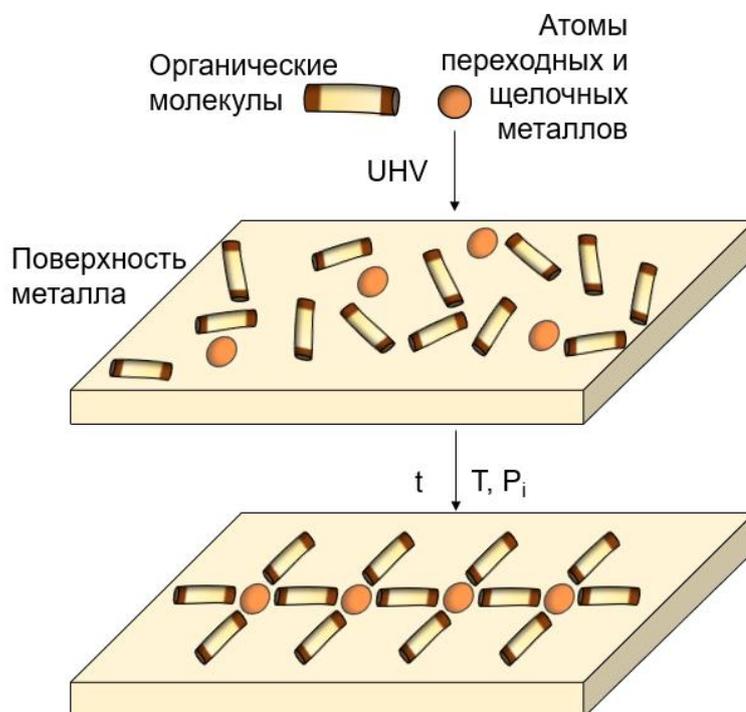


Рисунок 1.1 – Схематичное представление процесса самосборки ПМОС

1.1 Состав ПМОС

Металлы, используемые для создания ПМОС

Все ПМОС содержат в своем составе металлические центры, которые влияют на структуру, стабильность и функциональность ПМОС. Обычно в качестве металлического центра в ПМОС используются переходные металлы *d*-блока периодической таблицы. Особенно часто в составе ПМОС встречаются медь [32–35], железо [36–39] и кобальт [40, 41]. Также могут использоваться некоторые металлы из семейства лантаноидов Ln (*f*-элементы) [42–44] и щелочные металлы [45–47]. Среди *p*-элементов при создании ПМОС можно выделить свинец [48, 49].

Предпочтительное координационное число металла играет важную роль в самосборке ПМОС: оно влияет на наблюдаемое координационное число металлического центра в ПМОС. Например, было показано, что железо [50] и кобальт [51] склонны образовывать структуры с большим координационным числом металла, чем медь [52, 53]. Это приводит к самосборке плотных металлоорганических структур.

Молекулы, используемые для создания ПМОС

Структурой и физико-химическими свойствами ПМОС можно управлять путем тщательного подбора органических лигандов с нужными характеристиками, такими как размер, форма и функционализация.

Большинство молекул в составе ПМОС в качестве жесткого ядра содержат ароматические фрагменты. Это обеспечивает адсорбцию молекулы на поверхности в плоской конфигурации, что является важным условием образования ПМОС. Органические лиганды могут иметь различную форму, например, линейную [54–58], треугольную [16, 59–61], крестообразную [48, 62, 63] и др. Могут использоваться такие функциональные группы, как пиридинная [48, 60], карбоксильная [59, 64], нитрильная [54, 65] и др.

От строения лиганда зависит координационная геометрия, которая определяет пространственную ориентацию молекул вокруг металла. Например, в случае

двойной координации металл может координировать два лиганда под углом 180 градусов [48], либо координация может быть отлична от линейной [66]. Разную координационную геометрию можно наблюдать и в случае тройной [39, 60] и четверной координаций [43, 64].

Поверхности, используемые для создания ПМОС

Чтобы получить адсорбционный монослой поверхность субстрата должна быть атомарно плоской. Такому требованию соответствует поверхность монокристаллов. Поэтому наиболее часто самосборку ПМОС осуществляют на гранях металлических монокристаллов, в частности на Au(111) [48], Ag(111) [67], Cu(111) [68], Cu(100) [64], Cu(110) [69], Au(100) [70] и Ag(100) [71]. Выбранная грань определяет ориентацию ПМОС, а также образующиеся фазы.

Также для создания ПМОС могут использоваться другие поверхности, например, поверхность графена или оксид графена [72–74], сплавы металлов [75, 76], оксиды и карбиды металлов [30].

1.2 Взаимодействия в ПМОС

ПМОС являются результатом самосборки, движущими силами которой являются взаимодействия типа металл–лиганд, лиганд–лиганд и адсорбат–поверхность. Обычно это нековалентные взаимодействия, включающие в себя координационные, водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса и др. Структура металлорганического адсорбционного слоя является результатом баланса между этими взаимодействиями. Относительный вклад этих составляющих в потенциальную энергию адсорбционного слоя определяет его фазовое поведение. В таблице 1.1 представлены основные взаимодействия в ПМОС с указанием их типичных энергий и расстояний, на которых они возникают, а также важные особенности каждого взаимодействия [77].

Таблица 1.1 – Основные взаимодействия в ПМОС и их характеристики [77]

Тип взаимодействия	Энергия, эВ	Расстояние, Å	Характер
Координационное	≈0.5-2	≈1.5-2.5	избирательное, направленное
Водородное	≈0.05-0.7	≈1.5-3.5	избирательное, направленное
Ван-дер-ваальсово	≈0.02-0.1	<1 нм	неизбирательное
Электростатическое ионное	≈0.05-2.5	дальнодействующее	неизбирательное
Взаимодействие с поверхностью	≈0.5-10	≈1.5-3	направленное, избирательное к месту адсорбции

1.2.1 Межмолекулярные взаимодействия

Взаимодействие металл–лиганд

Координационное взаимодействие является наиболее важным при создании упорядоченных металлорганических структур на поверхности твердого тела [78]. Оно возникает, когда атом или ион металла, имеющий свободную орбиталь (акцептор электронной пары), образует связь с лигандом, который предоставляет связывающие электроны (донор электронной пары). Взаимодействие металл–лиганд слабее, чем ковалентная связь, но достаточно сильное для создания протяженных структур на поверхности. По сравнению с другими нековалентными взаимодействиями, взаимодействие металл–лиганд характеризуется высокой энергией связи, но при этом является обратимым, обладает высокой степенью направленности и селективности. За счет образования прочных координационных связей ПМОС термически более стабильны, чем другие супрамолекулярные структуры, образующиеся на поверхности твердого тела.

Стоит отметить, что не всегда связь металл–лиганд в металлоорганических структурах имеет координационную природу. Возможны разные механизмы связывания, приводящие к образованию металлоорганических комплексов на поверхности. В ряде случаев, при адсорбции на поверхность щелочных металлов и лигандов между ними возникает иной тип взаимодействия – электростатическое притяжение [71, 79, 80]. Например, авторы работы [71] исследовали адсорбцию молекул 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан с атомами Mn и Cs. Результаты показали, что координационные связи Mn–N являются направленными и жесткими, в то время как связи Cs–N являются ионными, ненаправленными и гибкими.

Другие межмолекулярные взаимодействия, участвующие в образовании ПМОС

Среди других межмолекулярных взаимодействий, играющих немаловажную роль в самосборке ПМОС, можно выделить водородные связи [48, 64, 76]. Водородную связь можно представить в общем виде $X-H \cdots Y$, где атом водорода расположен между электронно-донорными атомами X и Y. В зависимости от типа этих двух атомов, водородная связь может отличаться по силе.

Сила Ван-дер-Ваальса – сила межмолекулярного взаимодействия, имеющая три составляющие, в основе которых лежит взаимодействие диполей: сила Кизома (между двумя полярными молекулами), сила Дебая (между полярной и неполярной молекулами) и энергия Лондона или энергия дисперсионного взаимодействия (между двумя неполярными молекулами). Они имеют немного разную физическую природу, но потенциал всех этих взаимодействий зависит от расстояния между молекулами одинаково – как $1/r^6$. Дисперсионные взаимодействия являются ненаправленными, а их величина пропорциональна количеству атомов во взаимодействующих молекулах. Наличие этих взаимодействий в металлоорганических адсорбционных слоях способствует формированию более плотных структур [68, 81].

Часто процесс самосборки ПМОС носит иерархический характер. В этих случаях, дискретные структуры, образованные сильными координационными

связями, образуют протяженные сети путем связывания друг с другом с помощью слабых водородных связей или сил Ван-дер-Ваальса. Например, такая самосборка наблюдалась при адсорбции карбоксилатов и атомов Cs и Fe, когда водородная связь образовывалась между кислородом карбоксильной группы одной молекулы и водородом фенильного/бипиридинового ядра соседней молекулы [79]. Или в случае ПМОС на основе молекул 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана, когда протяженные металлоорганические структуры формировались за счет связи между цианогруппой одной молекулы и водородом хиноидной части другой молекулы [71]. Аналогичные структуры образуются в металлоорганическом адсорбционном слое молекул гуанина и железа [81]. Такие структуры стабилизируются Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями, а также водородными связями двух типов: между аминогруппой и имидазольным азотом соседних молекул, между водородом при атоме азота пиримидинового ядра одной молекулы и амидным атомом кислорода соседней.

Еще одним примером иерархической самосборки может служить ПМОС линейного типа, когда формируются ряды металл–молекула–металл, соединяющиеся между собой в непрерывные структуры посредством водородных связей между молекулами в соседних рядах. Такие структуры можно наблюдать, например, в адсорбционном слое пиридил-производных порфирина и атомов свинца на поверхности золота [48].

1.2.2 Взаимодействие с поверхностью

Несмотря на то, что координационные взаимодействия металл–лиганд достаточно жесткие, нельзя полностью игнорировать влияние поверхности на самосборку ПМОС. Баланс между взаимодействиями адсорбат–адсорбат и адсорбат–поверхность определяют структуру ПМОС. Можно выделить два крайних случая: 1) когда взаимодействие с поверхностью является сильным, симметрия подложки определяет структуру металлоорганического слоя; 2) в случае

сильных направленных взаимодействий между адсорбатами, относительно слабые взаимодействия с поверхностью не оказывают влияние на структуру адсорбционного слоя. Однако в реальности могут играть роль различные факторы.

На определенном расстоянии от адсорбата до поверхности возникает взаимодействие, характеризующееся гибридизацией граничных орбиталей и переносом зарядов. Сила взаимодействия адсорбент–адсорбат во многом зависит от занятости связывающих и разрыхляющих орбиталей последнего. Так, если электроны находятся в основном на связывающих орбиталях, то можно говорить о сильной хемосорбции. Рост числа электронов на разрыхляющих уровнях приводит к уменьшению энергии адсорбции. Этот процесс во многом зависит от положения d -орбиталей относительно уровня Ферми. Переходные металлы с меньшим номером d -подуровня реагируют с адсорбатами гораздо сильнее, чем благородные d -металлы. Например, в ряду $\text{Cu}(3d)\text{--Ag}(4d)\text{--Au}(5d)$ наблюдается снижение способности к хемосорбции с ростом числа электронов на разрыхляющих подуровнях [82–84].

Ниже кратко опишем основные способы влияния поверхности на самосборку ПМОС:

1) Силы Ван-дер-Ваальса или частичное перераспределение заряда между адсорбатом и поверхностью часто приводят к плоской геометрии ароматических молекул при адсорбции. Кроме того, взаимодействие адсорбата с поверхностью снижают трансляционные и вращательные степени свободы, предотвращая переворачивание молекулы как целого. Этот эффект наблюдается даже на относительно инертных поверхностях благородных металлов [85, 86].

2) Может наблюдаться перенос заряда, обусловленный разницей в электроотрицательности адсорбированного атома металла и подложки. Подобный перенос электронов изменяет конфигурацию внешнего электронного уровня металла, приводя к изменению степени окисления и, следовательно, координационного числа металла.

3) С точки зрения энергии адсорбции молекул и атомов металла, поверхность монокристаллической подложки в общем случае является энергетически

неоднородной. Если взаимодействие с поверхностью достаточно сильное, то поверхность определяет места адсорбции и ориентацию молекул по отношению к кристаллической решетке поверхности. В некоторых случаях эти взаимодействия настолько выражены, что металлическая поверхность может служить шаблоном для самосборки ПМОС [35].

4) В результате взаимодействия поверхности с адсорбатом подвижность молекул и атомов на разных поверхностях может отличаться на несколько порядков, что существенно влияет на кинетику самосборки.

5) Адсорбированные атомы металла могут сплавиться с подложкой или диффундировать в нее при высоких температурах. Этот эффект необходимо учитывать при задании поверхностной концентрации металла при самосборке ПМОС.

4) Взаимодействие между лигандами и атомами поверхности может быть достаточно сильное, чтобы препятствовать образованию металлоорганических структур [87].

5) Сильное взаимодействие с поверхностью может приводить к изменению химической структуры молекулы. Например, поверхность меди достаточно реакционноспособна, чтобы карбоксильные группы депротонировались при адсорбции молекулы терефталевой кислоты при комнатной температуре. Получающиеся в результате высокореакционные группы $[\text{COO}^-]$ связываются с адсорбированными атомами металла, формируя ПМОС [32, 44, 88–90]. Депротонирование карбоксильных групп молекул–линкеров также наблюдалось на каталитически активной поверхности Pd(111) [91].

1.3 Методы исследования ПМОС

Чаще всего, ПМОС получают методом молекулярно-лучевой эпитаксии и далее изучают их структуру комплексом экспериментальных и теоретических

методов. Кратко опишем основные методы, используемые для получения информации о ПМОС.

1.3.1 Экспериментальные методы исследования ПМОС

Работы по исследованию ПМОС с помощью экспериментальных методов являются наиболее распространенными. Основной экспериментальный метод – это сканирующая туннельная микроскопия [4]. Обычно, его дополняют спектральными методами, чтобы понять детальную химическую структуру слоя.

Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) (англ. scanning tunneling microscopy, STM) позволяет в реальном времени наблюдать структуру ПМОС на атомно-молекулярном уровне.

СТМ измеряет туннельный ток, пропорциональный локальной (в атоме, оказавшемся под зондом СТМ) плотности электронного облака. Этот ток создается электронами, способными туннелировать в зонд или из зонда при заданном напряжении между зондом и поверхностью образца. Поэтому на снимках СТМ мы видим картину распределения электронной плотности на поверхности исследуемого объекта. К сожалению, атомы переходных *3d*-металлов в составе ПМОС часто не видны на снимках СТМ. Это ограничение в исследовании ПМОС возникает из-за низкой заселенности электронных состояний при определенных энергиях. Например, в работе [69] была исследована самосборка металлоорганических структур, состоящих из молекул тримезиновой кислоты (ТМК), атомов меди и железа. На снимках СТМ (Рисунок 1.2) видны треугольные области, характерные для молекулы ТМК. В случае координации молекул ТМК атомами Fe, очертания этих атомов практически нераспознаваемы на снимках СТМ, сделанных даже при высоком разрешении. Присутствие атомов железа в адсорбционном слое было подтверждено моделированием методом теории функционала плотности. С другой стороны, атомы Cu в составе ПМОС

идентифицируются на снимках СТМ. Однако нельзя различить их количество в координирующем металлическом центре. Результаты квантово-химического моделирования показали, что в ПМОС на основе Cu молекулы ТМК связаны друг с другом парами атомов металла.

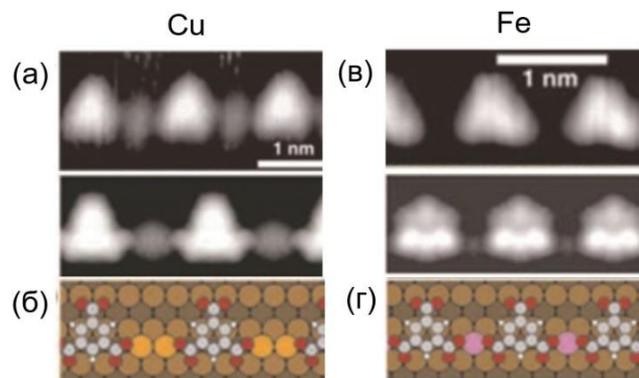


Рисунок 1.2 – Цепочки $\text{Cu}_2\text{-ТМК}$ и Fe-ТМК на поверхности $\text{Cu}(110)$:
(а), (в) снимки СТМ; (б), (г) структуры, полученные в результате моделирования
[69]

СТМ также позволяет наблюдать эволюцию адсорбционного слоя в пределах временного разрешения СТМ. Так, Lin и сотр. [90] с помощью последовательно сделанных изображений СТМ проследили, как образуется и рвется координационная связь в металлоорганических комплексах $\text{Cu}(\text{ТМК})_4$, а также оценили среднее время жизни таких элементов при различных температурах (Рисунок 1.3).

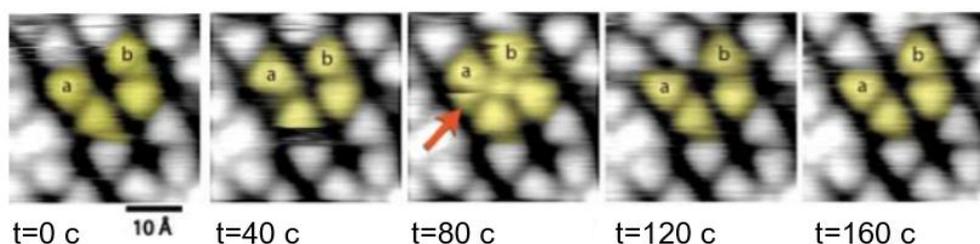


Рисунок 1.3 – Последовательность снимков СТМ, показывающая молекулярную подвижность во время образования и разрушения комплексов $[\text{Cu}(\text{ТМК})_4]^{n-}$ за 160-секундный период времени [90]

Дифракция медленных электронов

Дифракция медленных электронов (ДМЭ) (англ. low-energy electron diffraction, LEED) – метод исследования структуры поверхности твердых тел, основанный на анализе картин дифракции низкоэнергетических электронов, упруго рассеянных от исследуемой поверхности. Он позволяет выявлять периодическую структуру на поверхности, свойствами которой и обусловлено возникновение пространственной дифракционной картины. Этот метод достаточно часто используется для исследования ПМОС [32, 60, 92–94]. Например, Cortés и сотр. получили металлоорганические слои на основе молекул никель-5,15-дипентил-10,20-(4-ил-пиридин)порфирина (NiДППП) и кобальта и исследовали их структуру комбинацией экспериментальных методов, включая ДМЭ [95]. На рисунке 1.4 представлены снимки СТМ и ДМЭ полученной пористой ПМОС, в которой атом Со координирует три молекулы NiДППП. Shi и сотр. использовали ДМЭ для оценки термической стабильности ПМОС на основе молекул 1,3,5-трис(пиридил)бензола (ТПБ), атомов Fe и Cu на поверхности Au(111) [60]. Проанализировав дифракционные картины ПМОС, с сотовой и треугольной структурами, авторы установили, что ПМОС на основе атомов железа более стабильны при высоких температурах (Рисунок 1.5).

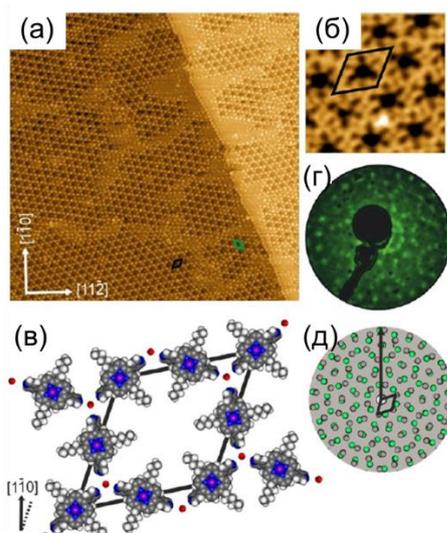


Рисунок 1.4 – ПМОС на основе молекул NiДППП и Со на Au(111):

(а), (б) снимки СТМ; (в) модель структуры; (г), (д) экспериментально полученная дифракционная картина и ее модель, соответственно [95]

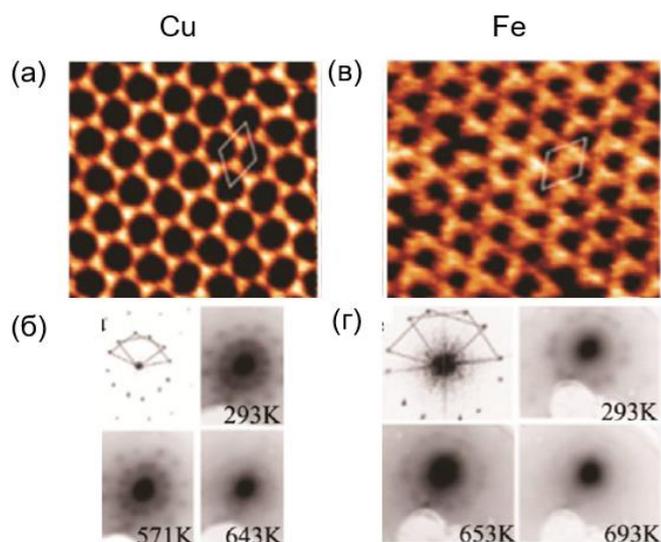


Рисунок 1.5 – ПМОС на основе Cu–ТПБ и Fe–ТПБ на Au(111):

(а), (в) – снимки СТМ; (б), (г) дифракционные картины при различных температурах, показывающие эволюцию структуры [60]

ДМЭ дает сведения о пространственном размещении атомов материала, но не позволяет судить об их химической природе. Необходимо также помнить, что электронный пучок не только рассеивается, создавая дифракционную картину, но и взаимодействует с адсорбированными молекулами и атомами металла, вызывая их изменение.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) (англ. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) позволяет количественно определить элементный состав, химическое и электронное состояние поверхностных атомов путем измерения энергии связи и интенсивности фотоэлектронов, возбуждаемых рентгеновскими лучами [52, 76, 92, 93, 96, 97].

Tait и сотр. исследовали образование металлоорганических сетей, состоящих из молекул ТФК и атомов Fe на поверхности Cu(100), с помощью РФЭС [93]. На рисунке 1.6 видно, что в отсутствие железа в адсорбционном слое на спектрах наблюдается один пик (531 эВ), характерный для несвязанных атомов кислорода депротонированной карбоксильной группы молекулы ТФК. При росте

соотношения ТФК/Fe наблюдается появление пика при 531.6 эВ, что говорит о координации атомов кислорода с железом. Отношение площадей пиков связанного и несвязанного кислорода изменяется прямопропорционально соотношению Fe/ТФК. Это является показателем того, что все адсорбированные на поверхности атомы железа образуют координационную связь с молекулами ТФК.

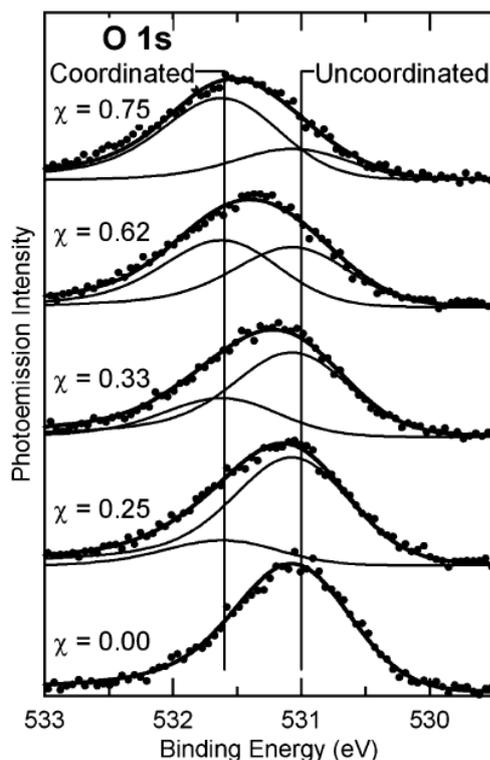


Рисунок 1.6 – Спектр РФЭС для кислорода при разном соотношении Fe/ТФК (χ) на Cu(100) [93]

РФЭС также является наиболее часто используемым экспериментальным методом для определения степени окисления металла на поверхности. Например, в работе [93] с помощью этого метода было определено, что в металлоорганической структуре на Cu(100), состоящей из элементов $\text{Fe}(\text{ТФК})_4$, железо находится в состоянии Fe^{2+} . А Skomski и сотр. [96] показали, что перенос заряда между молекулами дипиридилтетразина и адсорбированным атомом платины на Au(100) приводит к степени окисления платины +2.

Спектроскопия рентгеновского поглощения

Методы спектроскопии рентгеновского поглощения как правило основаны на применении синхротронного излучения.

Метод спектроскопии рентгеновского поглощения (англ. X-ray absorption spectroscopy, XAS) основан на анализе энергетической зависимости коэффициента поглощения рентгеновского излучения веществом. Когда энергии рентгеновского фотона становится достаточно для возбуждения электронов основного уровня, происходит резкий скачок коэффициента поглощения. Например, возбуждение электронов из K, L₁, L₂ и L₃ атомных оболочек соответствует образованию основных дырок на уровнях 1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2} соответственно (Рисунок 1.7). Будучи элементарно-избирательным, XAS позволяет определить локальную атомную и электронную структуру вокруг поглощающего атома.

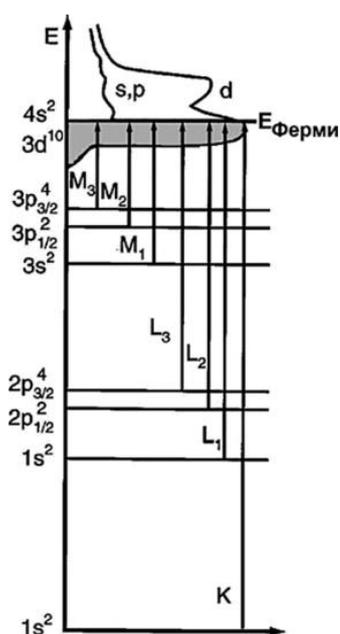


Рисунок 1.7 – Соотношение между краями рентгеновского поглощения и соответствующими возбуждениями внутреннего уровня

Метод рентгеновского магнитного циклического дихроизма (англ. X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) позволяет изучать магнитные свойства конкретных элементов, анализируя разницу между двумя спектрами рентгеновского поглощения, полученных для левой и правой круговой поляризации падающего излучения. На рисунке 1.8 представлены спектры XAS и

XMCD монослоя железа, а также железа в составе $\text{Fe}(\text{ТФК})_4$ на $\text{Cu}(100)$ [98]. На спектре для монослоя железа наблюдаются два пика при 709 и 721 эВ, характерные для некоординированных атомов железа. При вводе в систему молекул ТФК появляется плечо при 710 и 720 эВ, что говорит об образовании связи металл–лиганд с изменением электронного строения d -подуровня атома железа.

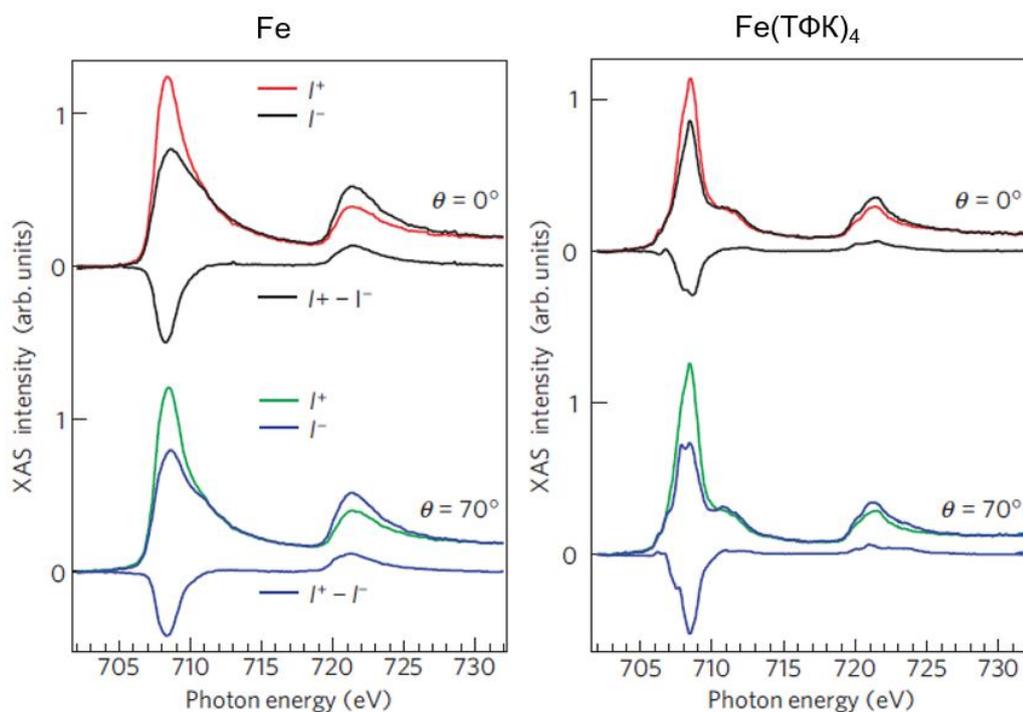


Рисунок 1.8 – XAS и XMCD спектры для $\text{Fe}/\text{Cu}(100)$ и $\text{Fe}(\text{ТФК})_4/\text{Cu}(100)$, измеренные вблизи $L_{2,3}$ -краев поглощения атомов Fe для правой (I^+) и левой (I^-) круговой поляризации падающего излучения [98]

Флуктуации коэффициента поглощения рентгеновского излучения в веществе в области, близкой к краю поглощения со стороны высоких энергий, называют ближней околопороговой тонкой структурой (англ. near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS). На рисунке 1.9 показаны два NEXAFS-спектра при различных углах падения линейно поляризованного рентгеновского луча по отношению к поверхности, полученные при исследовании ПМОС на основе атомов меди и молекул 4,9-диаминопериленхинон-3,10-диимина (ДПДИ) на $\text{Cu}(111)$ [97]. Контраст между двумя спектрами свидетельствует о том, что молекулы ориентированы параллельно плоскости поверхности.

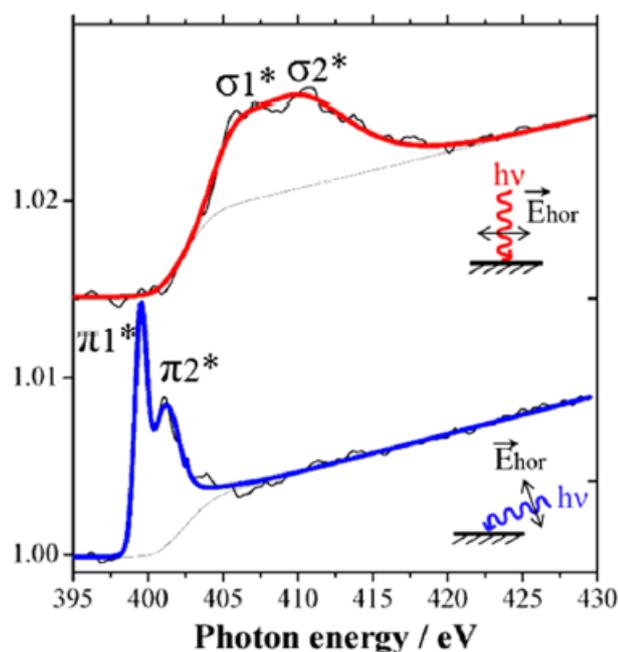


Рисунок 1.9 – Спектры NEXAFS ПМОС, состоящей из атомов меди и молекул ДПДИ [97]

Метод стоячих рентгеновских волн (англ. X-ray standing wave, XSW) позволяет измерять расстояния между адсорбатами и поверхностью. Например, в статье [99] результаты XSW показали, что молекулы ДПДИ в составе ПМОС обычно находятся на большей высоте от поверхности, чем нескоординированные свободно движущиеся молекулы. В органической фазе молекулы взаимодействуют с поверхностью Cu(111) в основном через свои амино- ($-\text{NH}_2$) и имино- ($=\text{NH}$) группы (высота 2.2 и 2.4 Å соответственно), а углеродный скелет расположен значительно дальше от поверхности (среднее значение 2.68 Å), что приводит к существенно изогнутой молекулярной структуре (Рисунок 1.10). Когда молекулы образуют связь с атомами Cu, происходит химическое превращение с образованием азогрупп, в которых оба атома азота молекулы находятся на одной высоте от подложки.

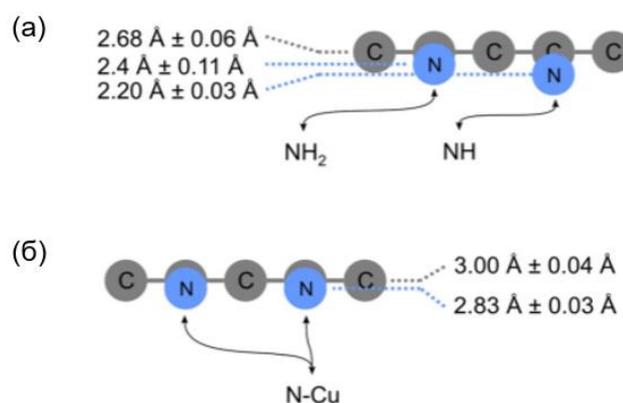


Рисунок 1.10 – Графическая иллюстрация результатов XSW, показывающая положение атомов углерода и азота молекулы ДПДИ: (а) в координированном состоянии; (б) в некоординированном состоянии [99]

Исследованию металлоорганических структур на металлических поверхностях посвящено множество экспериментальных работ. Их важным результатом является установление структуры образующихся фаз для ряда конкретных металлоорганических систем. Количество потенциальных структур, которые можно получить самосборкой ПМОС, огромно и в значительной степени зависит от индивидуальных свойств компонентов и способов их взаимодействия друг с другом. Поиск металлоорганических структур с желаемыми физико-химическими свойствами требует многочисленных опытов с необходимостью «тонкого» регулирования внешних условий и последующего мониторинга образующихся структур. Для таких целей экспериментальные методы зачастую могут быть достаточно дорогостоящими, трудоемкими, требуют больших временных затрат. Кроме того, необходимо понимать механизмы формирования ПМОС и протекающие в них физико-химические процессы. В частности, важнейшую роль в самосборке рассматриваемых систем играет баланс между взаимодействиями различного типа, а также термодинамические и кинетические параметры, приводящие к образованию той или иной структуры. Помочь в решении этих проблем могут методы компьютерного моделирования.

1.3.2 Теоретические методы исследования ПМОС

Наиболее часто используемыми вычислительными методами являются методы квантовой химии (теория функционала плотности), молекулярной динамики и статистические методы, в частности метод Монте-Карло. Рассмотрим их возможности для исследования ПМОС.

Метод молекулярной динамики (МД)

Метод МД основан на численном решении классических уравнений движения частиц. Каждая частица движется в поле других частиц, создаваемом некоторым потенциалом взаимодействия, как правило атомистическим. Несомненным преимуществом метода МД является возможность моделирования больших систем при заданной температуре с достаточно высокой скоростью расчета. Исследование ПМОС с помощью метода МД сопряжено с двумя сложностями. Во-первых, в процессе самосборки ПМОС на поверхности металлов часто имеет место химическая адсорбция и образуются химические связи между адсорбированным атомом металла и лигандом. Это не позволяет использовать метод молекулярной динамики в рамках классических (нереактивных) потенциалов взаимодействия. Во-вторых, метод МД, несмотря на многие свои преимущества, имеет один серьезный недостаток – с помощью него можно рассчитать эволюцию системы многих частиц на промежутке времени порядка нескольких микросекунд, а многие интересные явления, в частности процессы самосборки и фазовые переходы в металлорганических слоях, имеют больший временной масштаб. На сегодняшний день известны лишь работы по изучению динамики молекул–гостя в двумерных порах ПМОС [100, 101].

Квантово-химические методы

Квантово-химические методы исследования ПМОС используются для получения свойств основного состояния ПМОС, таких как геометрия адсорбционных комплексов [14, 52, 102], энергия и места адсорбции молекул и

атомов металла [14, 99, 102], энергия латеральных взаимодействий [28], зарядовые состояния адсорбатов [14, 52] и их электронная структура [14, 102–104]. Зачастую квантово-химические методы выступают в качестве дополнительных при экспериментальном исследовании ПМОС [32, 92, 97], поскольку позволяют более детально разобраться в химической структуре слоя.

Например, в работе [52] с помощью расчетов методами теории функционала электронной плотности (ТФП) авторы исследовали формирование металлорганических структур, состоящих из молекул 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирина (ТПП) и атомов Cu на поверхности Au(111). Геометрическая оптимизация в вакууме приводит к линейной координации меди и атомов азота пиридинных групп молекул (N–Cu–N). Было обнаружено, что реакция образования комплекса TPP–Cu–TPP протекает экзотермически (85-91 ккал/моль). Длина связи N–Cu в такой конфигурации составляет 1.81-1.82 Å в зависимости от метода расчета. Кроме того, был определен механизм взаимодействия атома Cu с порфириновым ядром с образованием комплекса CuTPP. Степень окисления атома Cu при координации двух молекул TPP на Au(111) составляет $+0.4|e|$ и $+0.7|e|$ согласно анализу заселенности по Малликену и анализу натуральных порядков связей, соответственно. Степень окисления Cu в составе комплекса CuTPP выше и составляет $+0.9|e|$ и $+1.1|e|$, соответственно. Это подтверждает экспериментальные результаты о том, что медь может иметь разные степени окисления при образовании металлорганических структур Cu–TPP/Au(111). Необходимо отметить, что заряды координированных ионов металлов, определенные методами квантовой химии, обычно ниже формальных зарядов ионов из-за ковалентных вкладов в координационную связь и частичной передачи электронов от лиганда к металлическому центру. Однако такие результаты позволяют качественно оценить переносы заряда в системе.

Методы квантовой химии имеют свои ограничения при исследовании процесса самосборки ПМОС. Это связано с большим размером системы, что приводит к нехватке вычислительных мощностей и проблемам со сходимостью

расчетов [105]. Обычно, в теоретических работах, использующих методы квантовой химии, выполняется геометрическая оптимизация относительно небольших ячеек уже известных металлоорганических структур [14, 30, 103].

Метод Монте-Карло

Метод Монте-Карло используется для исследования решеточных моделей ПМОС. Решеточные модели являются естественным инструментом исследования ПМОС ввиду правильной геометрии координационных связей и их жесткости. В решеточных моделях поверхность представляется в виде решетки, в узлах которой располагаются адсорбаты. Геометрия адсорбатов представляется в упрощенном виде. При определенных взаимных положениях и расстояниях между ними возникают взаимодействия. Моделирование методом Монте-Карло в рамках решеточных моделей позволяет относительно быстро (но достоверно) описать большие молекулярные ансамбли с использованием небольшого числа настраиваемых параметров. В частности, этот подход позволяет определить структуру стабильных фаз и условия их существования [26], проследить фазовые переходы [28], построить изотермы адсорбции [27], оценить относительную термическую стабильность фаз [106].

В зависимости от уровня детализации решеточной модели она позволяет либо выявить общие особенности фазового поведения целого класса металлоорганических слоев [21, 106], либо провести анализ движущих сил самосборки в конкретных металлоорганических слоях [27, 28], включая эффекты неоднородности поверхности [29]. В ряде работ этот подход применяется в комбинации с экспериментальными методами с целью верификации полученных результатов [23, 58]. Результаты моделирования методом Монте-Карло зачастую согласуются с имеющимися экспериментальными данными и могут служить основой для прогнозирования процессов самосборки ПМОС.

Например, в работе [107] провели комплексное исследование самосборки различных изомеров линейной молекулы с двумя функциональными группами. Разработанная модель основана на экспериментальных данных о смешанной

самосборке дикарбонитрильных линкеров и атомов переходных металлов, осажденных на металлических поверхностях. В случае, когда CN-группа молекулы-линкера располагается в пара-положении фенильного кольца, наблюдается образование сотовых фаз (Рисунок 1.11). Это согласуется с имеющимися экспериментальными данными [41].

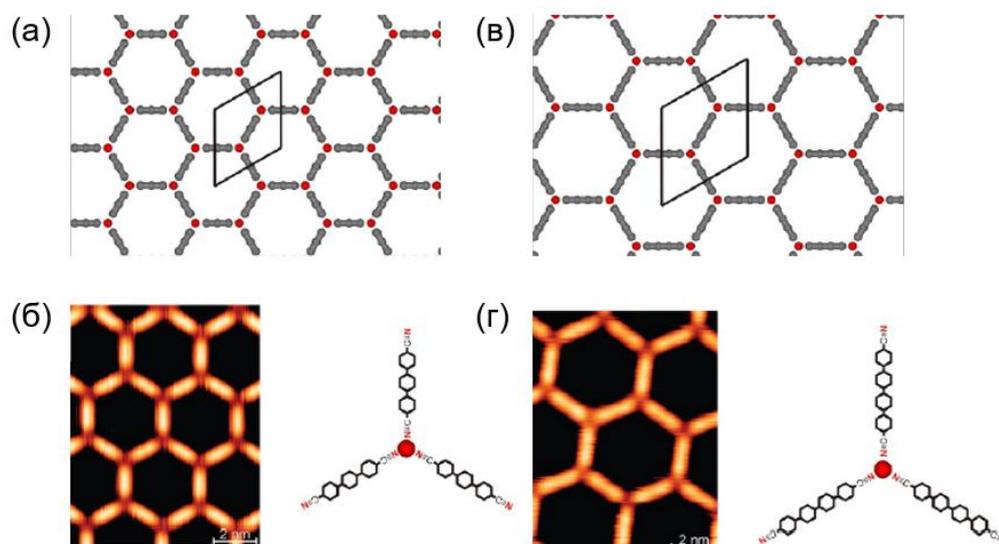


Рисунок 1.11 – Структуры сотовых фаз:

(а), (в) полученные в результате моделирования методом Монте-Карло [107]; (б), (г) снимки СТМ вместе с моделями элементов структуры [41]

В имеющихся на сегодняшний день работах по исследованию ПМОС методом Монте-Карло в основном используется моделирование канонического ансамбля систем, не учитывающем обмен частицами между системой и окружающей средой. Плотность структуры в таком случае задается изначально, что не позволяет проследить, как происходит переход из одной фазы в другую при изменении внешнего давления (в случае адсорбции из газовой фазы) или концентрации (в случае адсорбции из раствора). Учет влияния внешних условий требует моделирования в рамках большого канонического ансамбля. Параметры модели, в частности энергии взаимодействий, обычно подбираются под экспериментальные результаты или являются условными. Переход от общих моделей к конкретным системам требует параметризации модели

экспериментальными методами или методами квантовой химии/молекулярной динамики.

Цель диссертационной работы – прогнозное моделирование фазового поведения поверхностных металлоорганических слоев с использованием квантово-химических и статистических методов. Предлагаемый подход предполагает построение детальных решеточных моделей конкретных ПМОС, их параметризацию с помощью известных экспериментальных данных или выполнения квантово-химических вычислений. Исследование модели методом Монте-Карло проводится в рамках большого канонического ансамбля, учитывающего обмен веществом между моделируемой системой и окружающей средой. Таким образом, необходимо решить следующие задачи:

– 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 металлоорганических слоев установить влияние симметрии молекулы–линкера, среднего размера функциональной группы молекулы, типа координирующего металлического центра и параметров неоднородности поверхности на фазовое поведение ПМОС.

1.4 Свойства и функции ПМОС, применение

На рисунке 1.12 проиллюстрированы свойства и функции ПМОС, которые связаны с составляющими ПМОС молекулой–линкером, атомом металла и образующимися двумерными порами. Кратко рассмотрим некоторые из них.

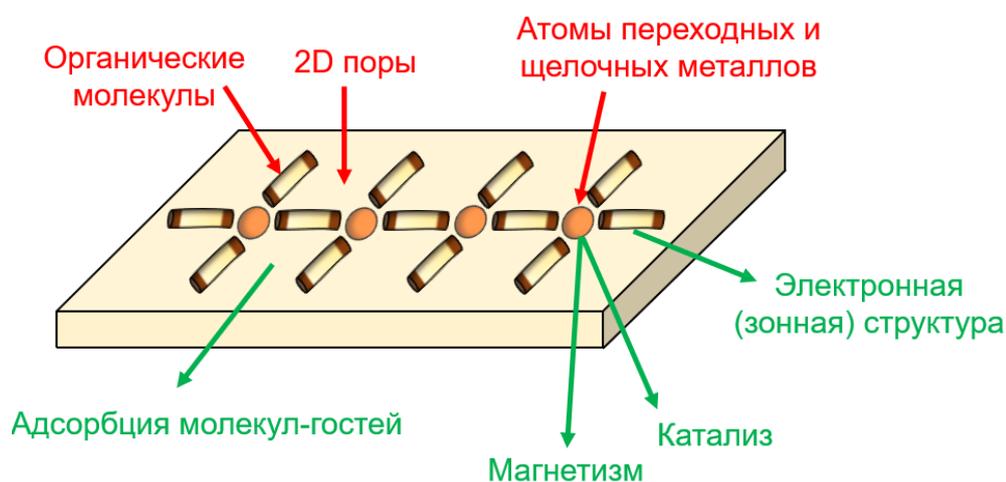


Рисунок 1.12 – Схематичное представление свойств и функций ПМОС

Магнитные свойства

Когда спины соседних металлических центров магнитно-связаны через молекулярные линкеры, ПМОС могут обладать ферромагнитными и антиферромагнитными свойствами [14, 50, 102, 103, 108].

Например, Seitsonen и сотр. в рамках расчетов методами ТФП исследовали электронную структуру металлических центров в составе сетчатой структуры Fe–терефталат с помощью расчета плотности состояний, спроецированной на d -орбитали атома Fe (PDOS) (Рисунок 1.13) [102]. Подынтегральная площадь под спиновыми состояниями $+1/2$ больше, чем площадь по кривой спиновых состояний $-1/2$. Кроме того, электронов со спином $-1/2$ на $3d$ -подуровне гораздо меньше, чем со спином $+1/2$. За счет этого возникает значительная спиновая поляризация и сильно намагниченные металлические центры несут магнитный момент в 3.4 магнетона Бора. Результаты расчетов ТФП показывают наличие магнитной связи

между атомами железа такой, что ферромагнитные и антиферромагнитные состояния близки по энергии.

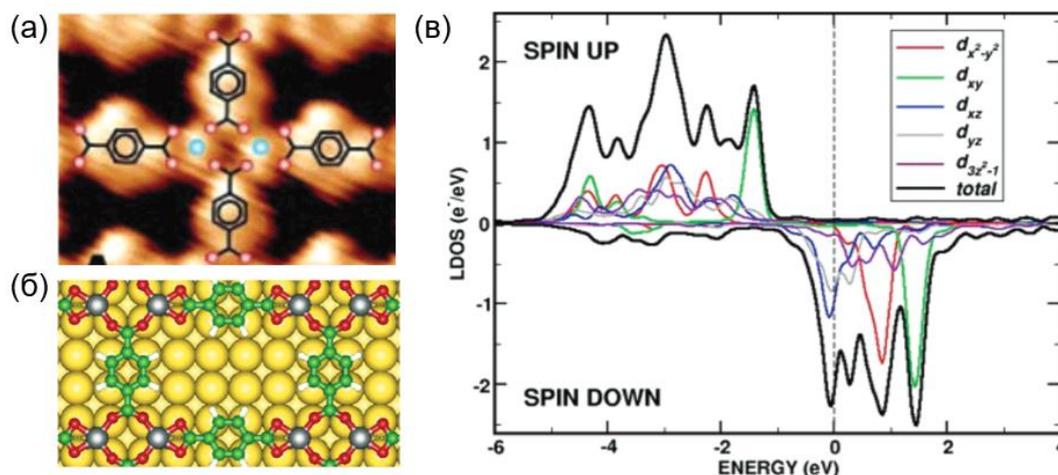


Рисунок 1.13 – ПМОС на основе молекул ТФК и атомов Fe на Cu(100):

(а) снимок СТМ сетчатой ПМОС на основе молекул ТФК и атомов Fe; (б) структура, полученная в результате оптимизации ТФП; (в) плотность состояний, спроецированная на d -орбитали атома Fe (PDOS) [102]

Другой подход к изучению магнетизма ПМОС заключается в использовании туннельной спектроскопии для исследования эффекта Кондо. Традиционный эффект Кондо связан с обменным взаимодействием электронов проводимости металла со спинами магнитной примеси. Магнитными примесями в случае ПМОС выступают адсорбированные атомы металла. При низких температурах обменное взаимодействие электронов проводимости со спином примесного иона велико и приводит к компенсации магнитного момента иона – вокруг него образуется «облако» экранирующих электронов. Из-за взаимодействия с магнитной примесью плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми претерпевает изменения. Напомним, что уровень Ферми отделяет заполненные электронные состояния от незаполненных при нулевой температуре. Особенности в плотности состояний проводящих электронов могут быть обнаружены с помощью туннельной спектроскопии, то есть при регистрации вольтамперных характеристик туннельных переходов, содержащих соответствующий материал. Дело в том, что

процессы туннелирования непосредственно связаны с плотностью электронных состояний. Например, Lin и соотр. исследовали ПМОС, состоящие из одиночных и пар вертикально расположенных относительно друг друга атомов Fe, координирующих четыре молекулы пиридил-производных порфирина на поверхности Au(111) (Рисунок 1.14) [50]. Выявлено четыре типа связывания металл–молекула. Вольтамперные характеристики этих конфигураций указывают на магнитную природу металлических центров. Zhang и соотр., исследовав металлоорганические структуры Co–ТПП на поверхностях Cu(111) и Au(111), сделали вывод, что конкуренция между межмолекулярными взаимодействиями и взаимодействиями молекула–субстрат является хорошим инструментом для тонкого регулирования эффекта Кондо в супрамолекулярных системах [108].

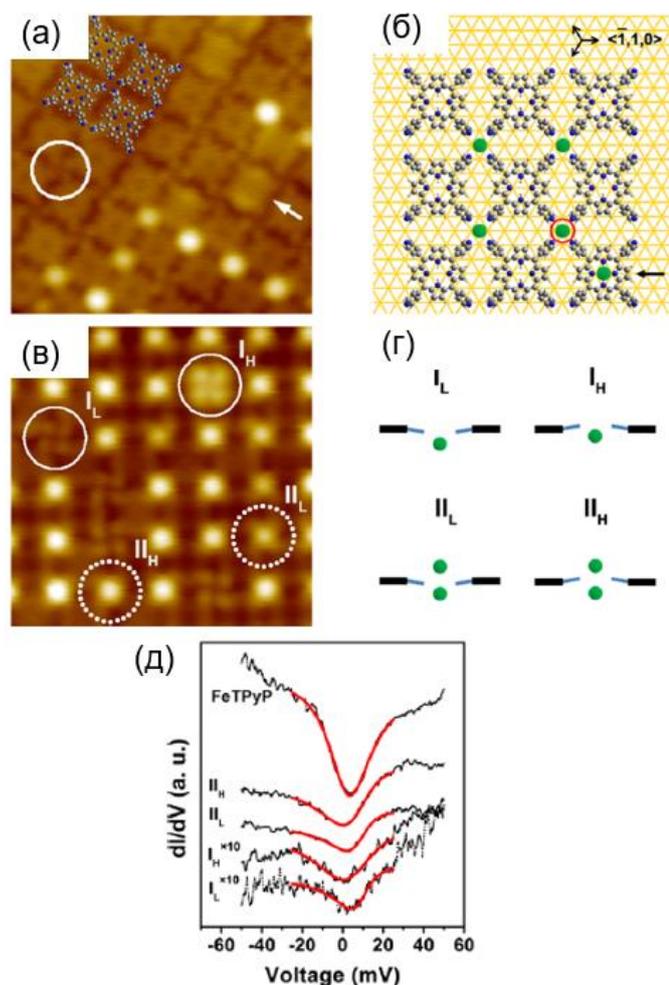


Рисунок 1.14 – ПМОС на основе пиридил-производных порфирина и атомов Fe на Au(111): (а), (в) – снимки СТМ структуры с указанием типов связывания; (б), (г) – соответствующие модели; (д) – спектр dI/dV для различных типов связывания [50]

Каталитические свойства

Металлические центры в ПМОС являются ненасыщенными с точки зрения количества координационных связей. Поскольку координационно-ненасыщенные металлические центры играют ключевую роль в катализе многих органических и неорганических реакций, ПМОС могут применяться в качестве катализаторов [11, 16, 109]. Существующие сходства между ПМОС и каталитически активными центрами металлоферментов, которые катализируют важные биологические процессы, такие как восстановление кислорода, фотосинтез и дыхание, позволяют рассматривать ПМОС как биомиметические модельные системы для изучения процессов ферментативного катализа [15, 110]. Например, Grumelli и соотр. обнаружили, что электрокаталитическая активность ПМОС на основе железа, молекул тримезиновой кислоты и 5,50-бис(4-пиридил)(2,20-бипиридина) в реакции восстановления кислорода выше, чем у электрода из чистого золота [16]. Jia и соотр. показали, что модификация MnO_x карбоновыми кислотами позволяет регулировать селективность реакции аммоксидирования гидроксиальдегида [11].

Селективная адсорбция

Размер, форма и электронные свойства наноразмерных 2D пор в ПМОС обеспечивают селективность связывания для определенных молекул-гостей [108, 111] или атомов [12, 112].

Zhang и соотр. продемонстрировали, что адсорбция комплекса $CoTPP$, обладающего магнитными свойствами, в поры ПМОС оказывает сильное влияние на возникновение эффекта Кондо [108]. Было показано, что эффект Кондо наблюдается на поверхности $Cu(111)$, но не на $Au(111)$. Это связано с тем, что молекулы в порах находятся на разном расстоянии от поверхности, что приводит либо к затуханию, либо усилению взаимодействия $3d_z^2$ -орбитали кобальта с электронами субстрата.

В статье [112] был представлен подход к созданию стабильных нанокластеров висмута на поверхности $Au(111)$ внутри пор ПМОС. Нанокластеры

висмута образуют двумерную сверхрешетку на поверхности. Показано, что размер нанокластера и периодичность решетки можно регулировать путем изменения структуры металлоорганического слоя.

Электронная структура

В ПМОС металлические центры связываются с лигандами посредством донорно-акцепторного взаимодействия. Поэтому может изменяться энергия молекулярных орбиталей (путем электронного или дырочного допирования). Когда это взаимодействие сильное и наблюдается значительное сопряжение в молекуле, молекулярные орбитали могут формировать 2D зонные структуры с новыми характеристиками, зависящими от геометрии ПМОС.

Зонную структуру слоя можно регулировать путем изменения геометрии металлоорганической структуры, а также ее состава [13, 113, 114]. Например, в работе [46] показано, что ПМОС с гексагональными порами, содержащими атомы тяжелых металлов (Bi или Pb) могут обладать топологически нетривиальными значениями ширины запрещенной зоны в окрестности уровня Ферми за счет сильных спин-орбитальных взаимодействий. Эти ПМОС представляют семейство 2D органических топологических изоляторов. Нетривиальность топологических изоляторов проявляется в том, что их поверхность приобретает металлические свойства. Особенность зонной структуры топологических изоляторов является причиной того, что носители в таких поляризованных по спину состояниях практически не рассеиваются на дефектах поверхности. Такая нечувствительность поверхностной проводимости в топологических изоляторах к возмущениям представляет большой интерес для создания эффективных спинтронных устройств с малыми потерями энергии.

Среди других экзотичных квантовых эффектов, предсказанных теоретически для различных ПМОС, можно отметить изоляторы Черна [115], квантовый спиновый эффект Холла [116], полуметалличность [117], квантово-аномальные изоляторы Холла [118] и др.

Получение ковалентных структур

ПМОС являются предшественниками ковалентных наноструктур, образующихся в результате реакций сочетания молекулярных прекурсоров, например реакции Ульмана, на поверхности металлов в условиях сверхвысокого вакуума [9, 119–121]. На завершающей стадии реакции при нагревании координационные связи в ПМОС превращаются в ковалентные, образуя термодинамически стабильную, бездефектную структуру. Морфология ПМОС при этом может «передаваться» конечному полимеру. Таким образом, возможно управлять реакциями полимеризации на поверхности. Например, Ammon и соотр. удалось получить пористые углеродные сетки на поверхности Ag(111) и Ag(100) через стадию образования промежуточных металлорганических структур из молекул 1,3,5-трис(3-бромфенил)бензола и атомов серебра [9]. Разная атомарная структура граней поверхности серебра приводит к разным металлорганическим структурам. Однако в этой реакции это оказывает минимальное влияние на итоговую ковалентную наноструктуру. Регулирование структуры полимера возможно за счет изменения температуры отжига.

2. МЕТОДЫ

В этой работе исследование фазового поведения каждого конкретного ПМОС осуществляется в несколько этапов: 1) на основании имеющихся экспериментальных данных создается решеточная модель металлорганического адсорбционного слоя; 2) с помощью квантово-химических методов определяются параметры модели (энергии адсорбции, энергии межмолекулярных и координационных взаимодействий); 3) параметризованная модель исследуется методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля. При построении фазовых диаграмм основного состояния адсорбционного слоя используется принцип минимума большого термодинамического потенциала. Далее кратко опишем указанные методы и подходы.

2.1 Модель решеточного газа

Под адсорбцией понимают поглощение вещества поверхностным слоем твердого тела (адсорбента) или жидкости. Атомно-молекулярная структура, состоящая из адсорбированной молекулы или атома и части адсорбента, с которой молекула или атом непосредственно связаны, называют адсорбционным комплексом. Участки поверхности, на которых могут образовываться адсорбционные комплексы, называются адсорбционными центрами. Во многих случаях, в частности при физической адсорбции, изменениями геометрии поверхности, вызванными влиянием адсорбционного слоя, можно пренебречь. Тогда можно предположить, что адсорбционные центры образуют некоторую решетку. На рисунке 2.1 показан пример изображения кристаллической решетки поверхности Cu(111). Симметрия решетки может быть разная и определяется структурой поверхности адсорбента или симметрией адсорбирующихся молекул. В моделях ПМОС определяющую роль часто играет симметрия молекулы [17, 18]. Обычно используется одна из решеток Браве, например квадратная [19, 26, 28] или треугольная [17, 20, 30] решетки.

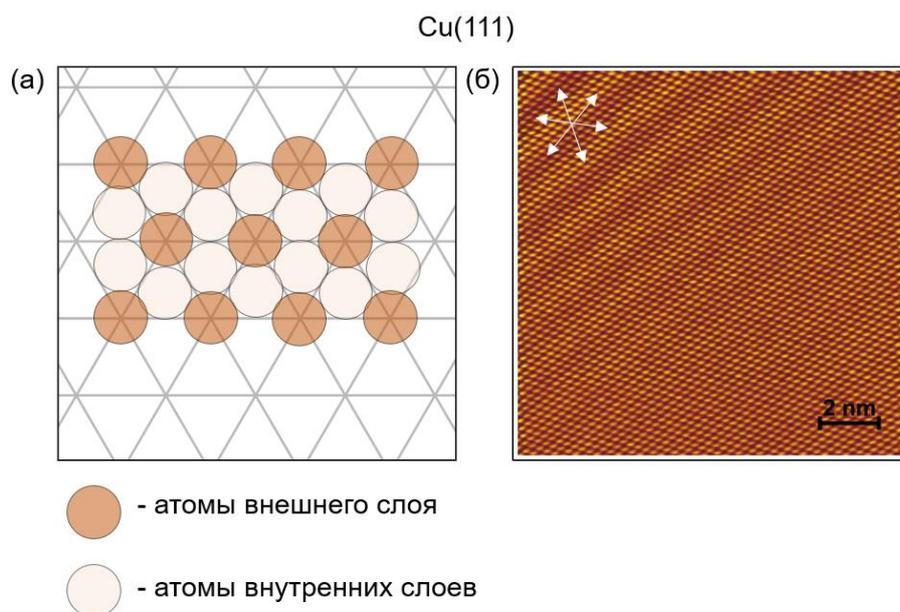


Рисунок 2.1 – (а) Модель грани (111) поверхности гранецентрированного металлического монокристалла на примере Cu(111) с наложенной на нее треугольной сеткой; (б) снимок СТМ поверхности [122]

Различные адсорбционные комплексы можно рассматривать как состояния соответствующих узлов решетки. Заданная решетка с указанным набором возможных состояний узла представляет собой решеточную модель адсорбционной системы. Подход, основанный на модели решеточного газа, позволяет дискретно изменять взаимное положение и ориентацию адсорбатов, таким образом ограничивая число их степеней свободы при сохранении наиболее важных.

Параметрами решеточной модели являются энергии адсорбции компонентов и энергии взаимодействия между адсорбатами (латеральные взаимодействия), которые могут зависеть от их взаимной ориентации.

Термодинамический гамильтониан простейшей решеточной модели одноцентровой адсорбции для открытой термодинамической системы с одним типом частиц на регулярной однородной решетке (Рисунок 2.2) имеет вид:

$$H = \omega \sum_{\langle n,n \rangle} n_i n_j - \mu \sum_i n_i \quad (2.1)$$

где ω – энергия латерального взаимодействия между ближайшими соседними молекулами; μ – химический потенциал; n_i – состояние узла решетки, равное единице, если место занято адсорбатом, и нулю, если оно свободно.

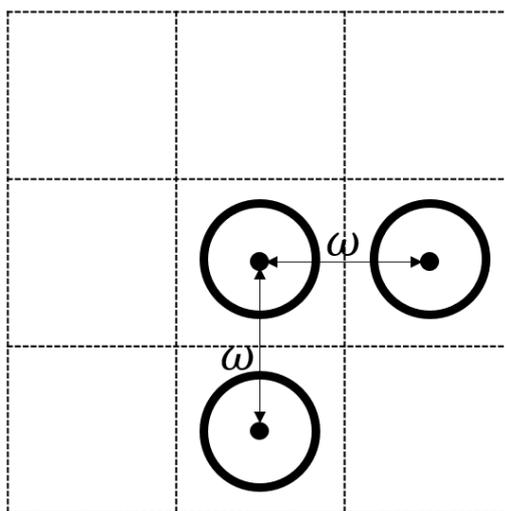


Рисунок 2.2 – Простейшая решеточная модель

Более реалистичные модели или модели более сложных адсорбционных систем требуют учета и других факторов: 1) несколько типов адсорбатов [17]; 2)

молекула ввиду, своего размера, может занимать несколько центров решетки [123]; межмолекулярные взаимодействия могут быть дальние и многочастичные [124]. Пример решеточной модели для двухкомпонентного адсорбционного слоя терефталевой кислоты и атомов железа на Cu(100) показан на рисунке 2.3.

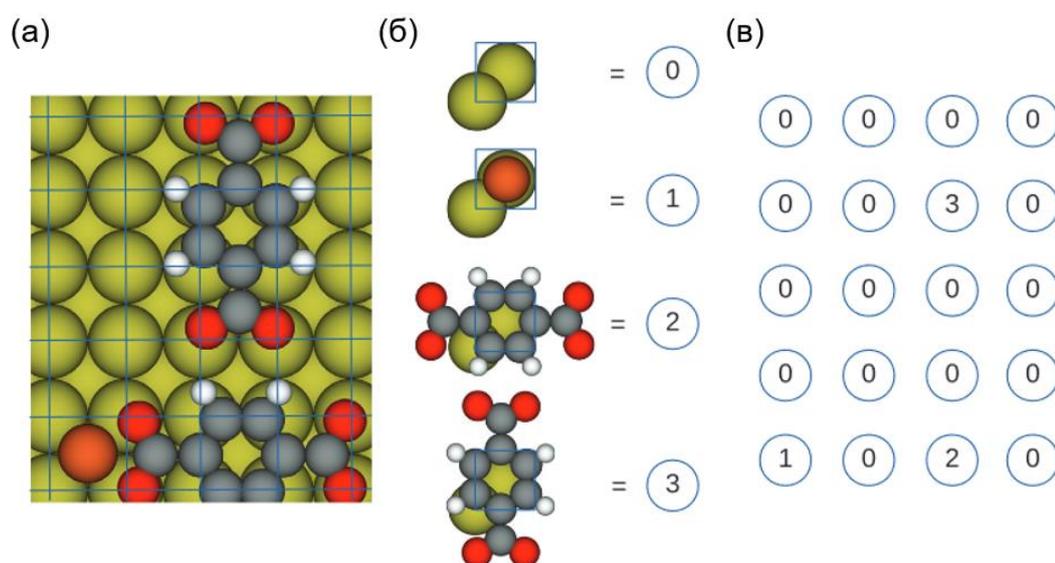


Рисунок 2.3 – Адсорбционный слой ТФК–Fe/Cu(100):

(а) локальная структура адсорбционного слоя с наложением квадратной решетки на поверхность Cu(100); (б) возможные адсорбционные комплексы (состояния узлов решетки); (в) соответствующая решеточная модель в упрощенном виде [125]

Обычно при исследовании решеточных моделей вводят периодические граничные условия. Это значит, что система окружена собственными репликами, в которых количество адсорбированных частиц и их положение на решетке идентичны исходной системе (Рисунок 2.4). Благодаря использованию периодических граничных условий количество молекул в системе остается постоянным и устраняются эффекты, связанные с конечными размерами моделируемых систем [126].

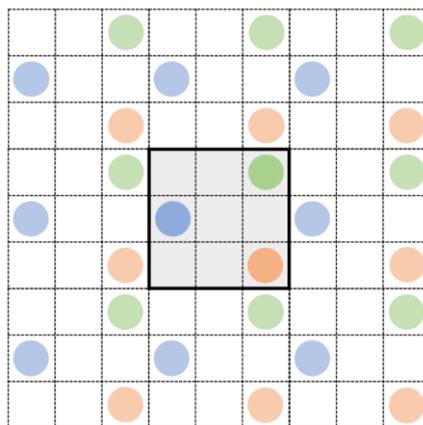


Рисунок 2.4 – Схематичное изображение периодических граничных условий в двумерном пространстве

Несмотря на свою относительную простоту, решеточные модели показали свою применимость в исследовании фазового поведения адсорбционных систем разной сложности [29, 30, 106, 127].

2.2 Метод Монте-Карло

Метод Монте-Карло представляет собой метод статистического моделирования, который можно использовать для вычисления равновесных свойств классических многочастичных систем [126, 128]. В этом контексте слово «классический» означает, что основное движение составляющих систему частиц подчиняется законам классической механики.

В равновесной статистической механике (статистической физике) рассматривается поведение системы, состоящей из большого числа частиц, находящихся в равновесии с окружающей средой. Энергия системы не постоянна, потому что она может обмениваться энергией и/или веществом с окружающей средой, а значит, и состояние системы может изменяться. В статистической механике утверждается, что у системы есть определенная вероятность находиться в том или ином состоянии. Вероятность пребывания в состоянии n с энергией E_n определяется распределением Больцмана:

$$P(n) = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T} \quad (2.2)$$

где $e^{-E_n/k_B T}$ – фактор Больцмана, T – абсолютная температура, k_B – константа Больцмана. Нормирующий коэффициент Z называется статистической суммой и определяется выражением:

$$Z = \sum_{\ell} e^{-E_{\ell}/k_B T} \quad (2.3)$$

В выражении (2.2.2) сумма пробегает по всем возможным состояниям системы. Распределение Больцмана показывает, что состояния с более низкой энергией всегда будут иметь более высокую вероятность существования. Статистическая сумма связана со свободной энергией Гельмгольца $F = -k_B T \ln Z$.

Интересующие свойства системы рассчитываются как средние по состояниям со статистическим весом (или термодинамической вероятностью). Среднее значение наблюдаемого параметра A системы определяется выражением:

$$\langle A \rangle = \sum_n P(n) A_n = \frac{\sum_n A_n e^{-E_n/k_B T}}{\sum_{\ell} e^{-E_{\ell}/k_B T}} \quad (2.4)$$

где $P(n)$ – вероятность реализации состояния n , A_n – значение параметра A в состоянии n . Например, средняя энергия определяется выражением:

$$U = \frac{\sum_n E_n e^{-E_n/k_B T}}{\sum_{\ell} e^{-E_{\ell}/k_B T}} \quad (2.5)$$

которое можно записать как:

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) \quad (2.6)$$

где

$$\beta = 1/k_B T \quad (2.7)$$

Рассмотрим алгоритм расчета среднего значения $\langle A \rangle$. Термодинамическая система из N взаимодействующих частиц обладает слишком большим количеством состояний, чтобы учесть их все. Поэтому нужно сделать своего рода «случайную» выборку. Процедура заключается в генерировании состояний с вероятностью, пропорциональной распределению Больцмана. Предположим, что это было сделано (будет рассмотрено позже). Тогда:

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{M} \sum_{\ell=1}^M A_{\ell} \quad (2.8)$$

где M – число сгенерированных состояний. Здесь фактор Больцмана присутствует неявно. Можно заметить, уравнение (2.8) похоже на усреднение по времени в реальных экспериментах.

Сама процедура генерирования состояний с вероятностью Больцмана итеративная. Начиная с начального состояния « ℓ_0 », генерируются состояния ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3 и т.д. так, что в конце концов, после некоторого периода релаксации системы, генерируются состояния, соответствующие распределению Больцмана при заданной температуре. Эту последовательность удобно рассматривать как набор состояний системы в последовательные «моменты времени» t .

Предположим, что система находится в состоянии ℓ с энергией E_ℓ в момент времени t . Каким будет состояние в момент времени $t + 1$? Процедура заключается в случайном выборе пробного состояния m с энергией E_m , отличной от ℓ . Затем состояние в момент времени $t + 1$ принимается равным m с определенной вероятностью $\omega_{\ell \rightarrow m}$, в противном случае система остается в старом состоянии ℓ . Моделирование начинается с некоторого начального состояния ℓ_0 :

$$P_\ell(0) = \delta_{\ell, \ell_0} \quad (2.9)$$

где δ – дельта-функция. На больших временах $P_\ell(t)$ должно удовлетворять равновесному больцмановскому распределению P_l^{eq} :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_\ell(t) = P_l^{eq} \quad (2.10)$$

Рассмотрим, как в ходе моделирования происходит изменение распределения вероятностей от $P_\ell(0)$ до P_l^{eq} . Если $P_\ell(t)$ – вероятность того, что система находится в состоянии ℓ в момент времени t , то

$$P_\ell(t + 1) - P_\ell(t) = \sum_{m \neq \ell} [P_m(t) \omega_{m \rightarrow \ell} - P_\ell(t) \omega_{\ell \rightarrow m}] \quad (2.11)$$

Первый член в правой части описывает переход в момент времени $t + 1$ в состояние ℓ из состояния m , что увеличивает P_ℓ , а второй описывает переходы из ℓ в m . Вероятности в момент времени $t + 1$ зависят только от вероятностей в момент времени t , и не зависят от вероятностей в более ранние моменты времени. Это называется процессом Маркова, а последовательность генерируемых таким образом конфигураций – «цепью Маркова».

Необходимое условие выполнения (2.10) заключается в том, что если распределение является равновесным в момент времени t , то оно остается равновесным распределением в момент времени $t + 1$:

$$\sum_{m \neq \ell} [P_m^{eq}(t)\omega_{m \rightarrow \ell} - P_\ell^{eq}\omega_{\ell \rightarrow m}] = 0 \quad (2.12)$$

Обычно на марковский процесс накладывается более жесткое ограничение, требующее, чтобы каждое слагаемое в сумме обращалось в нуль отдельно. Это называется условием детального баланса:

$$\frac{\omega_{\ell \rightarrow m}}{\omega_{m \rightarrow \ell}} = \frac{P_m^{eq}}{P_\ell^{eq}} = \exp(-\beta(E_m - E_\ell)) \quad (2.13)$$

Если условие детального баланса выполнено, то, как только система достигнет равновесия, она останется в нем.

Однако условие детального баланса не определяет ω однозначно, известно только его значение относительно обратного перехода. Чтобы обеспечить выполнение условия $\omega \leq 1$ и удовлетворить условие детального баланса, наиболее часто для определения вероятности перехода в новое состояние используют алгоритм Метрополиса:

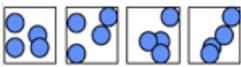
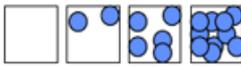
$$\omega_{\ell \rightarrow m} = \begin{cases} \exp(-\beta(E_m - E_\ell)), & \text{если } E_m - E_\ell > 0 \\ 1, & \text{если } E_m - E_\ell \leq 0 \end{cases} \quad (2.14)$$

Легко заметить, что условие (2.13) выполняется, так как, если $E_m > E_\ell$, $\omega_{\ell \rightarrow m} = \exp(-\beta(E_m - E_\ell))$ и $\omega_{m \rightarrow \ell} = 1$, а если $E_m < E_\ell$, то $\omega_{\ell \rightarrow m} = 1$ и $\omega_{m \rightarrow \ell} = \exp(-\beta(E_\ell - E_m))$. В алгоритме Метрополиса состояние всегда принимается, если энергия системы уменьшилась в результате перехода, и принимается с вероятностью меньше единицы, если энергия увеличилась. Другими словами, вероятность нахождения системы в состояниях с более низкой энергией выше, как того требует распределение Больцмана.

В качестве единицы времени динамического процесса выбирается шаг Монте-Карло, который представляет собой попытку изменить состояние системы, например согласно алгоритму Метрополиса. Чем больше моделируемая система, тем больше шагов Монте-Карло необходимо для достижения равновесного состояния.

Одним из больших преимуществ моделирования методом Монте-Карло является то, что он позволяет моделировать разные статистические ансамбли. Наиболее часто изучаемые представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Статистические ансамбли и их характеристики

	Канонический (NVT)	Большой канонический (μVT)	Изотермо- изобарический (NPT)
Задаваемые свойства	число частиц N объем V температура T	химический потенциал μ объем V температура T	число частиц N давление p температура T
Изменяющиеся свойства	внутренняя энергия U	число частиц N внутренняя энергия U	объем V внутренняя энергия U
Тип системы	Закрытая	Открытая	Закрытая
Распределение вероятностей	$P(E_i) = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i}$	$P(E_i, N_i)$ $= \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_i + \mu N_i)}$	$P(E_i, V_i)$ $= \frac{1}{\Delta} e^{-\beta(E_i + PV_i)}$
Статистическая сумма	$Q = \sum e^{-\beta E_i}$	$Z = \sum e^{-\beta(E_i + \mu N_i)}$	$\Delta = \sum e^{-\beta(E_i + PV_i)}$
Схематичное представление			

Метод Монте-Карло в сочетании с алгоритмом Метрополиса можно применять к очень сложным моделям: с многочисленными состояниями [129] и с дальнедействующими взаимодействиями [130, 131]. Метод Монте-Карло не сильно требователен к вычислительным ресурсам и требует только задания энергий латеральных взаимодействий (потенциала межмолекулярных

взаимодействий) для генерации траекторий XYZ – набора координат атомов системы, отражающих изменение ее состояния во времени.

Несмотря на то, что динамика системы в методе Монте-Карло зависит от типов случайных движений, которые задаются, и не является истинной динамикой системы, метод Монте-Карло позволяет правильно определять равновесные термодинамические характеристики адсорбционного слоя и часто значительно ускоряет сходимость сложной молекулярной модели к состоянию термодинамического равновесия. Еще одним преимуществом метода Монте-Карло над методом молекулярной динамики является нечувствительность к неточностям, связанным с дискретизацией уравнений движения.

Основным недостатком метода является отсутствие надежных критериев сходимости. Для моделирования методами статистической физики, в частности, методом Монте-Карло в этом исследовании используется разработанный нашей научной группой программный пакет SuSMoST [125]. Для оценки сходимости он позволяет вычислять время автокорреляции и эффективный размер выборки (англ. Effective Sample Size, ESS).

Алгоритм параллельных температур

Модель сложной молекулярной системы часто характеризуется наличием большого числа метастабильных состояний, разделенных энергетическими барьерами. При достаточно низких температурах система может никогда не покинуть локальный энергетический минимум, даже если соответствующее состояние глобально неустойчивое. Так как число метастабильных состояний экспоненциально растет с увеличением числа частиц, это сильно затрудняет численное моделирование таких систем при использовании стандартных алгоритмов Монте-Карло.

Для улучшения качества выборки и сокращения времени сходимости к равновесному состоянию при моделировании методом Монте-Карло используется алгоритм параллельных температур [132].

Алгоритм параллельных температур представляет собой ряд последовательных действий:

1) Выполнить некоторое количество шагов моделирования N состояний системы при выбранных температурах T_i .

2) Найти вероятность перехода между состояниями с разными температурами β_i и β_j , которая определяется следующим образом:

$$\omega_{\beta_i \rightarrow \beta_j} = \min(1, \exp[-(\beta_i - \beta_j)(E_i - E_j)]) \quad (2.15)$$

где $\beta_i = \frac{1}{k_B T_i}$.

3) Повторить шаги 1 и 2.

Чтобы метод параллельных температур работал эффективно, необходимо подобрать оптимальный набор используемых температур. Известно, что лучшая сходимость к равновесному состоянию достигается, когда большинство значений температур находятся в области близкой к температуре термического разрушения фазы, характеризующейся значительным изменением энергии и постепенным переходом системы в новое состояние.

Дополнительным преимуществом этого метода заключается в том, что он позволяет за одно моделирование получить усредненные термодинамические параметры для широкого диапазона температур.

Детали моделирования методом Монте-Карло в этой работе

В этой работе для исследования решеточных моделей ПМОС используется метод Монте-Карло для большого канонического ансамбля (англ. Grand Canonical Monte Carlo, GCMC). В таком моделировании указывается температура T и химический потенциал μ компонентов модельного адсорбционного слоя при фиксированном объеме ячейки моделирования. В ходе моделирования методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля с использованием алгоритма Метрополиса при заданных параметрах системы ее полная и потенциальная энергия, а также число частиц флуктуируют.

Химический потенциал μ компонента k представляет собой изменение энергии системы U при добавлении в нее одной частицы k -го сорта при постоянстве энтропии S , объема V и всех других компонентов:

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N_{i \neq k}} \quad (2.16)$$

Для смеси идеальных газов выражение для химического потенциала компонента можно записать через его парциальное давление как:

$$\mu_k(p_i, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (2.17)$$

где p_i – парциальное давление компонента i в смеси, p^0 – давление насыщенных паров компонента i , μ_i^0 – химический потенциал компонента при давлении p^0 и температуре T . Для реального газа вместо парциального давления используют фугитивность f .

Моделирование начинается со случайного распределения молекул и атомов металла на решетке размером $L \times L$ узлов с периодическими граничными условиями. Линейный размер решетки L выбирается достаточно большим, чтобы избежать влияния конечного размера системы на вычисляемые величины, и учитывает периодичность образующихся в ходе моделирования структур. На каждом Монте-Карло шаге моделирования предпринималось $L \times L$ попыток изменить состояние адсорбционного слоя за счет адсорбции/десорбции, диффузии молекул и атомов, а также вращения молекул. Вероятность принятия или отклонения новой конфигурации модельного металлорганического слоя зависит от изменения полной энергии системы $\Delta \mathcal{H}$ и определяется с помощью стандартного алгоритма Метрополиса. Полная энергия \mathcal{H} адсорбционного слоя определяется как сумма всех взаимодействий между адсорбированными молекулами и атомами металла и химического потенциала компонентов. Для достижения равновесного состояния и вычисления термодинамических средних использовалось не менее 10^6 Монте-Карло шагов. Общая (ρ) и парциальные ($\rho_{\text{мол}}$, $\rho_{\text{ме}}$) плотности, покрытие (θ), потенциальная энергия ($\langle U \rangle$) и теплоемкость C_μ адсорбционного слоя определяются согласно следующим выражениям:

$$\theta = (n\langle N_{\text{мол}} \rangle + \langle N_{\text{ме}} \rangle) / L^2 \quad (2.18)$$

$$\rho_{\text{mol}} = \langle N_{\text{мол}} \rangle / L^2 \quad (2.19)$$

$$\rho_{\text{Cu}} = \langle N_{\text{ме}} \rangle / L^2 \quad (2.20)$$

$$\rho = (\langle N_{\text{мол}} \rangle + \langle N_{\text{ме}} \rangle) / L^2 \quad (2.21)$$

$$\langle U \rangle = \langle \mathcal{H} \rangle - \mu_{\text{мол}} \langle N_{\text{мол}} \rangle - \mu_{\text{ме}} \langle N_{\text{ме}} \rangle \quad (2.22)$$

$$C_{\mu} = L^2 (\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2) / RT^2 \quad (2.23)$$

Здесь $N_{\text{ме}}$ и $N_{\text{мол}}$ – количество атомов металла и молекул, соответственно, $\mu_{\text{ме}}$ и $\mu_{\text{мол}}$ – химический потенциал металлического и органического компонентов слоя, L – линейный размер решетки, n – число центров решетки, занимаемое молекулой, \mathcal{H} – полная энергия системы. Угловые скобки обозначают среднее значение по ансамблю.

С целью улучшения сходимости к равновесному состоянию во всех моделированиях используется алгоритм параллельных температур.

В этой работе при обсуждении результатов моделирования под изотермами адсорбции будем понимать зависимость плотности (покрытия) адсорбционного слоя от химического потенциала компонента при постоянной температуре; под изобарами адсорбции – зависимость плотности (покрытия) от температуры при постоянном химическом потенциале. Кроме того, в работе приведены другие зависимости, полезные для анализа фазового поведения системы и оценки термической стабильности фаз, например, энергии адсорбционного слоя от его плотности и химического потенциала, теплоемкости от температуры и др.

2.3 Квантово-химические методы

В этой работе методы квантовой химии используются для определения параметров решеточных моделей. В общем, эти методы предназначены для решения электронного уравнения Шредингера с учетом положения ядер и количества электронов в системе. Цель расчета обычно заключается в определении оптимального с точки зрения энергии распределения ядер, распределения

электронной плотности в молекуле, кристалле или адсорбционном слое, а также других «электронных» свойств [133]. Для многоэлектронных систем точно решить уравнение Шредингера невозможно. Поэтому были разработаны различные приближенные варианты его решения, наиболее важным из которых является теория самосогласованного поля. Она основана на допущении, что каждый электрон движется в усредненном самосогласованном поле, создаваемом остальными электронами системы. На этом приближении основаны, в частности, метод Хартри-Фока (ХФ) (англ. Hartree-Fock method, HF) и производные от него. Однако вычисления методом самосогласованного поля весьма громоздки, особенно для тяжелых атомов.

Альтернативным подходом для определения электронной структуры системы является теория функционала плотности (ТФП) Хоэнберга, Кона и Шэма (англ. Density Functional Theory, DFT) [134]. Традиционно метод ХФ и его модификации считались более надежными, чем ТФП, но в последнее время методы ТФП стали более точными и эффективными, что сделало их очень популярными [135].

Методы ТФП основаны на вычислении распределения электронной плотности $\rho(r)$ в системе, вместо вычисления многоэлектронной многомерной волновой функции. В основе ТФП лежит теорема Хоэнберга и Кона (1964), которая показывает, что волновая функция и энергия основного состояния многоэлектронной системы однозначно определяются электронной плотностью как функцией координат. С математической точки зрения, полная энергия основного состояния электронной системы является функционалом электронной плотности

$$E_0[\rho(r)] \quad (2.24)$$

Напомним, что функционал – это математический объект, который зависит от всего поведения функции, а не только от ее значения в конкретной точке.

В ТФП функционал энергии основного состояния записывается как (Кон и Шэм, 1965):

$$E[\rho(r)] = \int V(r)\rho(r)dr + E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.25)$$

Первое слагаемое отвечает за взаимодействие электронов с внешним потенциалом (с атомными ядрами):

$$\int V(r)\rho(r)dr = - \int \sum_{k=1}^M \frac{\rho(r)}{|r-R_k|} dr \quad (2.26)$$

Здесь R_k – координаты ядра k ; $V(r)$ – сферический потенциал ядра.

Второе слагаемое определяет кинетическую энергию в предположении о невзаимодействующих электронах:

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{k=1}^N \int \psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr \quad (2.27)$$

Здесь ∇^2 – оператор Лапласа, который в декартовых координатах задается выражением $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$; ψ_i – волновая функция частицы.

Третье слагаемое включает в себя электрон-электронное кулоновское отталкивающие взаимодействия в приближении Хартри:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.28)$$

Четвертое слагаемое – обменно-корреляционный функционал – включает в себя все остальные взаимодействия, в том числе многочастичные, обменные и другие «чисто квантовые» взаимодействия.

Точные выражения для обменно-корреляционной составляющей неизвестны, поэтому прибегают к различным приближениям. Самым простым является так называемое приближение локальной плотности (ПЛП):

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}(\rho(r))dr \quad (2.29)$$

В ПЛП предполагается, что на обменно-корреляционную энергию влияет только локальная плотность электронов и ее можно аппроксимировать с помощью простой функции от электронной плотности. Здесь $\epsilon_{XC}(\rho)$ – обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью заряда ρ , которую можно определить в рамках модели Томаса-Ферми. Хотя ПЛП требует относительно небольшого количества вычислительных ресурсов, обычно оно существенно завышает значение энергии системы. Несмотря на это, ПЛП удобно использовать

для оценки оптимальной геометрии системы, которая в дальнейшем уточняется более точными функционалами.

В современных методах используется обобщенное градиентное приближение плотности (ОГП), в котором учитывается, что на величину обменно-корреляционной энергии влияет еще и градиент плотности в данной точке:

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad (2.30)$$

Поправка в обменно-корреляционную энергию, которая включает в себе градиент плотности, может быть выбрана различным образом. Поэтому в рамках градиентного приближения можно использовать различные функционалы градиентного приближения. Наиболее популярным является неэмпирический функционал PBE, названный в честь первых букв фамилий его создателей Пердю, Бурке и Эрнцерхофа (англ. Perdew-Burke-Ernzerhof) [136]. Хотя PBE, как правило, не является самым точным функционалом ОГП, он является наиболее универсальным и дает приемлемую точность расчета для большого класса систем [137]. Эмпирические функционалы (например, BLYP) обеспечивают лучшую точность при моделировании систем, схожих с теми, для которых этот функционал был параметризован. Это классическая проблема эмпирических моделей. Кроме того, существуют гибридные функционалы (например, B3LYP, PBE0 и др.). Они представляют собой класс приближений функционала обменно-корреляционной энергии, которая частично рассчитывается методом ХФ (то есть точно), а частично с помощью эмпирических функционалов или других *ab initio* методов. По ресурсоемкости расчетов гибридные функционалы сопоставимы с методом ХФ. «Чистые» функционалы ОГП менее требовательны, так как не требуют расчета двухэлектронных обменных интегралов.

Выбор функционала является единственным ограничением метода ТФП. При его выборе необходимо найти баланс между точностью и скоростью расчета. Обычно выбор функционала осуществляется путем: 1) изучения работ по похожих молекулярных систем; 2) выбора «популярного» функционала, которому доверяет экспертное сообщество (часто это PBE, B3LYP); 3) проведения расчетов с разными

функционалами и сравнения результатов; 4) изучения работ, посвященных анализу бенчмарков (тестирование на обширном и разнообразном наборе данных для определения производительности и точности) функционалов [137, 138].

Чтобы методом ТФП вычислить электронную плотность $\rho(r)$, используется вариационный принцип для минимизации энергии E . Следует понимать, что это процедура минимизации функционала, поскольку находится функция, а не одно число или набор чисел, которые минимизируют выражение (2.25):

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} [E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r) dr] = 0 \quad (2.31)$$

Здесь μ – множитель Лагранжа, обеспечивающий постоянство интеграла $\int \rho(r) dr$ его и равенство общему числу электронов N .

Электронную плотность можно представить в виде суммы волновых функций отдельных частиц подобно случаю невзаимодействующих электронов:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.32)$$

Применяя вариационный принцип для функционала (2.25), получаем уравнение Кона-Шэма:

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left(\sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_1 - R_k|} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r_1)]}{\delta\rho(r_1)} \right\} \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad (2.33)$$

Здесь Z_k – заряд ядра k ; ϵ_i – орбитальные энергии.

Это уравнение необходимо решать самосогласованно:

1. Предполагается начальное приближение для $\rho(r)$.
2. Используется уравнение Кона-Шэма (2.33) для получения набора орбиталей ψ_i и орбитальных энергий ϵ_i .
3. Полученные орбитали используются для обновления электронной плотности с помощью уравнения (2.32).
4. Процесс повторяется с шага 2 до тех пор, пока плотность не сойдется.

До сих пор рассматривалась ТФП для случая спаренных электронов. Такие расчеты называются ограниченными с закрытыми оболочками (англ. restricted closed-shell) или неполяризованными по спину. Ограничены, потому что электроны со спином вверх и вниз занимают одну пространственную орбиталь. Закрытая

оболочка, поскольку каждая пространственная орбиталь («оболочка») закрыта, то есть дважды занята. В рамках такого метода невозможно описать системы с неспаренными электронами, поэтому прибегают к неограниченному методу Кона-Шэма с открытыми оболочками (англ. *unrestricted open-shell*) или поляризованному по спину. Основными понятиями в такой теории являются электронная плотность и спиновая плотность, как разность плотности электронов с разными спинами

$$\sigma(r) = \rho_{\downarrow}(r) - \rho_{\uparrow}(r) \quad (2.34)$$

Полная плотность равна сумме обеих плотностей. Такое разделение влияет на обменно-корреляционный функционал, который становится зависимым от спина системы, и одноэлектронное уравнение Кона-Шэма усложняется:

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left(\sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|r_1 - R_k|} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r_1, \sigma)]}{\delta \rho(r_1)} \right\} \psi_i^{\sigma}(r_1) = \epsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(r_1) \quad (2.35)$$

Базисные наборы

Существует множество различных подходов к представлению орбиталей Кона-Шэма. Набор функций, используемых для построения молекулярных орбиталей, называется базисным набором. Многочисленные варианты базисных наборов представлены на рисунке 2.5.

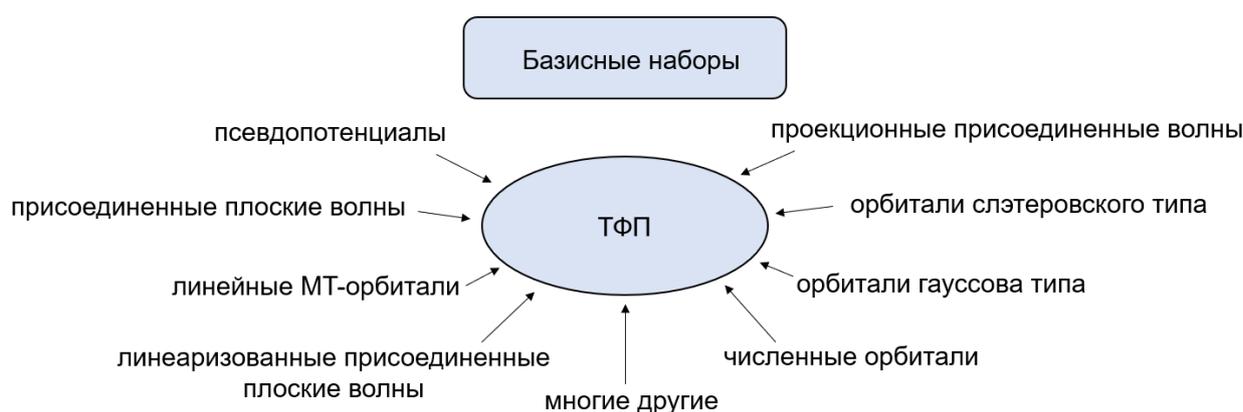


Рисунок 2.5 – Различные варианты базисных наборов, используемых в ТФП

Изначально в качестве базисных атомных орбиталей использовались орбитали слэтеровского типа (ОСТ, англ. STO, Slater-type orbitals), радиальная

компонента которых экспоненциально убывает при удалении от ядра, на котором данная орбиталь центрирована. Позже было показано, что ОСТ могут быть представлены в виде линейной комбинации орбиталей гауссова типа (ОГТ, англ. GTO, Gaussian-type orbitals), радиальная часть которых задается в виде гауссова распределения. Базис ОГТ более удобен в расчетах ряда интегралов, поэтому в настоящее время базисы, состоящие из ОСТ, используются в квантово-химических расчетах достаточно редко, в основном при расчете двухатомных и небольших линейных молекул.

Существует множество базисов, собранных из орбиталей гауссова типа. Для улучшения аппроксимации молекулярных орбиталей базисными функциями используются расширенные базисные наборы. В таких наборах каждая базисная функция минимального набора состоит из двух частей – внутренней более компактной и внешней более диффузной (Рисунок 2.6). Такие базисы называются двух-, трехэкспоненциальными и т.д. (англ. double-zeta, triple-zeta).

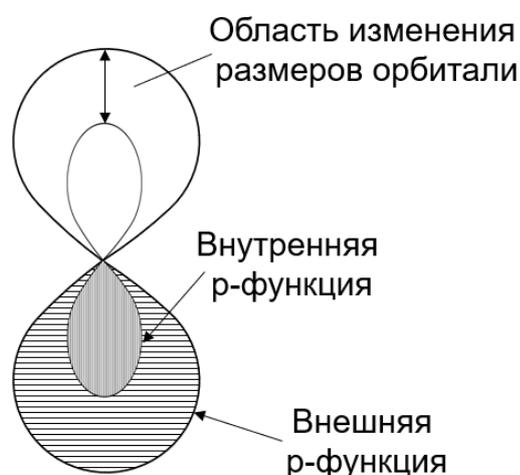


Рисунок 2.6 – Представление базисной функции, входящей в состав расширенного базисного набора для p -орбитали

При образовании химической связи, как правило, особую роль играют валентные электроны. Разновидностью расширенных базисных наборов являются валентно-расщепленные базисы (split valence), в которых на компактную и диффузную составляющую делятся только валентные орбитали, а внутренняя

оболочка описывается одной базисной функцией. Базисные наборы с расщепленной валентностью позволяют орбиталям изменять размер, но не менять форму. В некоторых расчетах необходимо добавить поляризационные функции, чтобы учесть эффект размывания форм атомных орбиталей при сближении атомов.

Также для представления орбиталей можно использовать численно заданные атомарные орбитали, определенные на сетке реального пространства в трех измерениях (Рисунок 2.7). Это так называемый базис численных орбиталей (англ. Numerical Atomic Orbitals, NAOs).

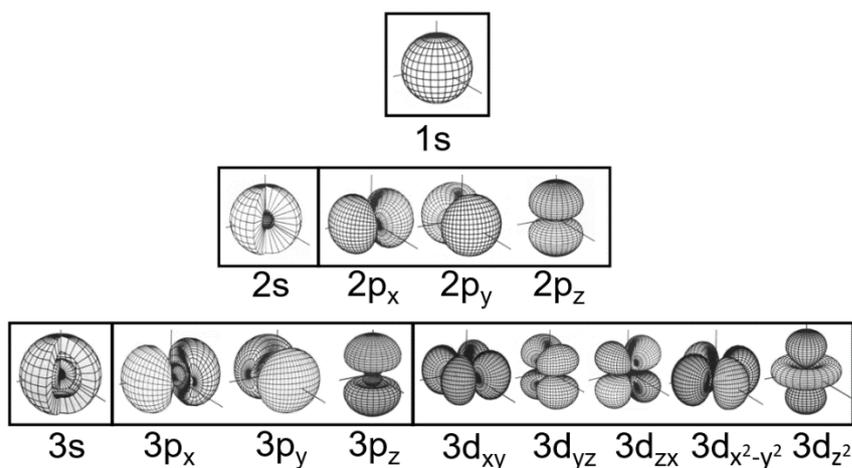


Рисунок 2.7 – Численное представление базисных орбиталей

Каждая численная атомная орбиталь выражается как произведение радиальной и сферической гармонических функций. Радиальная часть представлена сплайн-интерполяцией на радиальной сетке. Такие орбитали не имеют аналитического представления, что отличает их от гауссовых. По аналогии с ОГТ базисный набор можно расширять, используя двойной (double-numerical set, DN) и тройной числовые наборы (triple-numerical set, TN), а также добавлять поляризационные функции.

Многие стандартные базисные наборы были тщательно оптимизированы и протестированы на протяжении многих лет. Для максимально точного моделирования молекулярных орбиталей нужно использовать самый большой доступный базисный набор. Однако на практике вычислительные затраты быстро

растут с размером базисного набора, поэтому необходимо искать компромисс между точностью и «стоимостью» расчета.

Наиболее эффективными базисными наборами для расчетов систем с периодическими граничными условиями являются базисы, включающие в себя делокализованные периодические функции – плоские волны (ПВ, англ. PW). Одной из основных проблем, возникающих при использовании разложения волновых функций по базису плоских волн, является корректное описание поведения волновой функции в окрестности ядра, где кулоновский потенциал резко возрастает. В результате вблизи ядра радиальные составляющие волновых функций имеют множество экстремумов, для их описания требуется большое количество плоских волн. При этом для описания более удаленных от остова областей требуется значительно меньшее количество плоских волн. Эти сложности можно преодолеть, используя метод псевдопотенциалов (англ. Pseudopotential Plane Wave, PPW). В таком случае реальная волновая функция и потенциал заменяются псевдоволновой функцией и псевдопотенциалом (Рисунок 2.8).

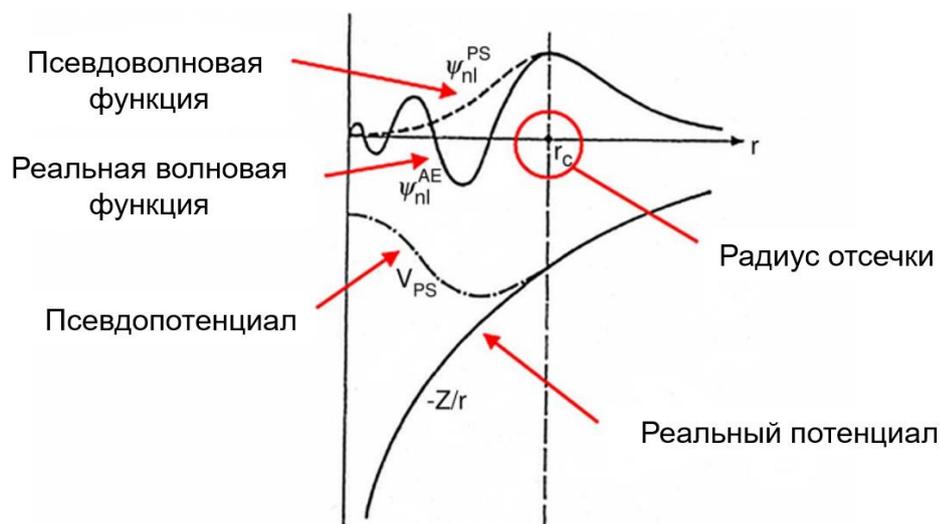


Рисунок 2.8 – Схематичное представление метода псевдопотенциалов.

Реальная и псевдоволновая функции и потенциалы совпадают выше
определенного радиуса отсечки r_c

Дисперсионная коррекция

Известно, что традиционные подходы ТФП плохо моделируют слабые дисперсионные взаимодействия, которые включают в себя притягивающие силы Ван-дер-Ваальса [139]. Существуют многочисленные попытки решить сложившуюся проблему путем создания специальных функционалов (например, функционал M06). Однако наиболее популярными являются методы ТФП-Д (англ. DFT-D), специально разработанные для описания дисперсионных взаимодействий.

Способ учета недостающей энергии дисперсии в методе ТФП-Д заключается в добавлении слагаемого, отвечающего за дисперсионную энергию (E_D), к энергии, вычисленной с помощью стандартного метода ТФП ($E^{\text{ТФП}}$):

$$E^{\text{ТФП-Д}} = E^{\text{ТФП}} + E_D \quad (2.36)$$

Эффективным подходом является использование простой двухчастичной коррекции, которая включает асимптотическую формулу для энергии дисперсионного взаимодействия между атомами i и j на большом расстоянии R :

$$E^D = - \sum_{ij} \sum_{n=6,8,10} \left(\frac{C_n^{ij}}{R_n^{ij}} \right) \quad (2.37)$$

где C_n^{ij} – коэффициенты дисперсии.

Наиболее часто используют дисперсионные поправки, предложенные Гримми (англ. Grimme correction), такие как D2 [140] и наиболее современные D3 [141], D4 [142], а также метод Ткаченко и Шеффлера (англ. Tkachenko-Scheffler correction, TS) [143].

Детали квантово-химических вычислений методами ТФП в этой работе

В этой диссертационной работе с целью геометрической оптимизации исследуемой системы для дальнейшего определения параметров решеточной модели выполнялись расчеты в рамках приближения ОГП/РВЕ(rPBE) в базисах гауссовых, численных орбиталей или плоских волн в зависимости от типа расчета (в присутствии или отсутствии поверхности твердого тела) и размера исследуемой

системы. Основные параметры расчетов для каждой модели представлены в соответствующих разделах Главы 4.

2.4 Анализ основного состояния

Для исследования основного состояния построенной решеточной модели использовался детерминированный подход, основанный на принципе минимума большого термодинамического потенциала в равновесном состоянии открытой термодинамической системы [144–147].

В рамках этого подхода записываются формулы для большого термодинамического потенциала Ω каждой рассматриваемой фазы. Она является функцией химических потенциалов компонентов μ и энергий взаимодействия w . Запишем выражение для Ω в общем виде:

$$\Omega = U - T \cdot S + \mu \cdot N, \quad (2.38)$$

где U – потенциальная энергия системы, S – энтропия системы, T – температура, μ – химический потенциал, N – число частиц.

Поскольку основное состояние рассматривается при $T = 0 \text{ K}$, то для элементарной ячейки i -й фазы Ω примет вид:

$$\Omega_i = \frac{\sum_M w_m - \sum_N \mu_n}{L} = \mathcal{H}_i \quad (2.39)$$

где M – количество взаимодействий типа m , N – количество адсорбатов типа n , L – число адсорбционных центров элементарной ячейки фазы, \mathcal{H} – гамильтониан системы.

Фазовое пространство в основном состоянии может иметь разное количество измерений в зависимости от числа параметров, что трудно визуально представить. Поэтому в этой работе строится его двумерная проекция, например, в координатах химических потенциалов компонентов ($\mu_{\text{мол}}$, $\mu_{\text{ме}}$).

Чтобы определить, какая фаза существует в некоторой точке ($\mu_{\text{мол}}$, $\mu_{\text{ме}}$) при заданных значениях параметров, придерживаются следующего принципа. Если большой термодинамический потенциал i -ой фазы меньше, чем у всех остальных

j -х фаз $\Omega_i < \Omega_j, i \neq j$, то i -я фаза в этих условиях термодинамически выгодна. В результате сравнения Ω можно построить границы перехода между фазами. Эти границы, очевидно, формируют фазовую диаграмму основного состояния системы. Схематичная фазовая диаграмма для решеточной модели двухкомпонентного металлорганического слоя представлена на рисунке 2.9.

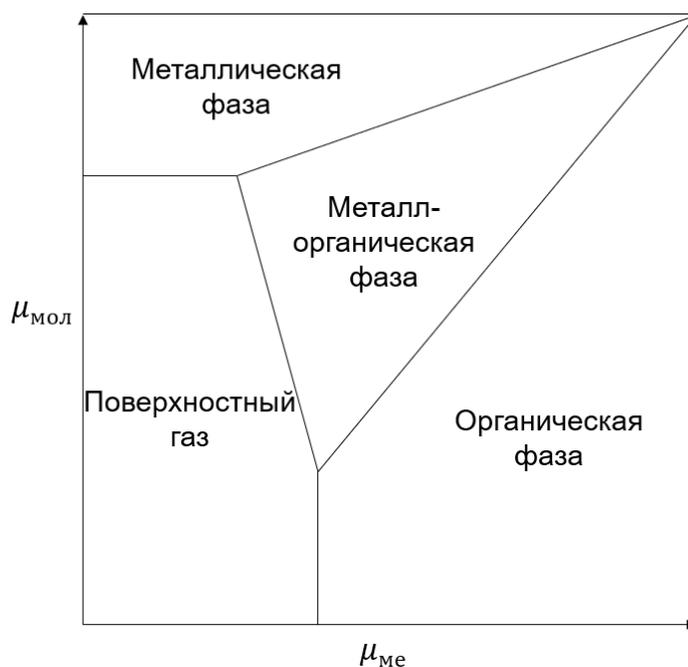


Рисунок 2.9 – Схематичная фазовая диаграмма решеточной модели металлорганического адсорбционного слоя в координатах химических потенциалов компонентов ($\mu_{\text{мол}}, \mu_{\text{ме}}$)

3. ОБЩАЯ МОДЕЛЬ

Сформулируем общую решеточную модель металлорганического адсорбционного слоя. Структура молекулы представлена в виде жестко соединенных между собой сегментов, которые представляют собой основные ее части. Ядром молекулы всегда является бензольное или порфириновое кольцо, с которым связаны сегменты концевых групп, в том числе функциональных. 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. Молекула может занимать разное количество центров решетки в зависимости от своего размера. Атом металла всегда занимает только один центр. Таким образом, структура реальных молекул представляется в упрощенном виде, но с учетом основной информации об их строении (размер, геометрия, распределение функциональных групп). Перекрытие адсорбатов в модельном металлорганическом слое запрещено.

Модель учитывает 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 вследствие стерических факторов. Каждому взаимодействию приписывается своя энергия, которая зависит от расстояния между адсорбированными частицами и их ориентации относительно друг друга. Взаимодействия могут быть как ближайшими, когда взаимодействующие адсорбаты находятся на соседних центрах, так и дальнедействующими.

При описании состояния систем с переменным числом частиц применяется химический потенциал μ . В условиях равновесия между газовой фазой, содержащей металл и органический компонент, и металлорганическим адсорбционным слоем их химические потенциалы равны. Рост химического потенциала компонента газовой фазы инициирует переход этого компонента в адсорбционный слой и наоборот. Известно, что химический потенциал компонента газовой фазы может быть вычислен через парциальное давление (фугитивность), используя подходящее уравнение состояния реального газа. 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. При

необходимости все эти величины могут быть определены явно для конкретной молекулы с помощью методов ТФП, однако это выходит за рамки этой работы.

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 3.1). Чтобы избежать эффектов, связанных с конечным размером моделируемой системы, во всех направлениях решетки вводятся периодические граничные условия.

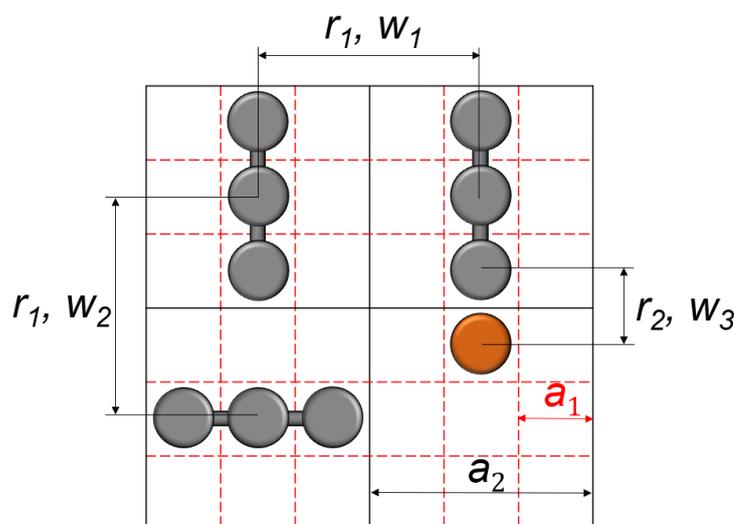


Рисунок 3.1 – Используемая решеточная модель, представленная в общем виде

Запишем выражение термодинамического гамильтониана решеточной модели в общем виде:

$$H = -\sum_i \mu_{m_i} n_i + \sum_{\langle ij \rangle} w_{m_i m_j} n_i n_j \quad (3.1)$$

Параметр n характеризует состояние центра решетки: при $n = 1$ центр решетки занят геометрическим центром адсорбата m , при $n = 0$ это место свободно. Каждому типу частиц соответствует свой химический потенциал μ_m . Для учета латеральных взаимодействий введем энергии w между двумя адсорбатами на центрах i и j решетки. Возможны следующие комбинации парных взаимодействий: (молекула, металл), (металл, молекула), (молекула, молекула), (металл, металл). Энергия w зависит от расстояния r между адсорбатами и их ориентации, которая характеризуется углами α_m .

Алгоритм расчета межмолекулярных взаимодействий с помощью квантово-химических методов

В выражении гамильтониана общей решеточной модели (3.1), необходимо знать энергии межмолекулярных взаимодействий. В случае энергетической неоднородности поверхности дополнительно могут потребоваться данные об энергиях адсорбции. Указанные параметры удобно оценивать с помощью методов ТФП. В этом исследовании расчеты проводились согласно следующим методикам.

- **Методика 1.** Энергия взаимодействия металл–лиганд определяется из анализа оптимальных координационных конфигураций в вакууме, в отсутствие поверхности твердого тела. В этом случае атом металла окружается необходимым числом молекул–линкеров и проводится геометрическая оптимизация системы. Далее потенциальная энергия системы вычисляется как

$$U = E_{\text{полн}} - N_{\text{мол}} \cdot E_{\text{мол}} - N_{\text{ме}} \cdot E_{\text{ме}} \quad (3.2)$$

где $E_{\text{полн}}$ – полная энергия системы, $E_{\text{мол}}$ и $E_{\text{ме}}$ – энергия молекулы и атома металла соответственно, $N_{\text{мол}}$ и $N_{\text{ме}}$ – число молекул и атомов металла соответственно. При расчете энергии координационного взаимодействия на одну связь металл–лиганд полученная потенциальная энергия делится на количество молекул $N_{\text{мол}}$ (**методика 1а**)

$$w = \frac{U}{N_{\text{мол}}} \quad (3.3)$$

или используется формула (**методика 1б**)

$$w = \frac{E_{\text{полн}} - E - E_{\text{ме}}}{N_{\text{мол}}} \quad (3.4)$$

где $E_{\text{полн}}$ – полная энергия системы, E – энергия системы после удаления одного атома металла, $E_{\text{ме}}$ – энергия атома металла.

Описанная методика была реализована в этой работе для расчета координационных взаимодействий между молекулой 1,3,5-трис(пиридил)бензола и атомами переходных металлов [27], терефталевой кислотой и Fe [26], и энергий взаимодействия Cu–порфирин [28].

- **Методика 2.** Эта методика аналогична первой, за исключением того, что в процессе оптимизации накладываются ограничения на движение каких-либо

атомов. Например, с помощью введенных ограничений центры масс молекул фиксируются в одной плоскости, как в случае линейных азотсодержащих молекул и атомов переходных металлов [31]. Потенциальная энергия, полученная в ходе геометрической оптимизации с ограничениями по формуле 3.2, делится на количество молекул $N_{\text{мол}}$. Таким образом, получается энергия координационного взаимодействия на одну молекулу.

- **Методика 3.** Расчет энергии взаимодействий производится с использованием геометрии молекулы–линкера, полученной в результате ее геометрической оптимизации на поверхности твердого тела. Дальнейшие расчеты энергии производятся без учета поверхности и без оптимизации. Потенциальная энергия системы вычисляется согласно выражению 3.2. Такой подход использовался в этой работе при расчете энергий межмолекулярных взаимодействий порфирина–порфирина [28].
- **Методика 4.** Производится геометрическая оптимизация элементарной ячейки некоторой стабильной металлорганической структуры на определенной поверхности твердого тела. Далее, энергия взаимодействий в адсорбционном слое рассчитывается как

$$U = E_{\text{полн}} - N_{\text{мол}} \cdot (E_{\text{мол}} + E_{\text{мол}}^{\text{адс}}) - N_{\text{ме}} \cdot (E_{\text{ме}} + E_{\text{ме}}^{\text{адс}}) - E_{\text{пов-ть}} \quad (3.5)$$

где $E_{\text{полн}}$ – полная энергия системы, $E_{\text{мол}}$ и $E_{\text{ме}}$ – энергия молекулы и атома металла в вакууме соответственно; $N_{\text{мол}}$ и $N_{\text{ме}}$ – число молекул и атомов металла, соответственно; $E_{\text{мол}}^{\text{адс}}$ и $E_{\text{ме}}^{\text{адс}}$ – энергия адсорбции изолированных молекулы и металла, соответственно; $E_{\text{пов-ть}}$ – энергия поверхности. Энергии адсорбции вычисляются согласно формулам

$$E_{\text{мол}}^{\text{адс}} = E_{\text{мол/пов-ть}} - E_{\text{пов-ть}} - E_{\text{мол}} \quad (3.6)$$

$$E_{\text{ме}}^{\text{адс}} = E_{\text{ме/пов-ть}} - E_{\text{пов-ть}} - E_{\text{ме}}$$

где $E_{\text{мол/пов-ть}}$ – полная энергия оптимизированного адсорбционного комплекса молекулы–линкера (изолированная молекула на поверхности твердого тела), $E_{\text{ме/пов-ть}}$ – полная энергия оптимизированного адсорбционного комплекса

металла на поверхности, $E_{\text{пов-ть}}$ – энергия поверхности, $E_{\text{мол}}$ и $E_{\text{ме}}$ – энергия молекулы и атома металла в вакууме, соответственно.

Примером реализации такой методики в этой работе может служить расчет энергий координационного взаимодействия в адсорбционном слое ТПБ–Cu/Ti₂CO₂ [30].

- **Методика 5.** Расчеты проводятся согласно методике 4, но геометрическая оптимизация структуры выполняется при фиксированном положении атомов поверхности. Энергия координационного взаимодействия на одну связь рассчитывается согласно выражению

$$w = \frac{E_{\text{полн}} - E - E_{\text{ме}} - E_{\text{ме}}^{\text{адс}}}{N_{\text{мол}}} \quad (3.7)$$

где $E_{\text{полн}}$ – полная энергия системы, E – энергия системы после удаления одного атома металла, $E_{\text{ме}}$ – энергия атома металла в вакууме, $E_{\text{ме}}^{\text{адс}}$ – энергия адсорбции атома металла (энергия связи атома металла с атомами поверхности).

Таким образом были рассчитаны, к примеру, энергии адсорбции молекул ТПБ и атомов Cu на Ti₂CO₂ [30], энергии взаимодействия металл–лиганд в случае пиридил-замещенных производных порфирина и Cu на Au(111) [28].

- **Методика 6.** Расчет потенциальной энергии взаимодействий в металлорганическом слое производится в присутствии поверхности твердого тела как в методике 4, но без геометрической оптимизации системы. В таком случае используется геометрия заранее оптимизированного адсорбционного комплекса. В этой методике используются формулы 3.6. Этот подход использовался в этой диссертационной работе, например, при оценке энергии адсорбции для разных вращательных состояний молекулы ТПБ на Ti₂CO₂ [30].

4. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ САМОСБОРКИ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ

Помимо внешних условий синтеза (температура и парциальные давления компонентов) на фазовое поведение ПМОС влияют следующие факторы:

1. В случае органического компонента, параметром, определяющим фазовое поведение слоя является тип функциональной группы. В частности, важен размер функциональной группы, тип электронно-донорного атома, образующего координационную связь с металлом, и симметрия молекулы–линкера.

2. Тип металлического координирующего центра, который определяет его электронную структуру и, как следствие, предпочтительное координационное число.

3. Энергетическая неоднородность поверхности, приводящая к тому, что разные ее места обладают различной адсорбционной способностью.

В этой главе будет рассмотрено влияние всех вышеуказанных факторов на примере реальных металлорганических адсорбционных систем. Материал будет изложен в соответствии с симметрией молекул–линкеров.

4.1 Влияние химической структуры молекулы на фазовое поведение ПМОС

4.1.1 Модели самосборки ПМОС на основе молекул с C_2 -симметрией

В этом разделе рассмотрено влияние типа функциональной группы на самосборку ПМОС. Рассмотрены линейные молекулы, содержащие функциональные группы разного размера, с разными количеством и типом электронно-донорных атомов. В частности, рассмотрены кислород- и азотсодержащие группы. Среди кислородсодержащих молекул была выбрана терефталевая кислота (ТФК). Адсорбция молекул ТФК на поверхности реакционноспособных металлов, например, на Cu(100), обычно приводит к

депротонированию карбоксильных групп. Таким образом, каждая карбоксилатная группа молекулы ТФК способна одновременно взаимодействовать с двумя атомами металла. Кроме того, в исследовании этого адсорбционного слоя обсуждается влияние дальних взаимодействий через подложку на фазовое поведение металлорганического слоя. Среди азотсодержащих групп для анализа выбраны группы, наиболее распространенные в органических линкерах: нитрильная, пиридилная и дииминная группы.

4.1.1.1 Линейные азотсодержащие молекулы и переходные металлы

Литературные данные

Органические молекулы с азотсодержащими функциональными группами широко используются для создания ПМОС [5, 10, 78]. Bischoff и сотр. сравнили фазовое поведение ПМОС, в которых атом меди образовывал связь с азотами пиридилной и циано- групп производных порфирина [148]. В случае пиридилной группы наблюдались металлорганические сети, в которых атом меди формировал двойную координацию, а в случае циано-группы – четверную. Такое поведение авторы связали с наличием стерических ограничений при образовании связи с медью, связанных с большим размером пиридилной группы по сравнению с циано-группой. По-видимому, также можно объяснить различие в координации атомами железа и кобальта с высокой координационной способностью двух разных по размеру кислородсодержащих функциональных групп – депротонированных карбоксильной [59] и дигидроксигруппы [149] в составе молекулы с симметрией C_3 . В работе [150] авторы наблюдали схожие ПМОС с тройной координацией металла в случае линейных молекул с нитрильной и гидроксигруппой. При координации линейных молекул с депротонированной карбоксильной [64, 79] и динитрильной [151–153] группами наблюдаются четверные координационные мотивы. В случае карбоксильной группы, в структуре металлорганического слоя могут также наблюдаться комплексы, в которых металл связывается с тремя молекулами. Атом кобальта может координировать нитрильные группы линейной

молекулы в тройные и шестерные мотивы [67] на относительно инертной поверхности металла, в то время как депротонированная аминная группа образует с тем же металлом линейные структуры и сети с двойной координацией [97].

В работах [26–28] было исследовано фазовое поведение ПМОС на основе молекул с симметрией C_2 , C_3 , C_4 . Как на фазовое поведение ПМОС влияет химическая структура функциональных групп? Ответ на этот вопрос с точки зрения способности образовывать координационную связь под разными углами относительно оси молекулы дан в недавних работах D. Nieckarz и сопр. [17, 22, 107, 154].

Показано, что линейные ароматические молекулы с концевыми карбонитрильными группами образуют аморфные, кристаллические и квазикристаллические ПМОС, содержащие различные координационные мотивы, в зависимости от температуры, состава и плотности слоя [43, 155, 156]. Это же справедливо и для ПМОС, состоящих из пиридил-замещенных производных бензола и атомов меди [157, 158].

Модель

Рассмотрим поверхностную самосборку линейных молекул с концевыми функциональными группами, содержащими азот: нитрильной, пиридилной и дииминной. В предлагаемой модели линейная молекула состоит из трех сегментов (Рисунок 4.1). Центральный сегмент – бензольное кольцо, концевые сегменты – функциональные группы. В качестве модели однородной поверхности использовалась треугольная решетка. Параметр решетки примерно соответствует поверхности Au(111) и выбран таким образом, чтобы было возможным построить модели основных координационных комплексов – от двойного до шестерного. Представленные на рисунке 4.1 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. Для простоты модели энергия взаимодействия металл–металл принята равной нулю. Построенная модель позволяет описать координационную самосборку ПМОС на основе молекул–линкеров, имеющих разный размер азотсодержащих функциональных групп, связанных разными металлическими центрами. Потенциал взаимодействий $\{w, \varepsilon_i\}$, соответствующий рассматриваемым молекулам и металлам, разработан на основе методов теории функционала плотности.

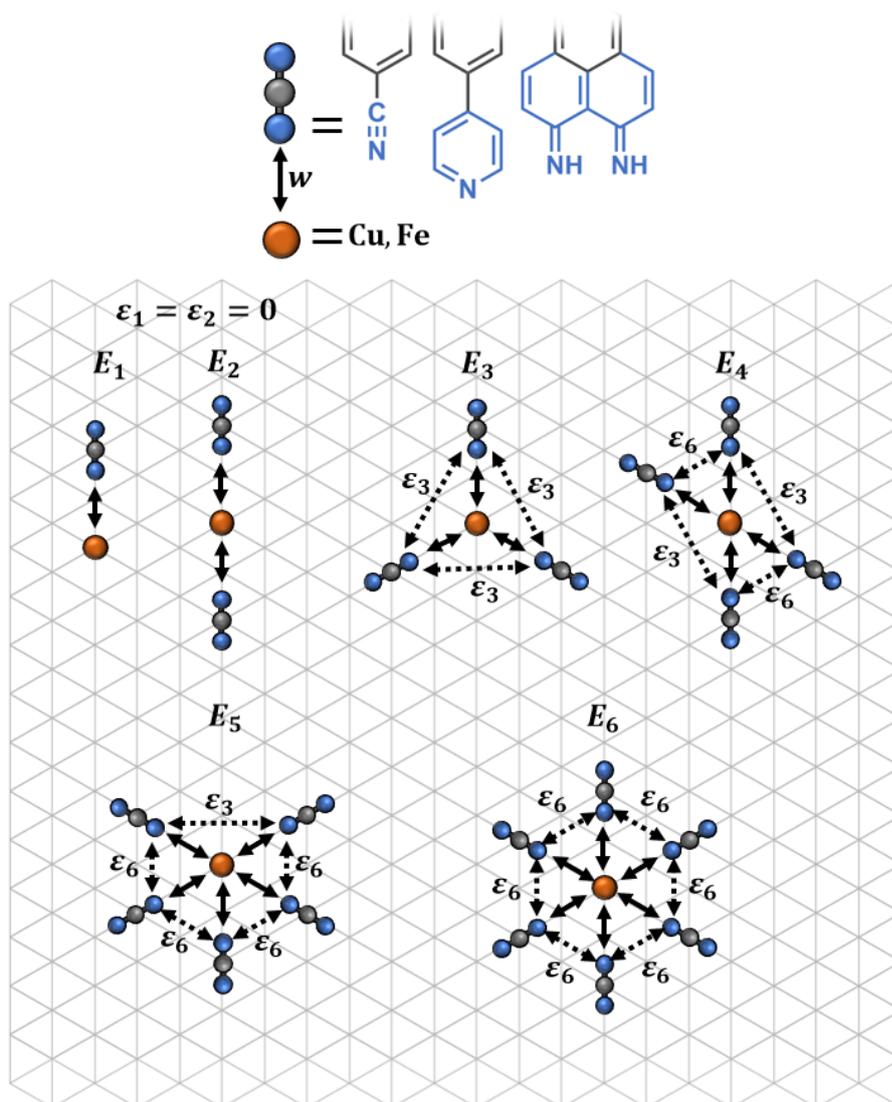


Рисунок 4.1 – Решеточная модель металлорганического адсорбционного слоя на основе линейных азотсодержащих молекул и атомов переходных металлов

Потенциал взаимодействий

Параметризация построенной модели осуществлялась с помощью квантово-химических вычислений в рамках ТФП в программном пакете ORCA [159] согласно методике 2. Параметры расчетов представлены в таблице 4.1. Была рассчитана энергия координационных мотивов с числом молекул от 2 до 6. Рассмотрены следующие молекулы: 1,4-дицианобензол, 4,4'-(1,4-фенилен)дипиридин и депротонированная молекула 4,9-диаминопериленхинон-3,10-диимина с функциональными группами –CN, –Ру, –(NH)₂, соответственно. В качестве металлического центра выбраны атомы Cu и Fe.

Таблица 4.1 – Основные параметры квантово-химических расчетов

Приближение/функционал	ОГП/РРВЕ [160]
Метод расчета	неограниченный по спину
Дисперсионная коррекция	D4 [161]
Базисный набор	def2-TZVP
Критерии сходимости самосогласованного цикла	$1 \cdot 10^{-8}$ Хартри
Критерии сходимости геометрической оптимизации	по энергии $5 \cdot 10^{-6}$ Хартри

Энергия каждой конфигурации соответствует оптимальному расстоянию между молекулой–линкером и атомом металла в вакууме. Предполагается, что в случае координации 1 и 2 молекул взаимодействия «молекула–молекула» отсутствуют, и энергия w в этих конфигурациях одинаковая. В процессе расчетов получить стабильных конфигураций из 5 и 6 молекул с дииминной группой не удалось по причине ее большого размера. Поэтому эти конфигурации не учитывались при построении потенциала взаимодействий.

Потенциальная энергия конфигураций E (Рисунок 4.2а) определялась путем вычитания энергии молекул и атома металла из общей энергии конфигурации. Используя выражение $E_N = N \cdot w + N \cdot \varepsilon_N$ для потенциальной энергии координации $N = 2 \div 6$ молекул, можно вычислить значения энергии

координационного взаимодействия w и энергию межмолекулярных взаимодействий ε для всех координационных мотивов (Рисунок 4.2б). Далее, все энергетические параметры модели представлены в единицах измерения w . 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 удалось адекватно описать линейной функцией с параметром k , задающим наклон прямой (Таблица 4.2). Этот параметр определяет оптимальную локальную плотность функциональных групп вокруг атома металла, которая, очевидно, зависит от типа металла и размера функциональной группы. От наклона прямой зависит то, как быстро растут отталкивания между молекулами. Чем больше значение k , тем больше размер функциональной группы и/или меньшая координационная способность металла (как, например, медь в сравнении с железом [60]).

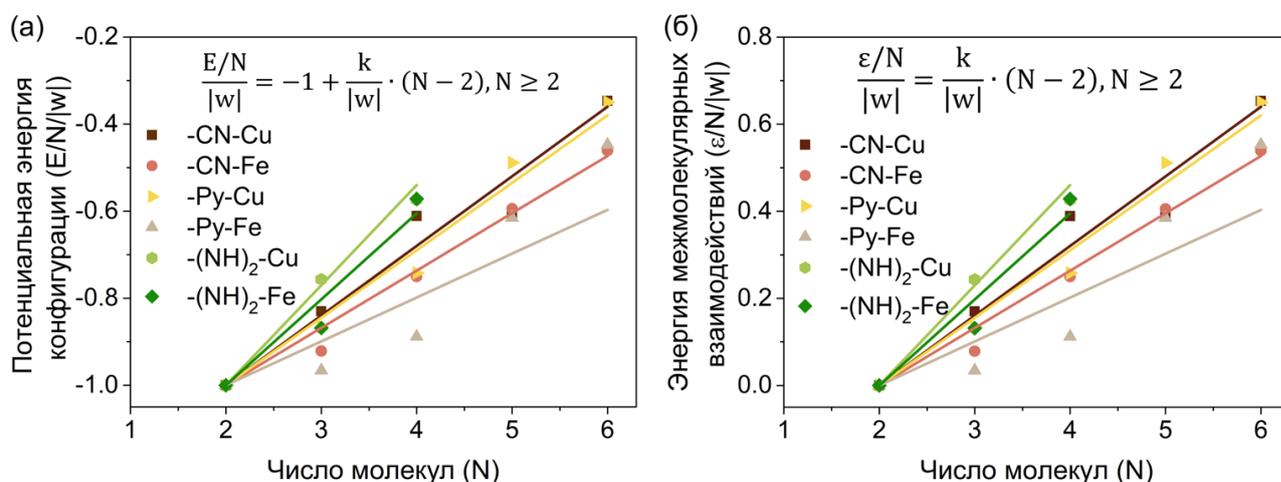


Рисунок 4.2 – Результаты квантово-химических расчетов для разных металлов и азотсодержащих функциональных групп: зависимость потенциальной энергии конфигураций на одну молекулу ($E/N/|w|$) (а) и энергии межмолекулярных взаимодействий на одну молекулу ($\varepsilon/N/|w|$) (б) от числа молекул в конфигурации (N). Изменение энергии описано линейной функцией с угловым коэффициентом $k/|w|$

Таблица 4.2 – Значения параметра $k/|w|$ линейной функции

Система	$k/ w $	Система	$k/ w $
-CN-Cu	0.16	-CN-Fe	0.13
-Py-Cu	0.16	-Py-Fe	0.10
-(NH) ₂ -Cu	0.23	-(NH) ₂ -Fe	0.20

Для оценки влияния этих факторов на фазовое поведение ПМОС были рассмотрены минимальное, среднее и максимальное значения $k = 0.10, 0.16, 0.23$. Для каждого значения k , зная ε и усредненные расстояния между функциональными группами соседних молекул (концевыми сегментами) в разных координационных мотивах от $N = 2$ до 6 (Рисунки 4.1, 4.2), была определена зависимость ε от расстояний между соседними функциональными группами с помощью процедуры линейной интерполяции (Рисунок 4.3).

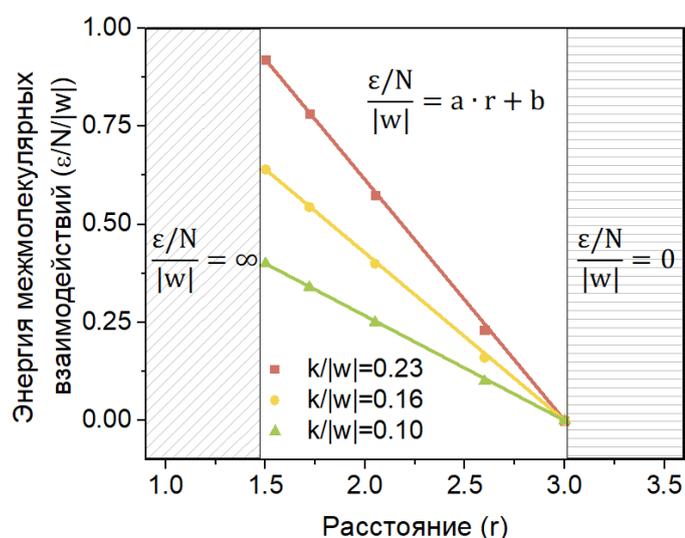


Рисунок 4.3 – Энергия ($\varepsilon/N/|w|$) стерических отталкиваний между функциональными группами в расчете на одну молекулу. Симболами показаны энергии $\varepsilon/N/|w|$ при среднем расстоянии между соседними функциональными группами (концевыми сегментами) в конфигурациях от двойной до шестерной. Энергии на промежуточных расстояниях для каждого значения $k/|w|$ находились с помощью линейной функции

Все расстояния в модели измеряются в единицах параметра решетки. Молекулам запрещается располагаться ближе, чем в координационном мотиве с 6 молекулами.

На расстояниях, соответствующих двойной координации, и больших, энергия межмолекулярного взаимодействия нулевая.

Несмотря на то, что параметр k зависит как от размера функциональной группы, так и от координирующей способности металла, в этом разделе внимание будет уделено только обсуждению эффекта размера функциональной группы.

Анализ основного состояния

На основе принципа минимума большого термодинамического потенциала в равновесном состоянии открытой термодинамической системы $\Omega = (w, \varepsilon, \mu_{Me}, \mu_{Mol}) \rightarrow \min$, были построены фазовые диаграммы основного состояния ($T = 0$ К) при разных значениях k .

В основном состоянии (Рисунок 4.4) модельного адсорбционного слоя существует набор металлорганических 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.

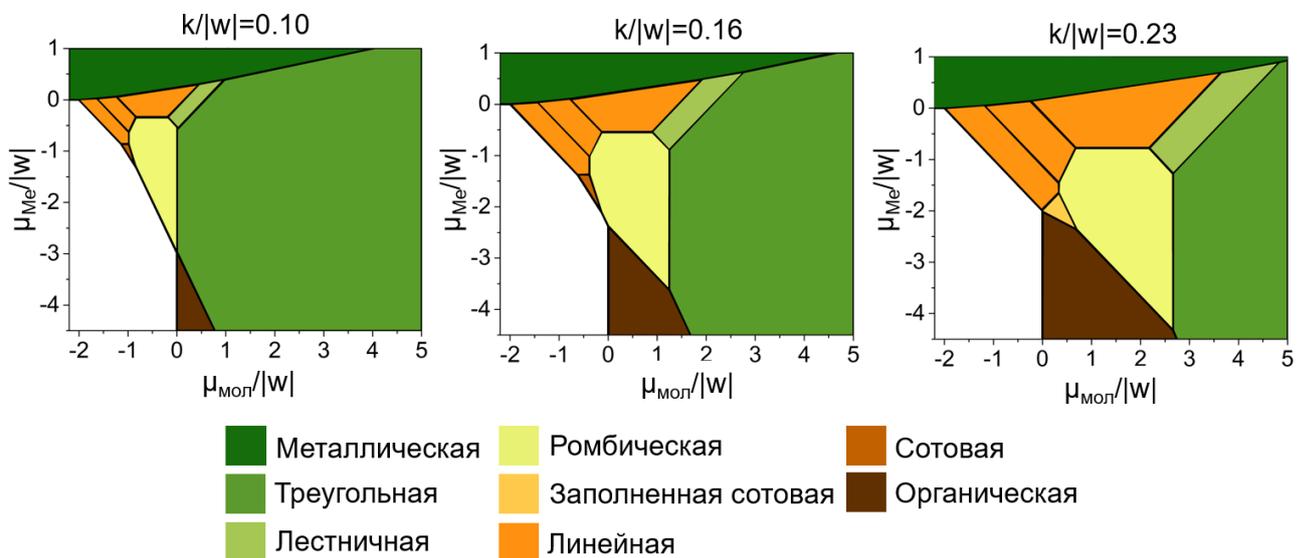


Рисунок 4.4 – Фазовые диаграммы основного состояния ($RT/|w| = 0$) решеточной модели ПМОС в координатах (μ_{mol}, μ_{Me}) при разном значении параметра $k/|w|$

Основные последствия увеличения значения k для фазового поведения модельного металлорганического слоя следующие. Во-первых, области существования фаз, характеризующихся более низким координационным числом металла, расширяются, при этом сужается область существования фазы с наибольшей координацией (треугольная фаза). Во-вторых, поры сотовой структуры заполняются молекулами. В-третьих, фазу с четверной координацией (ромбическая) становится невозможно получить напрямую путем конденсации поверхностного металлорганического газа. Эти наблюдения качественно согласуются 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.

Моделирование методом Монте-Карло

Моделирование выполнялось на треугольной решетке с линейным размером $L = 48$ с периодическими граничными условиями. Для достижения равновесного состояния и вычисления средних по ансамблю характеристик использовалось $1.5 \cdot 10^6$ шагов Монте-Карло.

На рисунке 4.5 представлены изотермы адсорбции при постоянном химическом потенциале металла при $RT/|w| = 0.017$. Горизонтальные плато на приведенных графиках соответствуют области существования стабильных фаз. Каждому плато соответствует среднее значение плотности наблюдаемой структуры. Эти значения плотности хорошо согласуются со значениями, характерными для элементарных ячеек идеальных фаз (пунктирные линии на графиках).

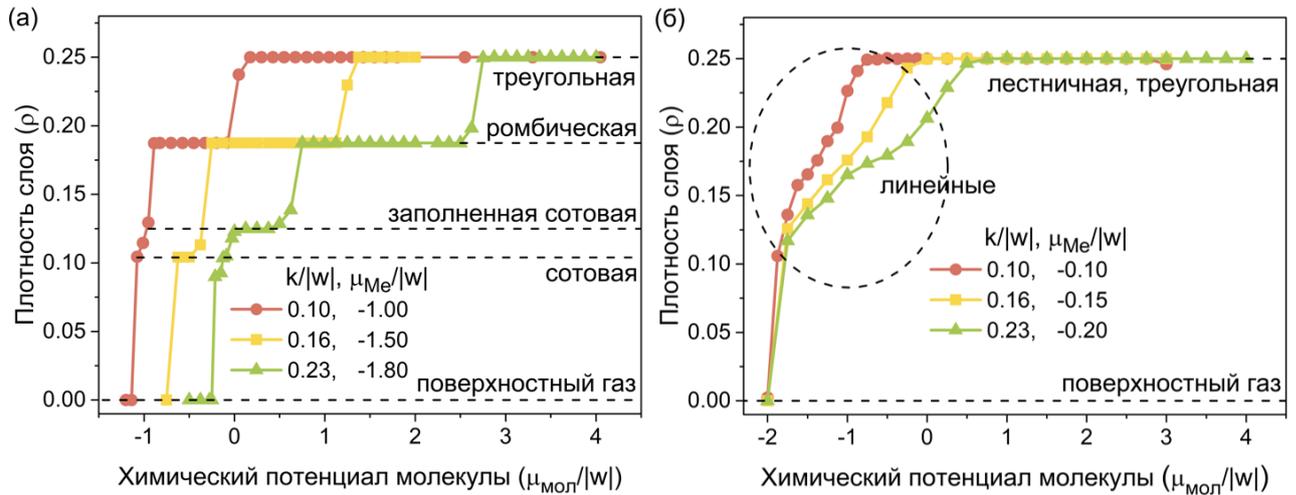


Рисунок 4.5 – Изотермы адсорбции при $RT/|w| = 0.017$ и разных значениях параметра $k/|w|$. Пунктирными линиями показаны плотности, характерные для каждой фазы в основном состоянии

В моделировании наблюдались все структуры, приведенные на фазовой диаграмме основного состояния адсорбционного слоя (Рисунки 4.4, 4.6). Структура с координационным числом металла, равным 5, появлялась в отдельных точках в смеси с элементами с шестерной координацией (Рисунок 4.6д). На рисунке 4.5а отчетливо видно, как по мере увеличения значения k расширяются области существования фаз с координацией металла от 2 до 4.

Используя рассчитанные изотермы адсорбции (Рисунок 4.5) и полученные в результате моделирования мгновенные изображения модельного металлорганического слоя, можно выяснить механизм перехода одной фазы в другую. Одни фазовые переходы характеризуются скачком плотности (переход первого рода) и наблюдаются при образовании фазы путем конденсации поверхностного газа, а также при разрыве и образовании связей молекула–металл. Последнее происходит при изменении координационной геометрии слоя. Указанными признаками характеризуются следующие переходы: переход из поверхностного газа в любую металлорганическую фазу, переходы из сотовой в ромбическую структуру, из ромбической в лестничную структуру, и из ромбической в треугольную структуру. Другие фазовые переходы

характеризуются постепенным изменением плотности (непрерывный фазовый переход) и наблюдаются при переходе между фазами, имеющими в своей структуре схожие элементы. Такой переход происходит, например, между линейными фазами по мере изменения их плотности (Рисунок 4.5б).

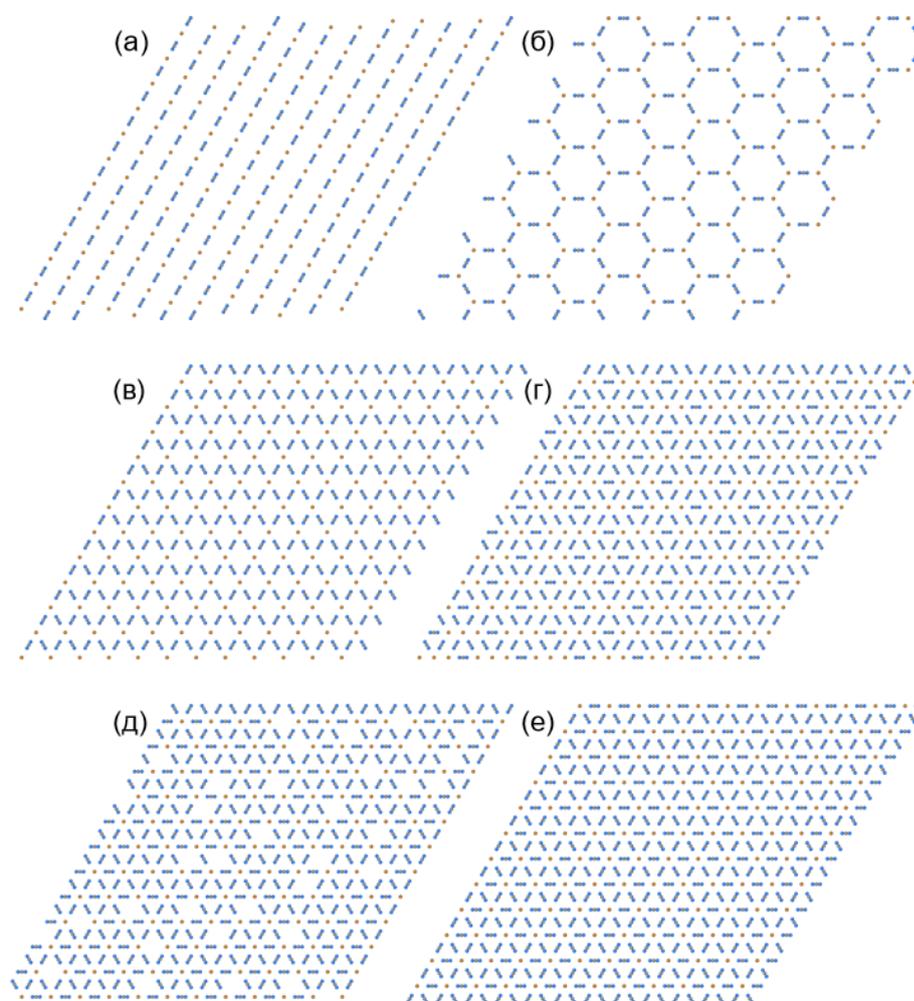


Рисунок 4.6 – ПМОС, наблюдаемые при моделировании методом Монте-Карло при температуре $RT/|w| = 0.017$ при фиксированных значениях химического потенциала компонентов: (а) – наименее плотная линейная при $k = 0.1, \mu_{Me} = -1.0, \mu_{Mol} = 2.25$; (б) – сотовая при $k = 0.16, \mu_{Me} = -1.5, \mu_{Mol} = -0.5$; (в) – ромбическая при $k = 0.23, \mu_{Me} = -1.8, \mu_{Mol} = 1.63$; (г) – лестничная при $k = 0.23, \mu_{Me} = -0.7, \mu_{Mol} = 2.25$; (д) – смесь пятерной и шестерной координаций при $k = 0.1, \mu_{Me} = -1.0, \mu_{Mol} = 2.25$; (е) – треугольная при $k = 0.23, \mu_{Me} = -1.8, \mu_{Mol} = 3.38$

Выводы

В случае азотсодержащих функциональных групп (нитрильная, пиридинная, дииминная), зависимость энергии координации на одну молекулу от числа координируемых молекул линейная. В случае тройной и выше координации важную роль в фазовом поведении металлоорганического адсорбционного слоя играют стерические отталкивания между функциональными группами в координационном окружении металла.

Увеличение размера функциональной группы приводит к большему фазовому разнообразию: наблюдаются линейные (двойная координация) и сетчатые структуры, образованные разными координационными мотивами (от тройной до шестерной координации). Уменьшение размера функциональных групп линейных молекул–линкеров способствует формированию плотноупакованных структур с высокой координацией металла.

4.1.1.2 Терефталевая кислота и железо на поверхности Cu(100)

Литературные данные

Терефталевая кислота (ТФК, $C_6H_4(COOH)_2$) является модельной системой для изучения координационных сетей на поверхностях. Молекула ТФК может образовывать водородные связи с другими молекулами благодаря наличию карбоксильных групп ($-COOH$). При адсорбции молекулы ТФК на реакционноспособных поверхностях происходит депротонирование группы $-COOH$. Это позволяет молекуле дополнительно образовывать координационные связи с адсорбированными атомами или ионами металла [40, 56, 64, 79, 93, 98, 110, 162–164].

Lingenfelder и сотр. [64] и Tait и сотр. [93] с помощью СТМ наблюдали образование упорядоченных металлоорганических структур в монослое молекул ТФК и атомов Fe на поверхности Cu(100). Анализируя изображения СТМ, авторы выявили в системе различные типы взаимодействий молекула–молекула и молекула–металл. Во-первых, водородная связь, образованная атомами кислорода

депротонированной карбоксильной группы одной молекулы ТФК и атомами водорода бензольного кольца другой («перпендикулярная» водородная связь). Во-вторых, водородная связь, в образовании которой участвует по одному атому кислорода депротонированной группы $-\text{COOH}$ и водорода бензольного кольца от каждой молекулы («параллельная» водородная связь). Кроме того, авторы выявили два типа координационных взаимодействий ТФК–Fe. На первом этапе эксперимента [64, 93] поверхность Cu(100) была покрыта монослоем молекул ТФК. Монослой имеет структуру, представляющую собой параллельные ряды депротонированных молекул ТФК, связанных друг с другом параллельными водородными связями [165, 166]. В результате последующей адсорбции атомов Fe на поверхность Cu(100), покрытую молекулами ТФК, образуются упорядоченные структуры ТФК–Fe. При низком соотношении Fe–ТФК ($\sim 0,25 - 0,4$ атомов Fe на молекулу ТФК) образуется фаза «клеверный лист». Эта структура образована одним атомом Fe, окруженным четырьмя молекулами ТФК так, что элементы этой фазы напоминают клеверный лист. Каждый из таких элементов соединен с другим посредством водородных связей между перпендикулярно ориентированными молекулами ТФК. Gambardella и сотр. [98] не указывают тип водородной связи, участвующей в формировании фазы «клеверный лист», но по снимкам СТМ и предложенной авторами модели можно сделать вывод о том, что между соседними «листьями» скорее параллельная, чем перпендикулярная водородная связь. При относительно высоком соотношении Fe–ТФК ($\sim 0,8 - 1,0$ атомов Fe на молекулу ТФК) возникает «лестничная фаза». Эта структура состоит из смежных двойных рядов молекул ТФК, связанных перпендикулярно расположенными молекулами ТФК через координацию Fe–карбоксилат. На одном снимке СТМ наблюдается две разновидности такой структуры. При увеличении соотношения Fe–ТФК до 1.2 в монослое появляется «сетчатая» фаза. В отличие от упомянутых выше металлоорганических структур в «сетчатой» фазе отсутствуют водородные связи, она стабилизирована только координационными связями. Изображения СТМ этой фазы были также получены Tait и сотр. [93] и Stepanow и сотр. [163]. Кроме того,

когда относительная концентрация атомов Fe на молекулу ТФК составляет 0.9, после отжига при 450 – 500 К наблюдается «переплетенная» фаза, характеризующаяся наибольшей плотностью монослоя.

Модель и анализ основного состояния

В качестве модели поверхности Cu(100) использовалась квадратная решетка с параметром a . Узлами решетки являются полости между четырьмя атомами меди на поверхности Cu(100). Такой выбор основан на экспериментальных данных, указывающих на то, что атомы железа, центры бензольных колец и атомы углерода карбоксильных групп адсорбированных молекул ТФК занимают исключительно эти центры на поверхности Cu(100) [39, 64, 93, 166–168]. Кроме того, во всех экспериментально обнаруженных структурах молекулы ТФК располагаются на поверхности вдоль двух взаимно перпендикулярных направлений, что также удобно описывать в рамках квадратной решетки. Далее, все расстояния указаны в единицах параметра решетки a .

Так как депротонированная молекула ТФК состоит из трех основных элементов – бензольного кольца и двух групп $-\text{COO}^-$, она была представлена на квадратной решетке в виде тримера. Атом Fe занимает одно место на решетке. В рамках этой модели были построены решеточные модели фаз, найденных в эксперименте [64, 93] (Рисунок 4.7). Это «лестничная» фаза, обозначенная как А, фаза «клеверный лист» – В, «сетчатая» фаза – С, «переплетенная» фаза – D и чистая фаза ТФК. Были рассмотрены два структурных α - и β -изомера фазы С, которые всегда сосуществуют на поверхности.

Анализ экспериментально установленных структур адсорбционного монослоя позволяет сформулировать ряд правил и ограничений, накладываемых на взаимные расположения молекул (Рисунок 4.8). Эти правила вводятся с учетом размера, формы молекул и распределения зарядов. Недоступные для адсорбции узлы решетки показаны на рисунке 4.8 красными крестиками.

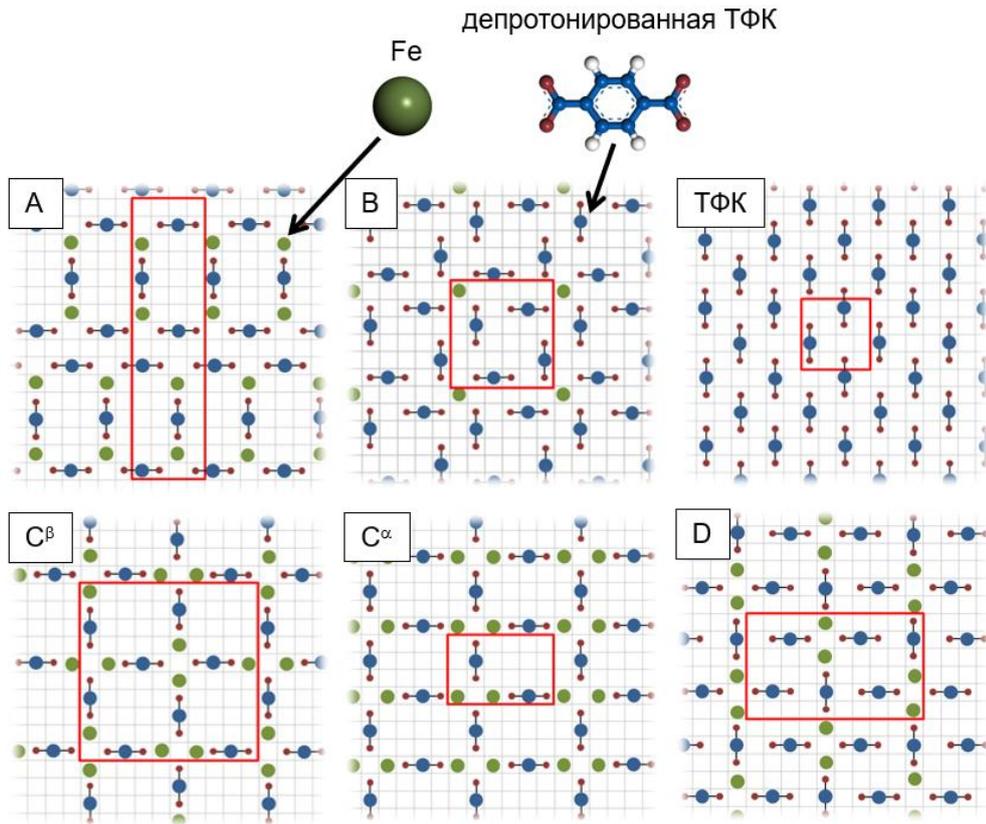


Рисунок 4.7 – Решеточные модели экспериментально наблюдаемых структур в адсорбционном монослое ТФК–Fe/Cu(100)

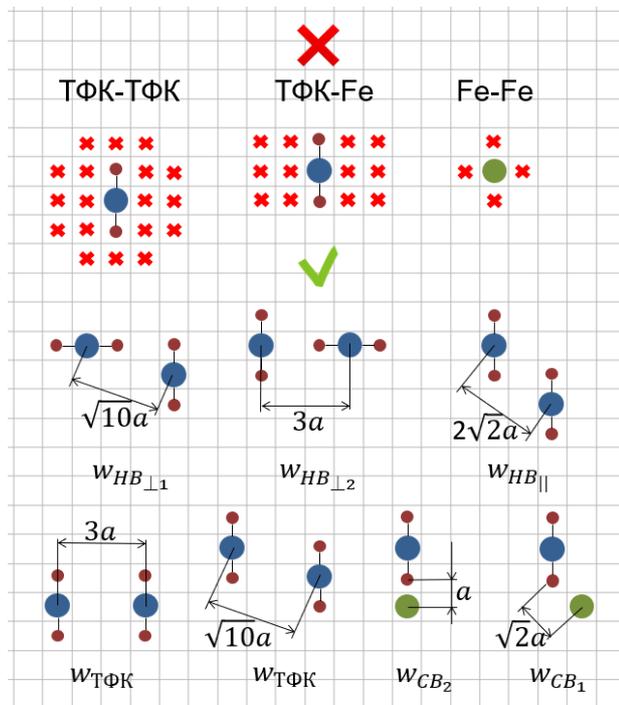


Рисунок 4.8 – Запрещенные и разрешенные состояния и взаимодействия в решеточной модели ТФК–Fe/Cu(100)

Для каждой пары молекул ТФК расстояния вычислялись между центрами бензольных колец молекул. Минимальное расстояние между молекулами ТФК, ориентированными параллельно друг другу, соответствует двойной параллельной водородной связи $w_{HB\parallel}$. Она образуется между депротонированными группами $-COO^-$ и атомами водорода бензольного кольца двух соседних молекул ТФК. По литературным данным энергия двойной водородной связи $w_{HB\parallel}$ близка к -10 кДж/моль [167]. Это взаимодействие было выбрано в качестве единицы энергии. Далее, все энергетические параметры модели, такие как химические потенциалы μ_i компонентов и энергии взаимодействия w_i , измеряются в единицах $w_{HB\parallel}$, если не указано иное.

Ввиду наличия небольших положительных зарядов на атомах водорода молекул ТФК, адсорбированных на Cu(100), на расстояниях $3a$ и $\sqrt{10}a$ возникают слабые электростатические отталкивания $w_{ТФК}$ между параллельно ориентированными молекулами. В модели предполагается, что эти отталкивания пренебрежимо малы на расстояниях больше $\sqrt{10}a$.

В представленной модели рассматривается двойная $w_{HB\perp 2}$ и одинарная $w_{HB\perp 1}$ водородные связи между соседними молекулами ТФК, ориентированными перпендикулярно друг другу. В этой модели они возникают на расстояниях $3a$ и $\sqrt{10}a$, соответственно. Относительное значение энергии $w_{HB\perp 2}$ двойной водородной связи между перпендикулярно ориентированными по отношению друг к другу молекулами ТФК было определено на основании следующего экспериментально установленного факта. Известно, что при адсорбции молекул ТФК на поверхность меди образуется именно фаза с параллельной ориентацией молекул ТФК [64, 93, 165–167, 169, 170]. Это указывает на то, что двойная водородная связь $w_{HB\parallel}$ между параллельно ориентированными друг к другу молекулами сильнее, чем аналогичная связь $w_{HB\perp 2}$ между перпендикулярно ориентированными молекулами. Однако эти взаимодействия должны быть соизмеримы, поскольку и то, и другое экспериментально наблюдается в металлоорганических структурах ТФК–Fe. Анализ основного состояния модели

показывает, что при постепенном повышении химического потенциала ТФК в газовой фазе приводит к образованию на поверхности твердого тела фазы ТФК с параллельной ориентацией молекул при условии, что $w_{HB\parallel} < w_{HB\perp 2} < 2w_{HB\perp 1}$. В предложенной модели энергии двойной $w_{HB\perp 2}$ и одинарной $w_{HB\perp 1}$ перпендикулярных водородных связей равны -0.6 и -0.35 соответственно. Следует отметить, что одинарная водородная связь образуется в метастабильных состояниях чистой фазы ТФК, наблюдаемых экспериментально с помощью СТМ [167]. Этим обусловлено повышенное значение энергии одинарной водородной связи $w_{HB\perp 1}$ по сравнению с двойной $w_{HB\perp 2}$. Взаимодействие между перпендикулярно ориентированными молекулами ТФК, находящимися на расстояниях больше $\sqrt{10}a$, считается нулевым.

Основными межмолекулярными взаимодействиями в рассматриваемой системе являются координационные связи между адсорбированными атомами железа и депротонированными молекулами ТФК. Эти взаимодействия определяют симметрию образующихся фаз. Обычно выделяют два типа координационных взаимодействий между депротонированными молекулами ТФК и атомами Fe: монодентатное и бидентатное взаимодействия карбоксилат–Fe [39, 64, 102, 168]. Эти взаимодействия учитываются следующим образом: w_{CB_1} – энергия взаимодействия молекулы ТФК с атомом Fe, когда в образовании связи ТФК–Fe участвует один атом кислорода группы $-\text{COO}^-$; w_{CB_2} – энергия взаимодействия молекулы ТФК с атомом Fe, когда в координационную связь вовлечены оба атома кислорода группы $-\text{COO}^-$. Принимая во внимание частично положительные заряды водородов адсорбированной молекулы ТФК и атомов Fe [93, 168] и собственный размер молекулы ТФК, парные конфигурации, в которых атом Fe находится ближе $2a$ от сторон молекулы ТФК, исключаются.

Учитывая положительные заряды адсорбированных атомов Fe [93, 168], дополнительно считается, что два атома железа не могут располагаться на соседних центрах поверхности Cu(100). На больших расстояниях слабое электростатическое отталкивание w_{Fe} между адсорбированными атомами железа обратно

пропорционально расстоянию и исчезает на расстоянии $\sqrt{10}a$ [171–174]. Это также хорошо согласуется с изображениями СТМ металлоорганического слоя [64, 93], где островки железа не наблюдаются при низких концентрациях металла.

Энергии связи молекулы ТФК и атома Fe с поверхностью меди учитывались неявно в химических потенциалах этих компонентов.

На основе принципа минимума большого потенциала $\Omega = \Omega(\mu_{\text{ТФК}}, \mu_{\text{Fe}}, w_{\text{CB}_1}, w_{\text{CB}_2}, w_{\text{HB}_{\perp 2}}, w_{\text{HB}_{\perp 1}}, w_{\text{ТФК}}, w_{\text{Fe}}) \rightarrow \min$ в равновесном состоянии открытой термодинамической системы было проанализировано основное состояние адсорбционного монослоя ($T = 0\text{K}$) при разных соотношениях $w_{\text{CB}_2}/w_{\text{CB}_1}$.

В результате процедуры глобальной оптимизации установлено, что в рамках предполагаемого на основании анализа экспериментальных данных набора парных взаимодействий [64, 93, 168] невозможно объяснить образование фазы «клеверный лист» (В) и «переплетенной» фазы (D) при любом значении соотношения $w_{\text{CB}_2}/w_{\text{CB}_1}$. Это свидетельствует о более сложном комплексе взаимодействий между адсорбатами в реальном адсорбционном слое ТФК–Fe/Cu(100).

Установлено, что для формирования большинства фаз, наблюдаемых в эксперименте, соотношение $w_{\text{CB}_2}/w_{\text{CB}_1}$ должно находиться в диапазоне от 1.5 до 1.7. Это означает, что энергия монодентатного взаимодействия Fe–карбоксилат чуть больше, чем половина энергии бидентатной координации. Предполагается, что причиной этого является деформация хелатного комплекса, образованного атомом железа и депротонированной карбоксильной группой. Для дальнейших расчетов параметры w_{CB_2} и w_{CB_1} были выбраны равными 3 и 1.8. При этих значениях параметров модель воспроизводит три экспериментально наблюдаемые структуры и генерирует только одну дополнительную фазу. Кроме того, значение соотношения $w_{\text{CB}_2}/w_{\text{CB}_1}$ близко к оценке этого соотношения квантово-химическими методами в газовой фазе. Расчеты выполнялись в рамках кода DMol³ программного пакета Materials Studio [175]. Параметры расчетов приведены в таблице 4.3. Во-первых, были определены атомные заряды на адсорбированной

молекуле ТФК. С целью их расчета была проведена геометрическая оптимизация депротонированной молекулы ТФК на поверхности Cu(100) (четыре атомных слоя) согласно методике 4. Оптимизированная структура молекулы ТФК на поверхности Cu(100) с рассчитанными зарядами Малликена представлены на рисунке 4.9. Как видно, отрицательный заряд локализован на атомах кислорода группы $-\text{COO}^-$, а атомы водорода фенильного кольца имеют частичный положительный заряд.

Таблица 4.3 – Основные параметры квантово-химических расчетов

Приближение/функционал	ОГП/РВЕ [176]
Метод расчета	неограниченный по спину
Дисперсионная коррекция	TS [143]
Базисный набор	DNP
Критерии сходимости самосогласованного цикла	$1 \cdot 10^{-6}$ Хартри
Критерии сходимости геометрической оптимизации	по энергии $1 \cdot 10^{-5}$ Хартри по силе 0.002 Хартри/Å

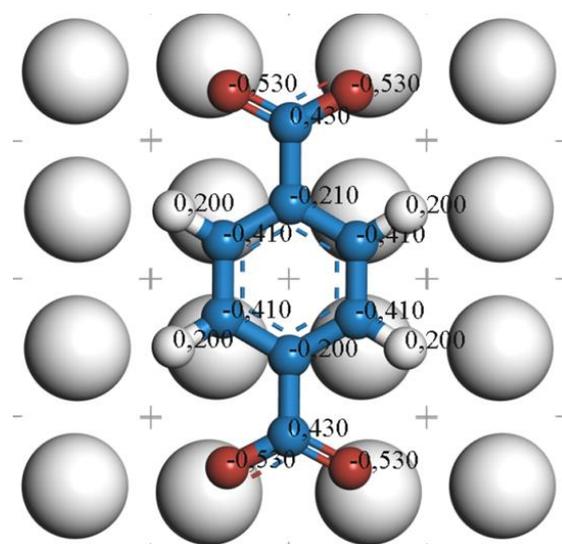


Рисунок 4.9 – Молекула ТФК на Cu(100) после геометрической оптимизации с зарядами по Малликену

Чтобы оценить значение отношения w_{CB_1}/w_{CB_2} , были выполнены квантово-химические расчеты систем, представленных на рисунке 4.10. Расчеты проводились в вакууме без учета поверхности меди согласно методике 1б. Полученные в результате таких расчетов соотношения w_{CB_1}/w_{CB_2} лежат в интервале 0.63 – 0.85, что близко к значениям, полученным из анализа основного состояния решеточной модели (0.6 – 0.7).

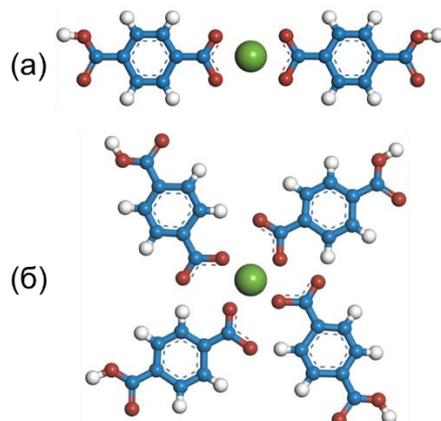


Рисунок 4.10 – Комплексы ТФК–Fe с двойной и четверной координацией, которые были использованы для оценки энергии монодентатной (а) и бидентатной (б) связей Fe–карбоксилат

Путем вычисления всех расстояний между центром молекулы ТФК и адсорбированным атомом Fe для каждой фазы были построены функции радиального распределения (Рисунок 4.11).

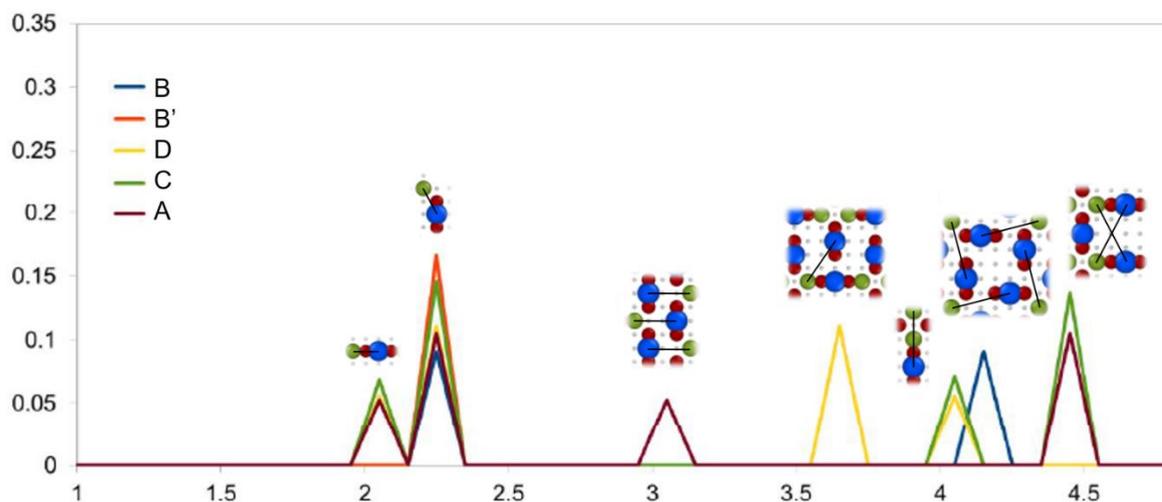


Рисунок 4.11 – Функции радиального распределения для пар ТФК–Fe

Согласно анализу этих функций, наиболее вероятной причиной появления фаз В и D является дальнедействующее электростатическое притяжение между отрицательно заряженными $-\text{COO}^-$ группами молекулы ТФК и положительно заряженным ионом железа. Для фаз В и D характерны уникальные пики при расстояниях между центром молекулы ТФК и адсорбированным атомом Fe при $r = \sqrt{17}a$ и $r = \sqrt{13}a$, соответственно.

По этой причине в описанную выше решеточную модель были включены эффективные дальнедействующие взаимодействия w_{distD} и w_{distB} (Рисунок 4.12), возникающие на расстояниях $\sqrt{8}a$ и $\sqrt{10}a$ между группой $-\text{COO}^-$ и атомом Fe соответственно.

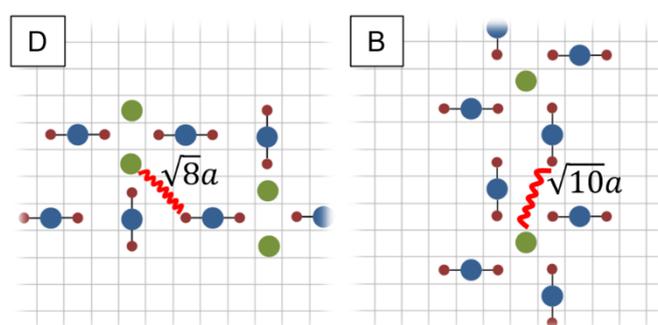


Рисунок 4.12 – Дальнедействующие взаимодействия в решеточной модели адсорбционного слоя ТФК–Fe/Cu(100)

К сожалению, физическая природа этого взаимодействия не выявлена. Это может быть чисто электростатическое взаимодействие, взаимодействие через подложку или их комбинация. Предполагалось, что взаимодействия w_{distD} и w_{distB} относительно слабые, а w_{distD} в 1.5 раза сильнее, чем w_{distB} из-за меньшего расстояния между группой $-\text{COO}^-$ и атомом Fe. Связанные с этим изменения на фазовой диаграмме основного состояния показаны на рисунке 4.13. Как видно из диаграмм, фаза «клеверный лист» (В) и «переплетенная» фаза (D) возникают при значении $w_{distB}/|w_{HB||}$ близком к 0.3. При более сильном взаимодействии, например, $w_{distB} = -0.4$, фаза А исчезает. Таким образом, определен набор межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих в разработанной решеточной модели существование всех экспериментально наблюдаемых структур.

Полученная фазовая диаграмма представлена на рисунке 4.14. На исследуемой области фазовой диаграммы (Рисунок 4.14) появляются две дополнительные фазы (фазы D' и F), которые не наблюдаются на изображениях СТМ, но которые, вероятно, могут образовываться в адсорбционном слое.

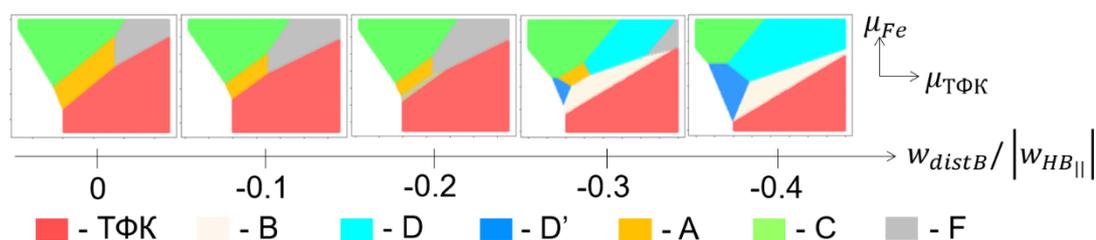


Рисунок 4.13 – Фазовые диаграммы основного состояния решеточной модели ТФК–Fe/Cu(100) в координатах $(\mu_{\text{ТФК}}, \mu_{\text{Fe}})$, рассчитанные при различных значениях энергии дальнедействующих взаимодействий ТФК–Fe $w_{\text{dist}B}$.

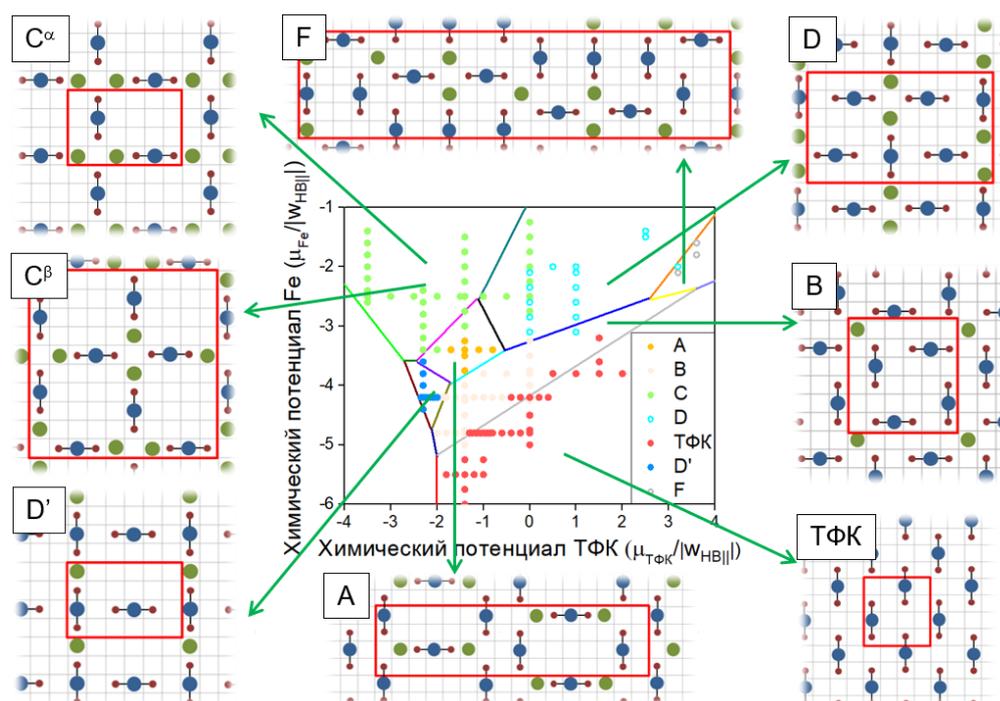


Рисунок 4.14 – Фазовая диаграмма решеточной модели ТФК–Fe/Cu(100) в координатах $(\mu_{\text{ТФК}}, \mu_{\text{Fe}})$. Сплошные линии соответствуют основному состоянию системы $(RT/|w_{\text{NB}}|| = 0)$, а символы – точкам $(\mu_{\text{ТФК}}, \mu_{\text{Fe}})$, в которых наблюдались указанные фазы в моделировании методом Монте-Карло при $RT/|w_{\text{NB}}|| = 0.3324$. Незакрашенными символами показаны фазы, возникающие только на меньших решетках

Моделирование методом Монте-Карло

Моделирование построенной решеточной модели проводилось на квадратной решетке $L \times L$ с периодическими граничными условиями. Размер решетки варьировался от $L = 24$ до $L = 60$ в зависимости от размера элементарной ячейки рассматриваемых фаз. Для уравнивания системы выполнялось $10^6 - 10^7$ шагов Монте-Карло в зависимости от сложности фазы.

Структура фазовой диаграммы основного состояния была верифицирована моделированием методом Монте-Карло при ненулевых температурах. Точки $(\mu_{\text{ТФК}}, \mu_{\text{Fe}})$, в которых указанная фаза появляется при моделировании методом Монте-Карло, показаны символами на рисунке 4.14. Как видно, структура диаграммы в целом подтверждается, хотя области существования фаз немного смещены.

Увеличение химического потенциала Fe в газовой фазе над монослоем ТФК (Рисунок 4.15а) приводит к образованию фазы В (Рисунок 4.15б).

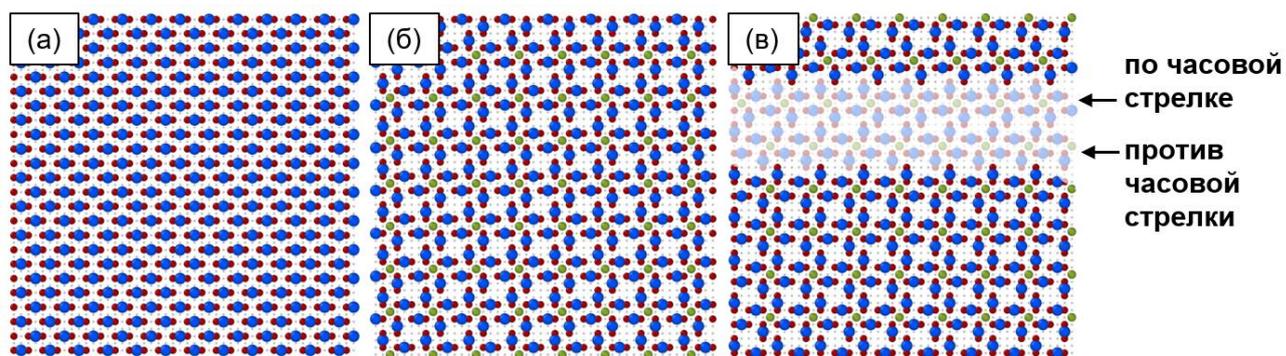


Рисунок 4.15 – Структуры фаз ТФК и В, возникающих при моделировании методом Монте-Карло при различных значениях химического потенциала компонентов, измеренных в единицах $|w_{\text{HB}}|$: (а) фаза ТФК при $\mu_{\text{ТФК}} = 0.0, \mu_{\text{Fe}} = -4.8$; (б) фаза В при $\mu_{\text{ТФК}} = -1.9, \mu_{\text{Fe}} = -4.2$; (в) фаза В, состоящая из двух энантиомерных форм при $\mu_{\text{ТФК}} = -1.4, \mu_{\text{Fe}} = -4.0$

Были воспроизведены две экспериментально установленные энантиомерные формы фазы В (Рисунок 4.15в). В одном из них «листья клевера» закручены по часовой стрелке, а в другом – против часовой стрелки. Следует отметить, что

сосуществование энантиомерных островков фазы В в адсорбционном монослое не влечет за собой образование дислокации. Избыточная энергия границы между энантиомерными участками в модели равна нулю.

Если химический потенциал ТФК в газовой фазе низок для образования монослоя ТФК, то повышение химического потенциала Fe приводит к самосборке либо фазы D', либо фазы С (Рисунок 4.16) в зависимости от химического потенциала ТФК. Фаза D имеет маленькую область существования и всегда возникает в результате конденсации поверхностного газа. Напротив, фаза С существует в широком диапазоне значений ($\mu_{\text{ТФК}}, \mu_{\text{Fe}}$) в виде двух энергетически эквивалентных изомеров (Рисунок 4.16б,в).

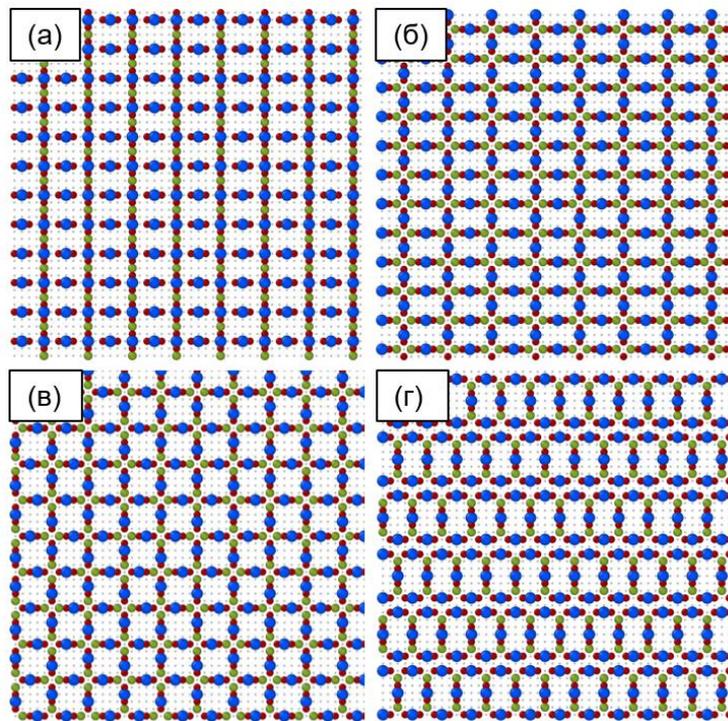


Рисунок 4.16 – Структуры фаз А, D' и С, наблюдаемых при моделировании методом Монте-Карло: (а) фаза D' при $\mu_{\text{ТФК}} = -2.3, \mu_{\text{Fe}} = -4.2$; (б) α -изомер фазы С при $\mu_{\text{ТФК}} = -3.5, \mu_{\text{Fe}} = -2.4$; (в) β -изомер фазы С при $\mu_{\text{ТФК}} = -2.3, \mu_{\text{Fe}} = -2.4$; (д) фаза А при $\mu_{\text{ТФК}} = -1.4, \mu_{\text{Fe}} = -3.5$. Химические потенциалы компонентов измерены в единицах $|w_{\text{HB}}|$

При рассмотренном наборе параметров модели в монослое при ненулевых температурах появляется только один тип «лестничной» фазы (А) (Рисунок 4.16г).

Второй тип фазы А [64] в адсорбционном монослое не образуется. Это метастабильное состояние, а не фаза в термодинамическом смысле. Примечательно, что в экспериментах СТМ не были получены изображения чистых фаз А обоих типов.

С использованием этой модели оказалось возможным воспроизвести идеальную структуру фаз D и F в моделировании методом Монте-Карло только на небольших ячейках. При моделировании на относительно больших ячейках получались только смеси, состоящие из структур А, В, С, D и F (Рисунок 4.17). Анализ основного состояния модели показывает, что трудности моделирования могут быть связаны с очень близкими значениями полной энергии для D, F и ряда других структур, сосуществующих при высокой плотности металлоорганического слоя. Высокая плотность адсорбционного слоя вместе с сильными координационными взаимодействиями усложняют динамику системы. Это наблюдение хорошо согласуется с результатами экспериментов СТМ и ДМЭ [93]. Известно, что картина ДМЭ становится размытой при высокой плотности металлоорганического слоя. Информация о локальной структуре, полученная с помощью СТМ, демонстрирует множество сосуществующих металлоорганических структур.

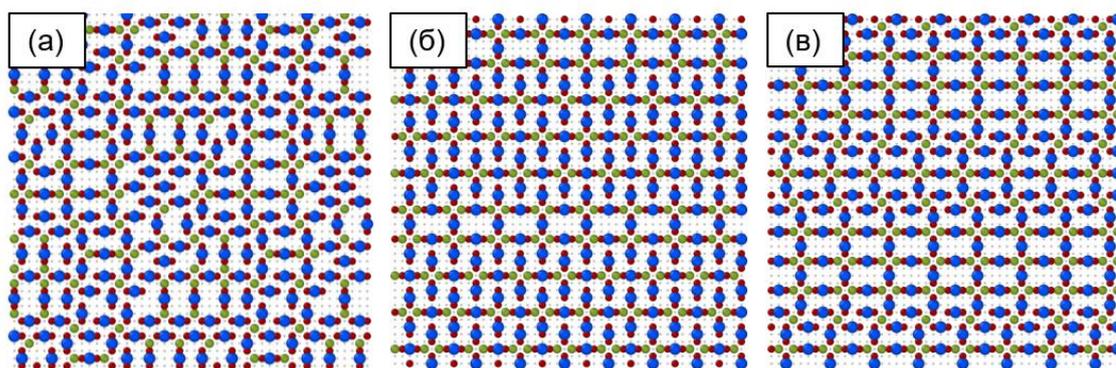


Рисунок 4.17 – Изображения монослоя, полученные в результате моделирования методом Монте-Карло в области существования фазы D: (а) $\mu_{\text{ТФК}} = 0.5$, $\mu_{\text{Fe}} = -2.5$; (б) $\mu_{\text{ТФК}} = 3.2$, $\mu_{\text{Fe}} = -2.0$; (в) $\mu_{\text{ТФК}} = 2.5$, $\mu_{\text{Fe}} = -2.0$. Химические потенциалы компонентов измерены в единицах $|w_{\text{HB}}|$

На рисунке 4.18 представлены изотермы адсорбции, рассчитанные при $RT/|w_{HB||}| = 0.3324$. Горизонтальные плато на этих кривых соответствуют устойчивым фазам с присущим каждой из них значением покрытия поверхности. Как видно из рисунка 4.18а, химический потенциал ТФК в газовой фазе задает начальное покрытие поверхности и определяет последовательность появления фаз в монослое при увеличении химического потенциала Fe. В большинстве случаев самосборка металлоорганических структур начинается с прекурсорного монослоя молекул ТФК с последующим осаждением атомов Fe из газовой фазы, как это было сделано в эксперименте [64, 93]. Исключением являются фазы С и D', которые возникают при очень низких парциальных давлениях ТФК из поверхностного газа. Следует отметить, что фаза D' может возникать исключительно из поверхностного газа при низких химических потенциалах железа и терефталевой кислоты. Вероятно, это является причиной того, что фаза D' не наблюдается в экспериментах СТМ, которые проводились с монослоем ТФК в качестве прекурсора [64, 93].

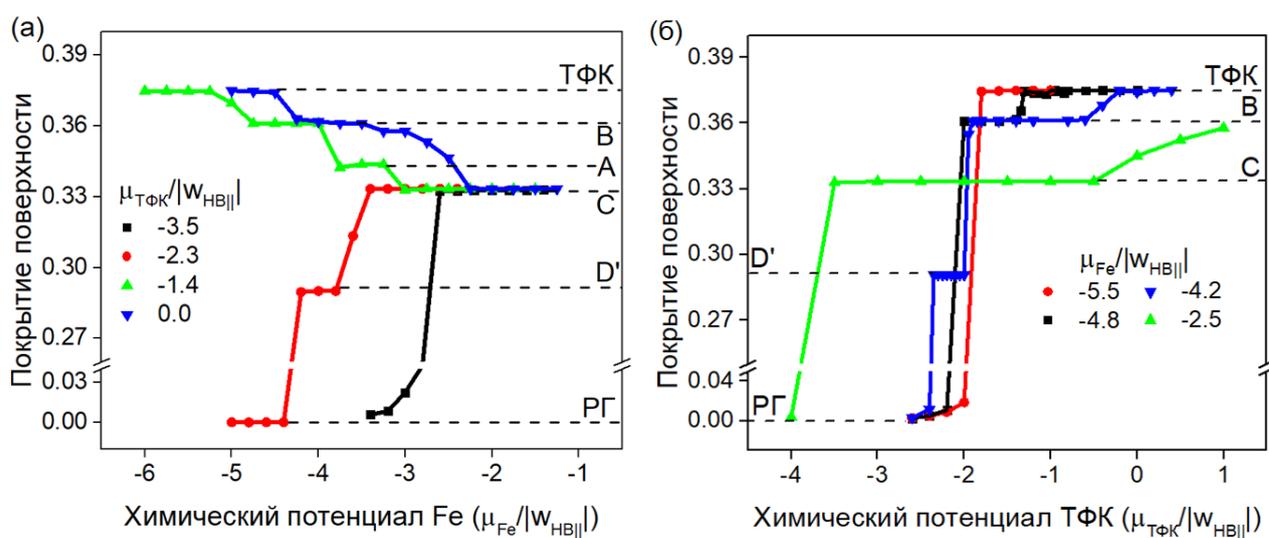


Рисунок 4.18 – Изотермы адсорбции при $\mu_{TFC} = const$ (а) и $\mu_{Fe} = const$ (б) при $RT/|w_{HB||}| = 0.3324$. Пунктирными линиями показаны значения покрытия поверхности для каждой фазы в основном состоянии модели ($RT/|w_{HB||}| = 0$)

На рисунке 4.18б видно, что самосборка фаз ТФК, В, D', С возможна из поверхностного газа при постепенном повышении парциального давления ТФК

при фиксированном парциальном давлении железа. В этом случае адсорбция молекул ТФК на поверхности Cu(100) инициирует поверхностную конденсацию металлоорганических структур. Это проявляется в резком изменении покрытия поверхности. Фазы D' и C представляют собой наименее плотную и наиболее плотную металлоорганические структуры, возникающие из поверхностного газа. Последующее увеличение химического потенциала ТФК приводит к образованию других металлоорганических структур, характеризующихся более высоким покрытием поверхности и пониженным содержанием железа. В итоге образуется монослой ТФК.

На рисунке 4.19 показано, как потенциальная энергия металлоорганического слоя зависит от химического потенциала Fe в газовой фазе. С ростом химического потенциала Fe средняя энергия межмолекулярных взаимодействий в стабильных фазах не меняется. Фаза C имеет наименьшую потенциальную энергию на один центр решетки (-5.25). Это связано с тем, что фаза C стабилизирована только сильными координационными связями. Потенциальная энергия фаз A и B выше, так как в дополнение к координационным связям их структура частично стабилизирована водородными связями. В фазе A имеются две параллельные водородные связи на одну бидентатную и две монодентатные координации карбоксилат-Fe. Поэтому средняя потенциальная энергия фазы A составляет -4.75 , что несколько выше энергии фазы C. Вклад водородных связей в потенциальную энергию фазы B является преобладающим. Имеется одна параллельная водородная связь $w_{HB||}$ и четыре одинарных водородных связи на две монодентатные координационные связи $w_{HB\perp 1}$. В результате средняя потенциальная энергия фазы B (-3.66) значительно превышает соответствующие значения для фаз C и A. Потенциальная энергия монослоя ТФК самая высокая (-2.5) из-за наличия только водородной связи. Значения потенциальной энергии на центр решетки, полученные при моделировании методом Монте-Карло, хорошо согласуются с расчетами основного состояния.

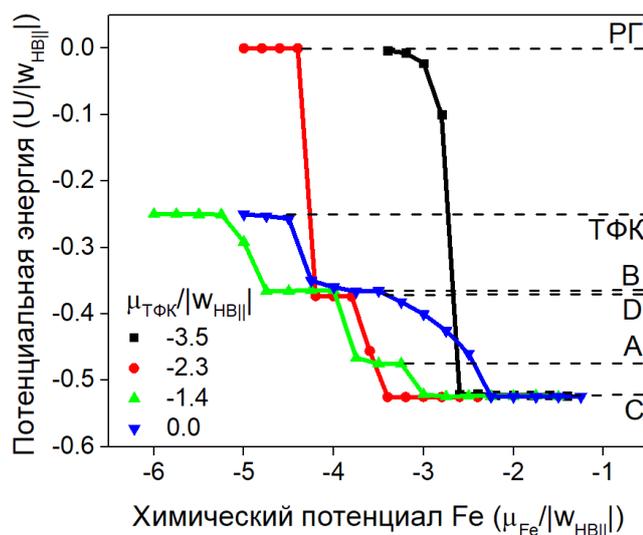


Рисунок 4.19 – Зависимость потенциальной энергии слоя (на один центр решетки) от химического потенциала Fe при $\mu_{\text{ТФК}} = \text{const}$ и $RT/|w_{\text{HB||}}| = 0.3324$.

Пунктирными линиями показаны значения потенциальной энергии для каждой фазы в основном состоянии модели ($RT/|w_{\text{HB||}}| = 0$)

Выводы

Выявлен набор межмолекулярных взаимодействий, направляющих самосборку монослоя ТФК–Fe/Cu(100). Самосборка всех экспериментально наблюдаемых металлоорганических структур не может быть объяснена с точки зрения короткодействующих взаимодействий, таких как водородные связи и координационные связи металл–карбоксилат, предложенные и обсуждавшиеся в более ранних работах. Показано, что дальнедействующее взаимодействие ТФК–Fe является необходимым условием для самосборки двух металлоорганических фаз: «клеверный лист» (B) и «переплетенной» фазы (D).

В адсорбционном слое ТФК–Fe/Cu(100) образуется ряд металлоорганических структур с двумерными порами, отличающихся набором межмолекулярных взаимодействий и соотношением ТФК:Fe. Одни из них можно классифицировать как непрерывные, так как молекулы ТФК во всех направлениях связаны координационными взаимодействиями и образуют непрерывные сетки. Другие пористые структуры образованы как координационными связями, так водородными и/или дальнедействующими взаимодействиями.

Установлено, что соотношение энергии монодентатного и бидентатного координационного взаимодействия Fe–карбоксилат находится в диапазоне 0.6 – 0.7.

Резюме о влиянии типа функциональных групп на фазовое поведение ПМОС

Обобщая полученные в этом разделе результаты исследования влияния типа функциональных групп в молекуле–линкере на фазовое поведение ПМОС, можно сделать следующие выводы:

– Фазовое поведение ПМОС зависит от количества электронно-донорных атомов в функциональной группе молекулы. Способность функциональной группы образовывать по две связи с атомом металла принципиально меняет фазовое поведение ПМОС. В адсорбционном слое наблюдается разнообразие пористых структур, образованных разными типами координационного связывания. Кроме того, самосборка некоторых ПМОС определяется дальнедействующими взаимодействиями, имеющими электростатическую природу. Такие взаимодействия могут возникнуть в результате депротонирования карбоксильных групп молекулы–линкера.

– Увеличение размера функциональной группы приводит к большему фазовому разнообразию – наблюдаются линейные фазы и сетчатые структуры, образованные мотивами с разным координационным числом металла. Обратная ситуация приводит к преобладанию плотноупакованных структур с высокой координацией металла.

4.1.2 Модели самосборки ПМОС на основе молекул с C_3 -симметрией

Чтобы сделать выводы о влиянии симметрии молекулы на фазовое поведение ПМОС, необходимо далее рассмотреть модели самосборки ПМОС на основе органических линкеров с C_3 -симметрией. В этом разделе не будут детально

обсуждаться вопросы, касающиеся химической структуры функциональных групп. Поскольку в предыдущем разделе были подробно рассмотрены молекулы с азотсодержащими функциональными группами, здесь внимание также будет сосредоточено на исследовании ПМОС из молекул с C_3 -симметрией расположения азотсодержащих функциональных групп.

Одним из наиболее исследованных металлоорганических слоев на основе ароматических молекул с C_3 -симметрией расположения функциональных групп является адсорбционный слой 1,3,5-трис(пиридил)бензола и атомов переходных металлов. Движущей силой самосборки в такой системе является взаимодействие между атомом азота пиридилльной группы молекулы и адсорбированным атомом металла. Ввиду координационной природы этого взаимодействия образуются различные структуры с локально правильной геометрией.

Литературные данные

Исследованию самосборки ПМОС на основе молекул 1,3,5-трис(пиридил)бензола посвящено множество работ [13, 60, 112, 157, 177–180]. В одной из ранних работ была изучена самосборка ПМОС, содержащих молекулы ТПБ, координированные атомами меди на поверхности Au(111) [157]. Проанализировав снимки СТМ металлоорганического слоя, авторы выявили, что в системе могут возникать два типа координации ТПБ–Cu: двойная и тройная. При низких парциальных давлениях ТПБ на поверхности Au(111) с преадсорбированными атомами меди формируется сотовая структура. Дальнейшее повышение парциального давления ТПБ приводит к увеличению плотности молекулярного слоя. В результате образуются пентагональные, ромбические, зигзагообразные структуры и структуры типа «цветок». Наиболее плотной фазой адсорбционного монослоя ТПБ–Cu/Au(111) является треугольная фаза, характеризующаяся гексагональной упаковкой молекул ТПБ. Важной особенностью описанного фазового поведения является то, что с увеличением плотности слоя тройное координационное взаимодействие ТПБ–Cu становится преобладающим над двойным взаимодействием.

Модель ПМОС 1,3,5-трис(пиридил)бензола и меди на поверхности Au(111)

Молекула 1,3,5-трис(пиридил)бензола (ТПБ) представляет собой звездообразную молекулу, в центре которой расположено бензольное кольцо, с тремя пиридинильными заместителями в 1, 3 и 5 положениях (Рисунок 4.20).

Ключевым параметром модели является энергия координационного взаимодействия w между пиридинильной группой молекулы ТПБ и атомом металла. Согласно литературным данным, взаимодействия Cu–N составляет примерно -20 кДж/моль [18]. В дальнейшем все энергетические параметры модели указаны в единицах энергии w , если обратное не оговорено.

Возможны два типа координационного связывания в системе, которые характеризуются разным геометрическим расположением лигандов вокруг атома металла [157]. Двойная координационная связь с энергией w_d является линейной и образована двумя пиридинильными группами и атомом металла в центре. Тройная координационная связь с энергией w_t имеет треугольную симметрию и образуется тремя пиридинильными группами и атомом металла между ними. В модели предполагается, что длина координационных связей Cu–N одинакова в обоих случаях. Это позволяет построить решеточную модель адсорбционного слоя ТПБ–Cu/Au(111) (Рисунок 4.20).

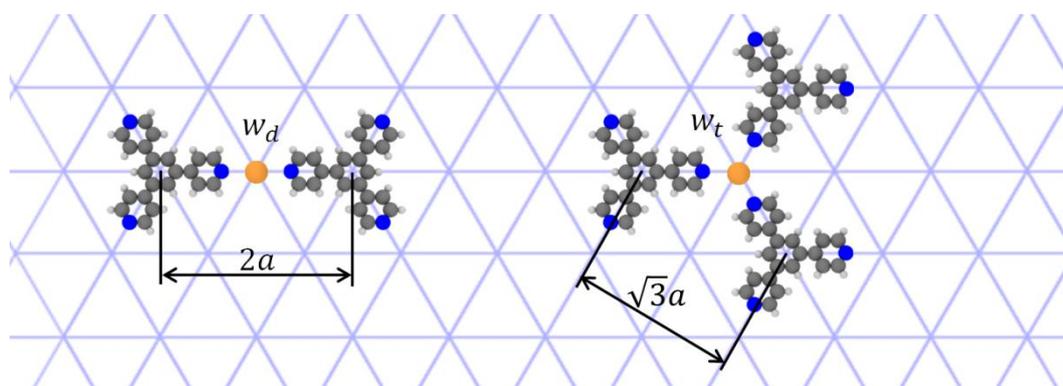


Рисунок 4.20 – Решеточная модель адсорбционного слоя ТПБ–Cu/Au(111)

Ввиду симметрии молекул ТПБ, симметрии парных конфигураций, наблюдаемых в экспериментах [13, 60, 157], и атомарной структуры поверхности Au(111) для

моделирования удобно выбрать треугольную решетку с параметром a , равным расстоянию между центром бензольного кольца молекулы ТПБ и атомом металла вдоль координационной связи Cu–N.

Энергии двойного и тройного координационного связывания в расчете на одну молекулу соизмеримы, но различны. Это подтверждается следующими двумя наблюдениями [60, 157]. С увеличением плотности адсорбционного слоя, например ТПБ–Cu/Au(111), количество конфигураций с тройной координацией становится преобладающим по сравнению с двойной. С другой стороны, длина связи Cu–N в тройной конфигурации слегка больше, чем в двойной. Это может быть связано с предпочтительной координационной геометрией металла, а также межмолекулярными отталкиваниями, возникающими вследствие стерических факторов. Чтобы учесть разницу между энергиями координации на одну молекулу в двойной w_d и тройной w_t конфигурациях, в модель было введено слабое отталкивание $w_{\text{ТПБ}}$ между молекулами ТПБ находящимися на расстоянии $\sqrt{3}a$, характерном для тройной координации ТПБ–Cu. Это минимальное расстояние, на котором могут располагаться две молекулы ТПБ. Наличие слабых отталкивающих взаимодействий обсуждается в работе Liu и сотр. [157]. В частности, авторы показали, что переход от одних структур адсорбционного слоя ТПБ–Cu/Au(111) к другим происходит в результате его сжатия, то есть преодоления некоторых межмолекулярных сил отталкивания. С целью сохранения простоты модели предполагается, что на расстояниях больших, чем $\sqrt{3}a$ эти отталкивания пренебрежимо малы. Таким образом, соотношение w_t/w_d связано с энергией w координационного связывания ТПБ–Cu и энергией отталкивающих взаимодействий ТПБ–ТПБ следующим выражением:

$$\frac{w_t}{w_d} = \frac{3w + 3w_{\text{ТПБ}}}{2w} = 1.5 + 1.5 \cdot \frac{w_{\text{ТПБ}}}{w} \quad (4.1)$$

Для оценки соотношения между энергиями двойного w_d и тройного w_t взаимодействий в адсорбционном слое ТПБ–Cu/Au(111) были проведены квантово-химические расчеты с использованием методов ТФП в программном пакете ORCA [159] на основе *методики 1*. Параметры расчетов представлены в

таблице 4.4. Для расчета энергий двойного w_d и тройного w_t координационных взаимодействий рассматривались системы «2 молекулы ТПБ + Cu» и «3 молекулы ТПБ + Cu» в вакууме без учета поверхности золота. Для вычисления энергий координации использовались следующие выражения:

$$w_d = E_{2\text{ТПБ}+\text{Cu}} - 2 \cdot E_{\text{ТПБ}} - E_{\text{Cu}} \quad (4.2)$$

$$w_t = E_{3\text{ТПБ}+\text{Cu}} - 3 \cdot E_{\text{ТПБ}} - E_{\text{Cu}} \quad (4.3)$$

где $E_{\text{ТПБ}}$ и E_{Cu} – энергии изолированных молекулы и металла, соответственно.

Таблица 4.4 – Основные параметры квантово-химических расчетов

Приближение/функционал	ОГП/PBE [176]
Метод расчета	неограниченный по спину
Дисперсионная коррекция	D3 [141]
Базисный набор	def2-TZVP
Критерии сходимости самосогласованного цикла	$1 \cdot 10^{-8}$ Хартри
Критерии сходимости геометрической оптимизации	по энергии $5 \cdot 10^{-6}$ Хартри

Поскольку золото является инертным металлом, было принято, что между адсорбированными частицами и поверхностью Au(111) нет сильного взаимодействия, и она не оказывает определяющего влияния на соотношение w_t/w_d . Обычно поверхность золота влияет только на ориентацию, но не на структуру, состав или плотность слоя [18, 37, 38, 60, 82, 157, 177, 181].

Энергии двойного и тройного взаимодействий ТПБ–Cu были рассчитаны для всех степеней окисления меди, которые этот металл проявляет в комплексных соединениях. Для дальнейшего анализа основного состояния модели и моделирования методом Монте-Карло было взято усредненное по всем степеням окисления соотношение w_t/w_d 1.14 ± 0.07 .

Анализ основного состояния

Были построены решеточные модели всех экспериментально найденных структур [157]. Во-первых, на изображениях СТМ наблюдаются различные ПМОС с замкнутыми двумерными порами. В зависимости от количества связей ТПБ–Cu, образующих пору и формы поры, выделяют ромбическую, пентагональную, сотовую и плотноупакованную треугольную структуры. Кроме того, наблюдается структура типа «цветок», представляющая собой соты, соединенные друг с другом тройными координационными связями. Во-вторых, наблюдается зигзагообразная структура, состоящая из металлорганических рядов –ТПБ–Cu–ТПБ–. Большой термодинамический потенциал всех рассматриваемых фаз Ω в основном состоянии модели является функцией химических потенциалов компонентов $\mu_{\text{ТПБ}}$, μ_{Cu} и энергий взаимодействия w и $w_{\text{ТПБ}}$: $\Omega = \Omega(w, w_{\text{ТПБ}}, \mu_{\text{Cu}}, \mu_{\text{ТПБ}})$.

Анализ основного состояния модели показывает, что при $RT/|w| = 0$ термодинамически устойчивыми фазами адсорбционного слоя являются сотовая, «цветочная» и треугольная фазы. Зигзагообразные, ромбические и пентагональные металлорганические структуры являются метастабильными. Все метастабильные структуры содержат элементы, в которых некоординированные пиридинные группы молекул направлены к центральному бензольному кольцу соседней молекулы. По этой причине была дополнительно рассмотрена другая модель, в которой допускается адсорбция молекул ТПБ на ближайших центрах адсорбции. Однако указанные метастабильные фазы в такой модели не образуются, как было установлено при анализе основного состояния.

Структуры термодинамически устойчивых фаз (сотовая, «цветочная» и треугольная) аналогичны структурам фаз в хорошо изученном однокомпонентном адсорбционном слое тримезиновой кислоты на поверхности Au(111) [182, 183]. Поэтому было выдвинуто предположение, что гомологический ряд «цветочных» фаз ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$) также формируется в металлорганическом слое ТПБ–Cu/Au(111). Решеточные модели первых четырех фаз и плотноупакованной структуры показаны на рисунке 4.21. Большой термодинамический потенциал для

гомологического ряда «цветочных» фаз можно записать в общем виде следующим образом:

$$\Omega = \frac{n}{3(n+1)} \left[\frac{n+2}{n+1} \mu_{Cu} + \mu_{ТПБ} + 3w + 3 \frac{n-1}{n+1} w_{ТПБ} \right] \quad (4.4)$$

где n – номер фазы ($n = 1$ для сотовой фазы, $n = 2$ для структуры типа «цветок» и т.д., и $n = \infty$ для треугольной фазы).

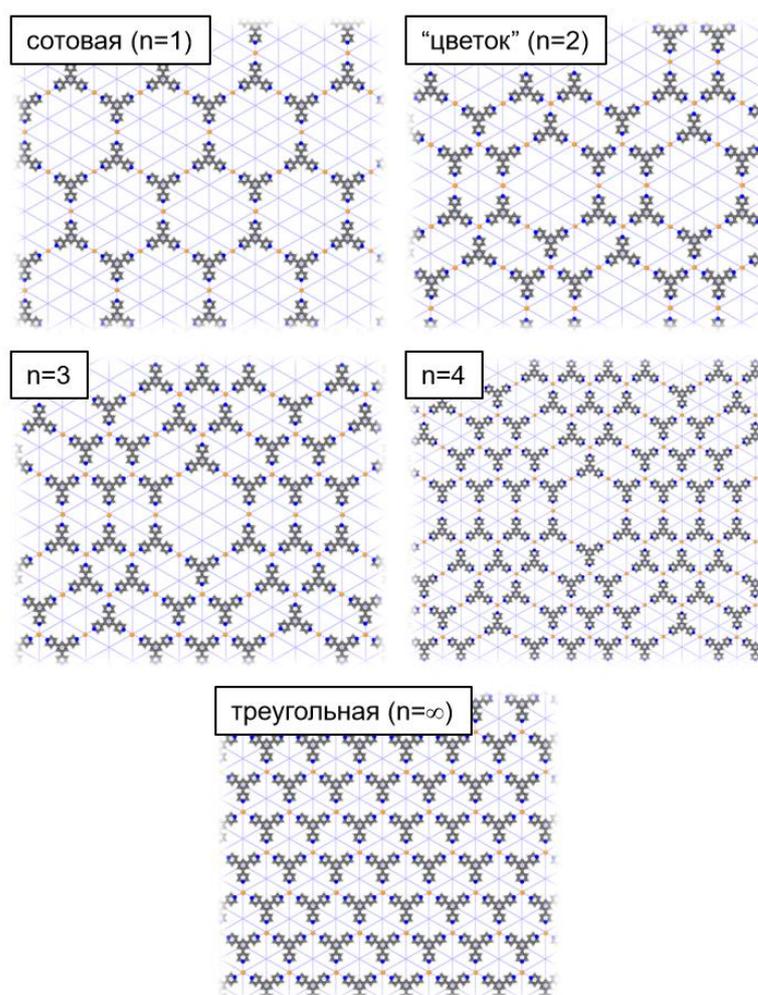


Рисунок 4.21 – Решеточные модели упорядоченных металлоорганических структур, образующихся в адсорбционном слое ТПБ–Cu/Au(111)

Полученная фазовая диаграмма основного состояния адсорбционного слоя ТПБ–Cu/Au(111) в координатах $(\mu_{ТПБ}, \mu_{Cu})$ представлена на рисунке 4.22. Увеличение химического потенциала ТПБ в адсорбционном слое связано с увеличением парциального давления ТПБ в равновесной газовой фазе. С этой точки зрения полученная фазовая диаграмма показывает, что постепенное

увеличение парциального давления ТПБ при постоянном парциальном давлении меди вначале приводит к образованию пористых структур, которые впоследствии сменяются более плотными. Наиболее плотная фаза, фигурирующая в модели, имеет треугольную структуру. Именно такой сценарий с фиксированным парциальным давлением металла был реализован в эксперименте по самосборке металлоорганического слоя ТПБ–Cu/Au(111) [157].

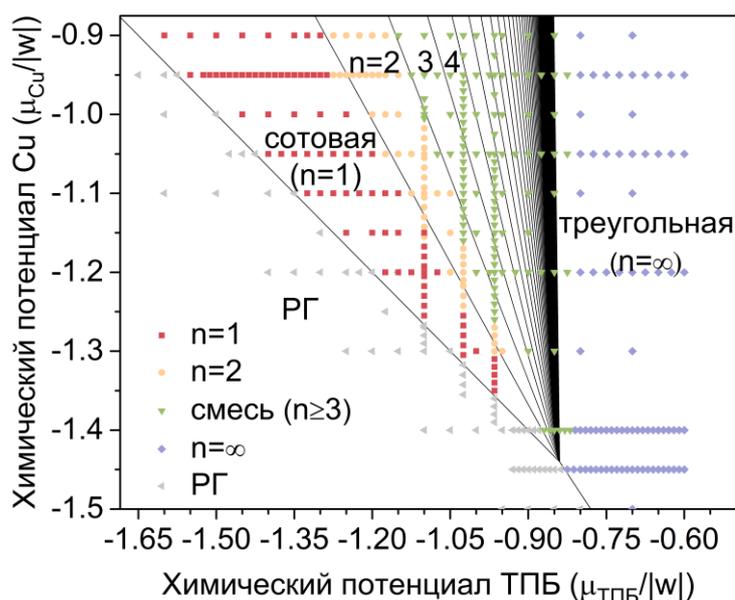


Рисунок 4.22 – Фазовая диаграмма решеточной модели адсорбционного слоя ТПБ–Cu/Au(111) в координатах $(\mu_{\text{ТПБ}}, \mu_{\text{Cu}})$. Сплошные линии соответствуют линиям сосуществования фаз в основном состоянии системы ($RT/|w| = 0$). Символами показаны точки $(\mu_{\text{ТПБ}}, \mu_{\text{Cu}})$, в которых фазы наблюдались при моделировании методом Монте-Карло при температуре $RT/|w| = 0.033$

Моделирование методом Монте-Карло

Моделирование осуществлялось на треугольной решетке с линейным размером L от 36 до 60 узлов. Чтобы привести систему в равновесное состояние выполнялось $5 \cdot 10^6$ шагов Монте-Карло. Усредненные характеристики адсорбционного слоя рассчитывались по 10^4 точкам, собранным в течение следующих $5 \cdot 10^6$ шагов Монте-Карло.

На фазовой диаграмме основного состояния модельного адсорбционного слоя ТПБ–Cu/Au(111) (Рисунок 4.22) символами показаны точки $(\mu_{\text{ТПБ}}, \mu_{\text{Cu}})$, в

которых соответствующие фазы появляются в моделировании при конечных температурах. Как видно, структура диаграммы сохраняется, хотя области существования фаз сужены и смещены в область больших значений химических потенциалов (больших парциальных давлений) компонентов.

Моделирование проводилось при фиксированном химическом потенциале металла путем варьирования химического потенциала ТПБ в широком диапазоне. Таким образом, моделирование осуществлялось согласно сценарию, описанному в эксперименте [157]. В эксперименте Liu и сотр. самосборка фаз начиналась с предпокрытия поверхности атомами металла (атомы меди на поверхности всегда были в избытке) с последующим осаждением молекул ТПБ из газовой фазы.

На рисунке 4.23а представлены изотермы адсорбции при постоянном химическом потенциале меди ($RT/|w| = 0.033$). Каждая из фаз остается стабильной в определенном диапазоне значений химического потенциала ТПБ, и характеризуется горизонтальным плато на изотерме адсорбции – ~ 0.417 для фазы $n = 1$, ~ 0.519 для $n = 2$ и ~ 0.667 для $n = \infty$. Указанные усредненные значения плотности слоя согласуются со значениями, рассчитанными аналитически для элементарной ячейки каждой из фаз. На графике зависимости полной энергии металлорганического слоя от его плотности (Рисунок 4.23б) также отчетливо видны, по крайней мере, три сгущения точек при плотностях, соответствующих фазам $n = 1, 2, \infty$. Фаза с $n = 3$ наблюдается в отдельных точках ($\mu_{\text{ТПБ}}, \mu_{\text{Cu}}$). После образования фазы с $n = 3$, дальнейшее повышение плотности слоя сопровождается практически непрерывным изменением энергии. Типичные изображения модельного адсорбционного слоя, получаемые в ходе моделирования при $\mu_{\text{Cu}}/|w| = 1.05$ представлены на рисунке 4.24.

Таким образом, в рассматриваемой модели адсорбционного слоя ТПБ–Cu/Au(111) при ненулевых температурах появляются следующие стабильные фазы: сотовая ($n = 1$), структуры типа «цветок» с $n = 2$ и $n = 3$, и треугольная плотноупакованная фаза ($n = \infty$). Среди этих фаз структуры с $n = 1, 2, \infty$ наблюдаются в эксперименте [157].

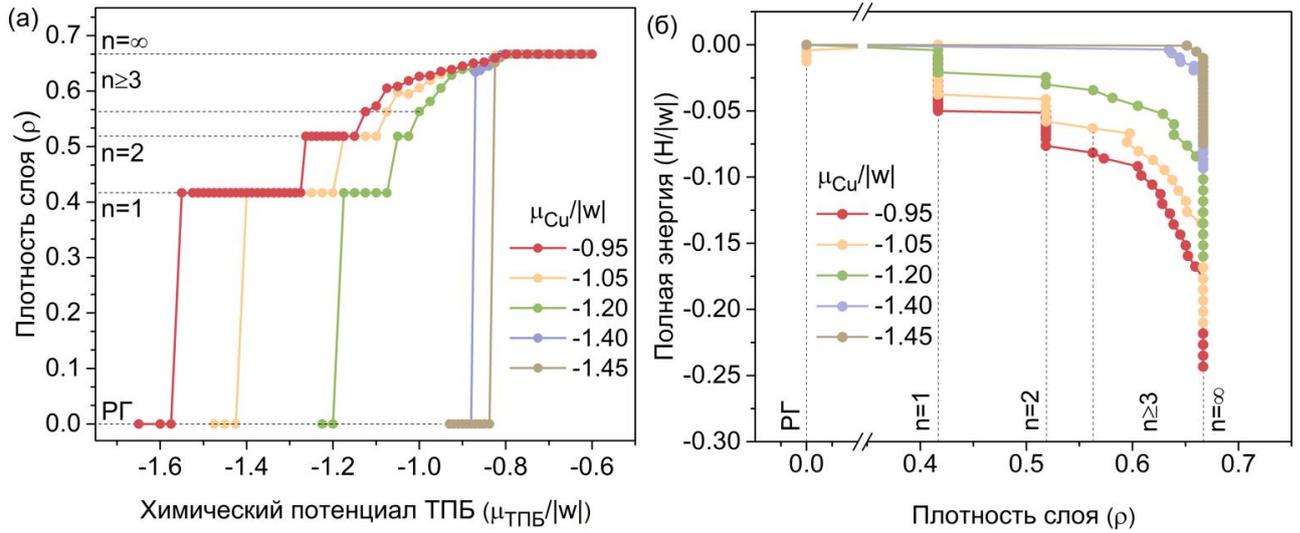


Рисунок 4.23 – (а) Изотермы адсорбции при $RT/|w| = 0.033$ и $\mu_{Cu}/|w| = const.$.
 (б) Зависимость полной энергии слоя от плотности. Пунктирными линиями показаны плотности структур в основном состоянии модели

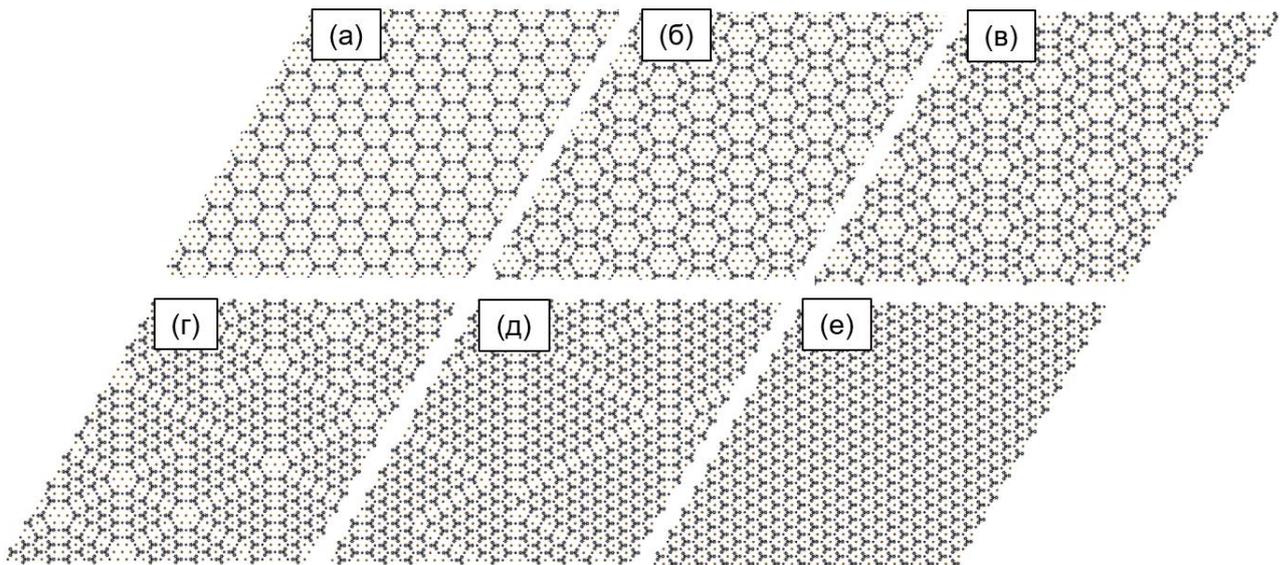


Рисунок 4.24 – Структуры, образующиеся при моделировании методом Монте-Карло при $\mu_{Cu}/|w| = -1.05$ и разных значениях $\mu_{TPB}/|w|$: (а) -1.225 , (б) -1.15 , (в) -1.075 , (г) -1.05 , (д) -0.95 , (е) -0.8

Самосборка сотовой структуры ($n = 1$, Рисунок 4.24а) всегда происходит путем конденсации поверхностного газа при увеличении парциального давления ТПБ. Это проявляется в виде скачков на изотермах адсорбции. Переход из фазы $n = 1$ в $n = 2$ и $n = 2$ в $n = 3$ (Рисунок 4.24б) также скачкообразный и обусловлен

преодолением слабых сил отталкивания между молекулами ТПБ в тройных конфигурациях ТПБ₃–Cu/Au(111). Далее, при повышении парциального давления ТПБ наблюдается непрерывный переход из фазы $n = 3$ в плотноупакованную фазу ($n = \infty$) (Рисунок 4.24е) через последовательность сосуществующих $n \geq 3$ структур (Рисунок 4.24в-д). Когда размер решетки небольшой, происходит «переключение» близлежащих структур друг с другом. В случае большой решетки наблюдается смесь фаз.

Рисунок 4.25 иллюстрирует влияние температуры на фазовое поведение модельного адсорбционного слоя ТПБ–Cu/Au(111). Основной рисунок показывает фазовую диаграмму модели ТПБ–Cu/Au(111) в координатах $(\mu_{Cu}, RT/|w|)$.

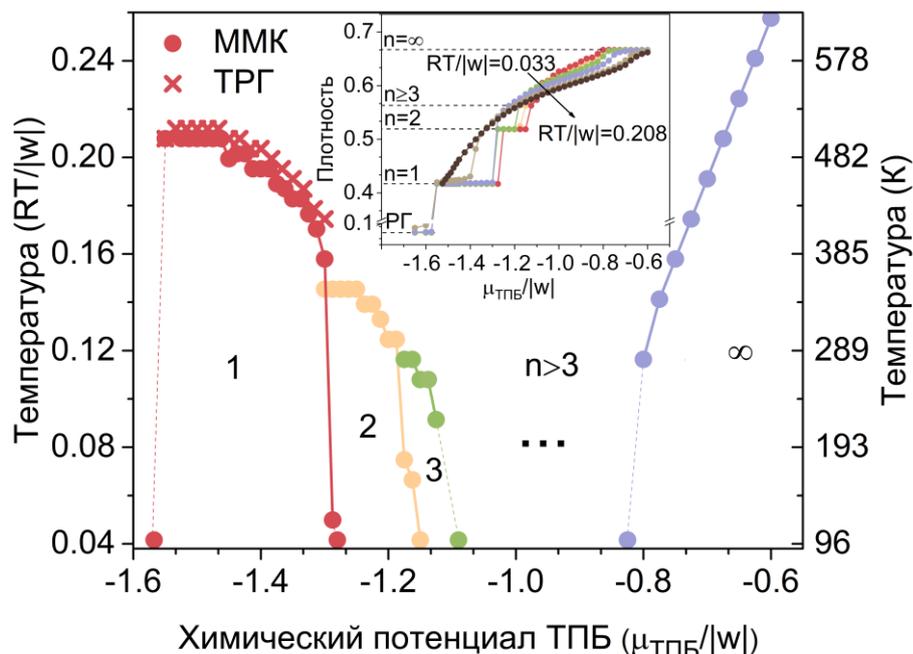


Рисунок 4.25 – Фазовая диаграмма модели ТПБ–Cu/Au(111) при $\mu_{Cu}/|w| = -0.95$. Области под линиями соответствуют фазам с $n = 1, 2, 3, \infty$. Цветные символы «●» – результаты моделирования методом Монте-Карло (ММК), а «×» – результаты моделирования методом тензорной ренормгруппы (ТРГ). Оценка температуры в градусах Кельвина приведена с учетом известной энергии связи Cu–N [18]. На вставке: зависимости плотности адсорбционного слоя от химического потенциала ТПБ при $\mu_{Cu}/|w| = -0.95$ и разных значениях $RT/|w|$. Пунктирными линиями показаны плотности, характерные для фаз в основном состоянии модели

Диаграмма включает в себя только термодинамически стабильные фазы: сотовую, структуру типа «цветок» с $n = 2,3$ и треугольную плотноупакованную фазу. Точки на диаграмме представляют оценку критической температуры фаз при разных значениях химического потенциала ТПБ. Критическая температура фаз определялась по положению пика теплоемкости (вставка на рисунке 4.26).

Для независимой оценки критической температуры для сотовой структуры были рассчитаны изобары адсорбции $\rho_{\text{ТПБ}}(RT/|w|)$ при фиксированном $\mu_{\text{ТПБ}}/|w|$ с использованием метода тензорной ренормгруппы (Рисунок 4.26). Точки перегиба на этих кривых дают оценку критической температуры, которая показана на диаграмме крестообразными символами. Также можно определить критическую температуру, используя теплоемкость или энтропию, рассчитанные методом тензорной ренормгруппы (Рисунок 4.27). Энтропия адсорбционного слоя вычислялась путем численного дифференцирования большого термодинамического потенциала, по температуре. Теплоемкость была вычислена путем взятия второй производной [184].

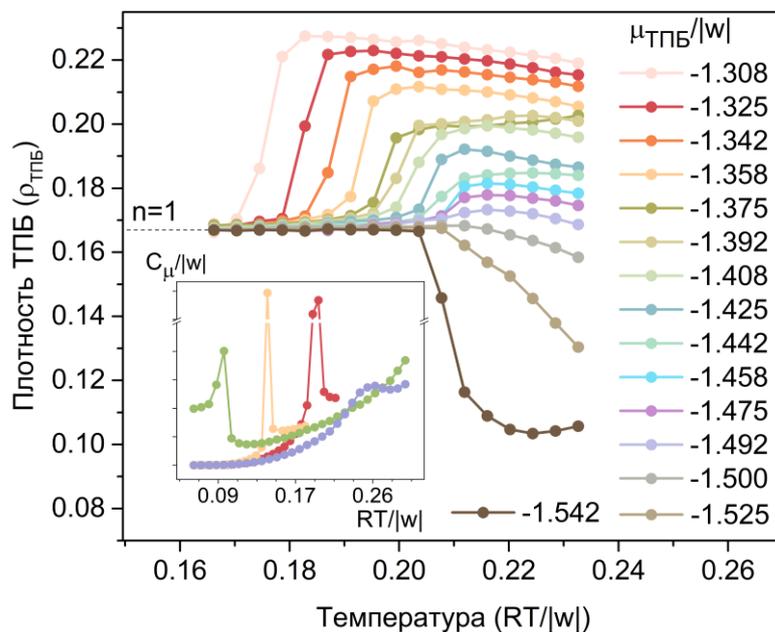


Рисунок 4.26 – Изобары адсорбции, рассчитанные методом тензорной ренормгруппы при $\mu_{Cu}/|w| = -0.9$. На вставке показаны кривые теплоемкости, полученные при моделировании методом Монте-Карло

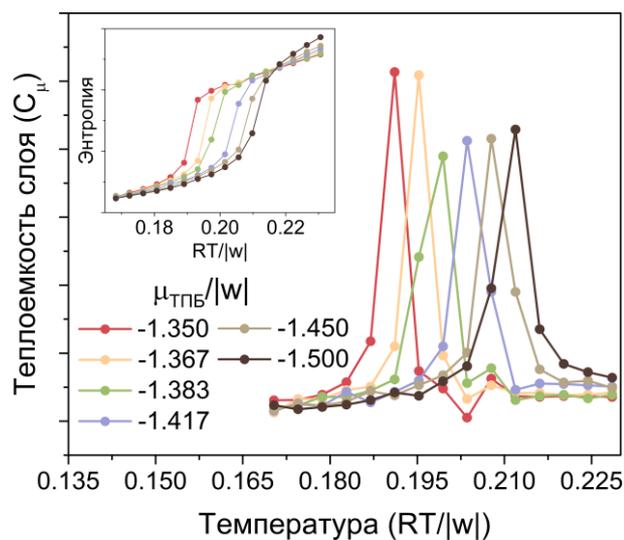


Рисунок 4.27 – Зависимость теплоемкости модельного слоя ТПБ–Cu/Au(111) от температуры, рассчитанная с помощью метода тензорной ренормгруппы при заданных значениях химического потенциала Cu. На вставке: соответствующие зависимости энтропии адсорбционного слоя от температуры

Как видно, оценки критической температуры сотовой фазы, сделанные методами Монте-Карло и тензорной ренормгруппы, хорошо согласуются. Это свидетельствует о надежности обоих методов. На вставке на рисунке 4.25 показаны изотермы адсорбции, рассчитанные при постоянном значении $\mu_{\text{Cu}}/|w| = -0.95$ и разных температурах. На вставке показан график зависимости полной энергии фазы от плотности металлорганического слоя. Видно, что при повышении температуры эти кривые сглаживаются. Области существования фаз, соответствующих горизонтальным плато на изотермах и вертикальным участкам на зависимостях энергии слоя от его плотности, сужаются. Области диаграммы, лежащие под линией критических точек, являются областями существования фаз $n = 1, 2, 3, \infty$. Сотовая и треугольная плотноупакованные структуры наиболее стабильны. Сотовая фаза термически разрушается при температуре выше $RT/|w| = 0.20 \div 0.21$, что для системы ТПБ–Cu/Au(111) соответствует $485 \div 510$ К. Критическая температура треугольной плотноупакованной фазы выше, но сильно зависит от химического потенциала (парциального давления) ТПБ. Термическая

стабильность структур типа «цветок» ниже, чем других рассматриваемых фаз. Фаза $n = 2$ стабильна вплоть до температуры $RT/|w| = 0.14 \div 0.15$, а критическая температура фазы $n = 3$ равна $RT/|w| = 0.11 \div 0.12$. В случае слоя ТПБ–Cu/Au(111) эти значения соответствуют $340 \div 365$ и $265 \div 290$ К, соответственно. Следует отметить, что критическая температура сотовой структуры с $n = 3$ близка (или ниже) к комнатной температуре. По-видимому, этим можно объяснить отсутствие этой фазы в эксперименте СТМ, проводимом при комнатной температуре [157].

Выводы

– В адсорбционном слое ТПБ–Cu/Au(111) в основном состоянии обнаружена бесконечная последовательность металлоорганических структур типа «цветок» ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$), различающихся плотностью адсорбционного слоя. Наименее плотная фаза образована исключительно двойными координационными мотивами, наиболее плотная – только тройными. Промежуточные структуры стабилизированы как двойными, так и тройными координационными связями.

– Движущей силой самосборки такого многообразия металлоорганических структур является конкуренция между координационными взаимодействиями и отталкивающими взаимодействиями между молекулами ТПБ в координационном окружении металла.

– Фазы адсорбционного слоя с $n > 3$ характеризуются узкой областью существования. Поэтому, при ненулевых температурах стабильными являются только первые три фазы из гомологического ряда: сотовая фаза ($n = 1$), структуры типа «цветок» с $n = 2$ и $n = 3$, и треугольная плотноупакованная фаза ($n = \infty$). Фазы с $n = 1$, $n = 2$ и $n = \infty$ стабильны при комнатной температуре.

4.1.3 Модели самосборки ПМОС на основе молекул с C_4 -симметрией

В этом разделе рассмотрим особенности фазового поведения ПМОС, образованных молекулами с C_4 -симметрией. В качестве, модельной системы выбраны пиридил-производные порфирина, которые являются типичными представителями молекул–линкеров крестообразной формы и широко применяются для создания ПМОС. Кроме того, молекулы с пиридилными функциональными группами были рассмотрены в рамках анализа самосборки ПМОС на основе молекул с C_2 - и C_3 -симметрией. Рассмотрение этих же функциональных групп в молекулах с C_4 -симметрией позволит сформулировать общие выводы относительно влияния симметрии молекулы-линкера на фазовое поведение ПМОС. Дополнительно, в рамках этого исследования изучено влияние количества функциональных групп в молекуле.

Литературные данные

В случае пиридилной группы, наиболее прочные связи образуются с щелочными металлами и d-металлами, не имеющими электронов на внешнем s-уровне [46, 50]. Если кластеры металлорганических структур стабилизированы прочными координационными связями, то на относительно инертной поверхности золота эти кластеры могут перемещаться как целое, сохраняя свою структуру [50]. В случае более активных поверхностей, таких как поверхность монокристаллов меди или серебра, кристаллическая структура поверхности определяет ориентацию ПМОС относительно решетки [148, 185]. Кроме того, тип металла определяет преимущественное координационное число металла и, как следствие, локальную плотность образующихся металлорганических структур. Аналогичное влияние оказывает размер функциональных групп молекулы–линкера, непосредственно связанных с координирующим атомом металла [46, 50, 52, 148].

Экспериментально установлено, что в металлорганических адсорбционных слоях на основе молекул с C_4 -симметрией существуют разнообразные сетчатые структуры и металлорганических цепочки (линейные структуры).

Линейные структуры в силу чисто геометрических факторов характерны для адсорбционных монослоев, образованных молекулами с 2 и 3 функциональными группами [23, 48, 58, 186]. Ширина и длина линейных ПМОС зависит от количества и типа функциональных групп в молекуле–линкере, типа поверхности адсорбента и температуры. Влияние температуры указывает на то, что по крайней мере часть структур являются метастабильными, а их формирование кинетически контролируемо. В нескольких работах исследователи указывали на сосуществование металлорганических цепочек и линейных фаз с плотными органическими и металлорганическими фазами [48, 187].

Плотные и пористые металлорганические сети обычно образуются при адсорбции молекул с четырьмя функциональными группами (далее такие молекулы будут обозначаться «П-4»). Самосборка таких структур зависит от типа металла и типа/размера функциональных групп, образующих координационную связь [18, 46, 48, 50, 52, 62]. В случае прочной связи металл–органический линкер (например с Fe или Co) и/или малого размера функциональных групп в молекуле типа П-4 наблюдается сосуществование плотной органической фазы и плотных сетчатых металлорганических структур [18, 46, 62, 148, 188, 189]. В ряде работ отмечается возможность обратимого перехода между этими фазами при изменении состава или температуры адсорбционного слоя [62, 188]. В случае слабых взаимодействий металл–молекула фазовое поведение адсорбционного слоя более богатое: наблюдаются разные типы сетчатых и линейных структур [18, 48, 53, 58, 148, 186, 190].

Модель ПМОС пиридил-производных порфирина и меди на поверхности Au(111)

Было рассмотрено семейство пиридил-производных порфирина с разной симметрией расположения пиридилных групп (Рисунок 4.28). Ввиду того, что практически все наблюдаемые экспериментально фазы укладываются в квадратную симметрию, в качестве основы модели была выбрана квадратная решетка. В самом простом случае молекула занимает один центр на решетке.

Однако это не позволяет построить решеточные модели всех экспериментально наблюдаемых структур. Поэтому в модели молекула занимает 5 центров, а атом металла один центр. В рамках этой модели удалось построить большинство экспериментально наблюдаемых ПМОС, состоящих из функциональных производных порфирина с разным числом функциональных групп (Рисунок 4.29) [48]. К сожалению, данные по металлорганическим структурам, которые может образовывать молекула П-2₂, не были найдены. Поэтому в анализе основного состояния рассматривались гипотетические структуры.

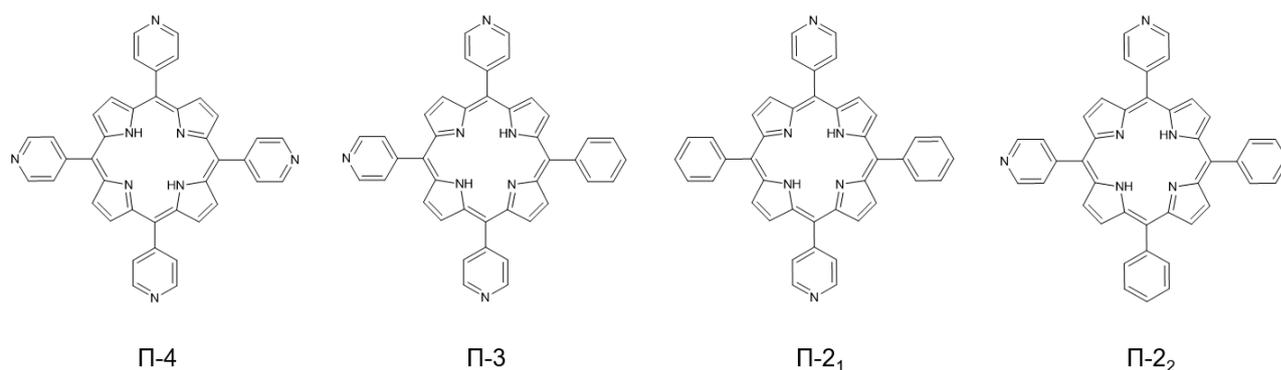


Рисунок 4.28 – Структуры пиридил-производных порфирина в этой модели:

5,10,15,20-тетра(4-пиридил)-порфирин (П-4); 5,10,15-три(4-пиридил)20-фенилпорфирин (П-3); 5,15-дипиридил-10,20-дифенил-порфирин (П-2₁); 5,10-дифенил-15,20-дипиридил-порфирин (П-2₂)

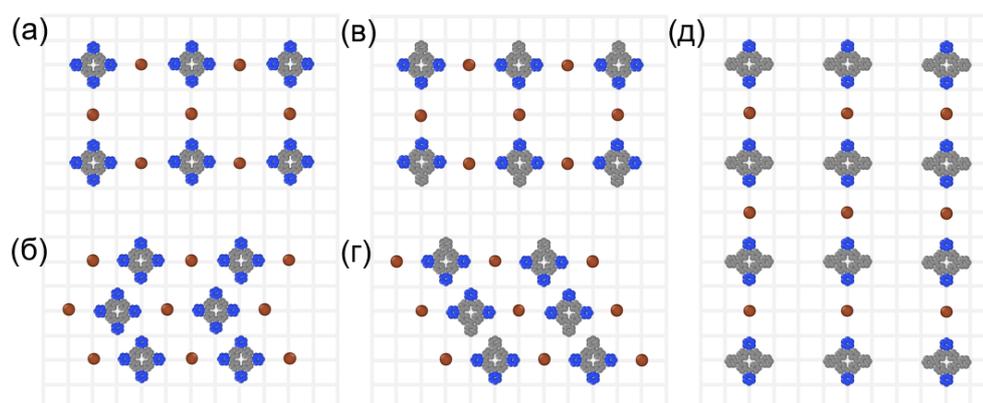


Рисунок 4.29 – Решеточные модели ПМОС на основе пиридил-производных порфирина П-4, П-3, П-2₁ и атомов Си, построенные исходя из анализа экспериментальных данных: (а), (в) – сетчатые структуры, (б), (г), (д) – линейные структуры. Синим цветом показаны функциональные группы

Следующий шаг разработки модели – ее параметризация методами ТФП. Была оценена энергия ключевого координационного взаимодействия на поверхности золота и произведено сравнение ее значения с соответствующим значением в вакууме. Энергия координационного взаимодействия Cu–Pu (w_{CB}) на поверхности Au(111) для молекул, представленных на рисунке 4.28, рассчитывалась с помощью программы Quantum Espresso [191]. Параметры расчетов приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Основные параметры квантово-химических расчетов

На поверхности	
Приближение/функционал	ОГП/PBE [176]
Метод расчета	неограниченный по спину
Дисперсионная коррекция	D3 [141]
Базисный набор	плоские волны
Критерии сходимости самосогласованного цикла	$1 \cdot 10^{-7}$ Ридберг
Критерии сходимости геометрической оптимизации	по энергии $1 \cdot 10^{-4}$ Ридберг по силе $5 \cdot 10^{-3}$ Ридберг
Размер поверхности	толщина слоя – 4 атома Au количество элементарных ячеек – 64 толщина вакуума – 37 Å
В вакууме	
Приближение/функционал	ОГП/PBE [176]
Метод расчета	неограниченный по спину
Дисперсионная коррекция	D3 [141]
Базисный набор	def2-TZVP
Критерии сходимости самосогласованного цикла	$1 \cdot 10^{-8}$ Хартри
Критерии сходимости геометрической оптимизации	по энергии $5 \cdot 10^{-6}$ Хартри

Для расчета энергий взаимодействий брались адсорбционные комплексы с одной молекулой на поверхности, причем каждая пиридилльная группа взаимодействовала с атомом меди. Далее энергии рассчитывались по *методике 5*. Согласно приведенной в этой методике формуле, при расчете энергии связи металл–молекула используется энергия системы после удаления соответствующего атома металла. Поскольку молекулы с разным числом функциональных групп окружены разным количеством атомов металла, такие расчеты выполнялись для каждой координационной связи. Таким образом, для молекулы П-4 выполнялось четыре расчета, для П-3 – три, для П-2₁ и П-2₂ – по два. Затем было усреднено значение энергии координационного взаимодействия для того, чтобы учесть разное расположение атомов меди, связанных с азотом пиридилльной группы, на поверхности золота.

Расчеты в вакууме с целью верификации результатов проводились с использованием программного пакета ORCA [159] на основании *методики 1б*. Параметры расчетов приведены в таблице 4.5. В результате для всех молекул были получены близкие значения энергии координационного взаимодействия с атомом меди на поверхности и в вакууме, равные $w_{CB} = -105 \pm 7$ и $w_{CB} = -90 \pm 1$ кДж/моль, соответственно. Приведенные значения указывают на незначительное влияние поверхности золота на энергию координационного взаимодействия Ru–Cu. Известно, что поверхность золота относительно инертна и в большинстве случаев влияет только на ориентацию структуры относительно кристаллической решетки поверхности, но не на структуру, состав и плотность металлорганического слоя [18, 50]. При этом геометрия молекул на поверхности и в вакууме отличается. Молекулы с разным числом функциональных групп также имеют отличающиеся конфигурации на поверхности. Оба факта подтверждают общие физико-химические положения о локальности координационной связи. То есть, ее энергия зависит преимущественно от взаимного расположения пиридилльной группы и атома металла. Остальная часть молекулы влияет на энергию связи Ru–Cu незначительно. Учитывая указанные выше факты, по причине вычислительных ограничений на размер системы, все вычисления энергий взаимодействия

молекула–молекула и молекула–металл проводились в условиях вакуума, без явного учета поверхности в программном пакете ORCA [159].

Для расчета энергии взаимодействия молекула–молекула брались геометрии молекул, полученные в результате их геометрической оптимизации на поверхности Au(111). Энергии межмолекулярных взаимодействий рассчитывались при различных относительных расположениях взаимодействующей пары молекул при разных расстояниях между центрами молекул согласно *методике 3*. Далее, с помощью кривой потенциальной энергии выбирались конфигурации, которые соответствуют наиболее сильным межмолекулярным связям. В подавляющем большинстве случаев это парные конфигурации, в которых возникают две водородные связи (Рисунок 4.30) между азотом пиридинальной группы и α -водородом соседнего пиридинового кольца / водородом пиррольного фрагмента. Энергия такого взаимодействия находится в диапазоне $w_{HB} = -28$ до -36 кДж/моль. Исключение составляет молекула П-2₂. Адсорбционная конфигурация молекулы П-2₂ характеризуется увеличенным углом между плоскостью порфиринового ядра и ароматическими заместителями. Поэтому, в силу стерических затруднений, расстояние между функциональными группами двух соседних молекул П-2₂ сравнительно велико. Как следствие, энергия водородного взаимодействия имеет меньшее значение. Однако, учитывая возможность свободного вращения арильных заместителей по σ -связи, можно предполагать, что всегда будет формироваться парная конфигурация с наибольшей по модулю энергией взаимодействия. Поэтому для дальнейших расчетов было выбрано значение энергии водородной связи, равное -36 кДж/моль, для всех четырех моделей. Таким образом, допускается тонкая «самоподстройка» парных конфигураций адсорбированных молекул с целью оптимизации энергии взаимодействия.

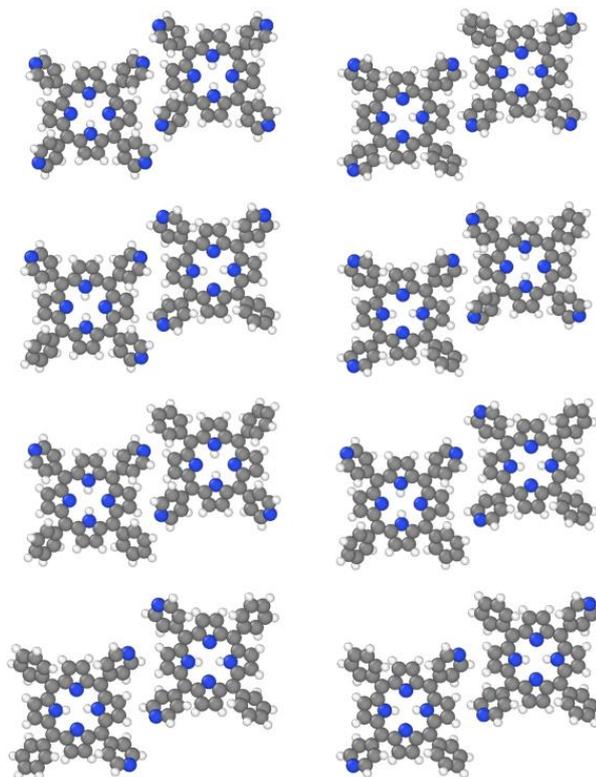


Рисунок 4.30 – Конфигурации двух молекул П-4, П-3, П-2₁ и П-2₂ с наиболее сильной энергией взаимодействия

Ключевыми взаимодействиями в модели являются координационное взаимодействие молекула–металл с энергией $w_{CB} = -90$ кДж/моль и водородные связи между азотом пиридинильной группы и α -водородом пиридинового кольца / водородом пиррольного фрагмента соседней молекулы с энергией $w_{HB} = -36$ кДж/моль. Соотношение w_{CB}/w_{HB} в таком случае равно 2.5. Далее, все энергетические параметры будут указаны в единицах энергии w_{HB} . Не исключается наличие других межмолекулярных взаимодействий в рассматриваемых системах, поэтому разрешены другие парные конфигурации, кроме тех, в которых молекулы перекрываются. В решеточной модели координационная связь, образуется, когда расстояние между центрами молекулы и атома меди равно 2 в единицах параметра решетки. Водородная связь, показанная на рисунке 4.30, образуется при большем расстоянии между их центрами, равном $\sqrt{5}$.

Анализ основного состояния

Был проведен анализ основного состояния ($T = 0K$) адсорбционного слоя с использованием принципа минимума большого термодинамического потенциала $\Omega = \Omega(w_{CB}, w_{NB}, \mu_{Cu}, \mu_{мол}) \rightarrow \min$ в равновесном состоянии открытой термодинамической системы. В основном состоянии рассматриваемых моделей большой термодинамический потенциал адсорбционного слоя зависит только от химических потенциалов пиридил-производных порфирина $\mu_{мол}$ и меди μ_{Cu} , а также соотношения w_{CB}/w_{NB} между энергиями координационного взаимодействия Cu–Ru и взаимодействия молекула–молекула.

Рассмотрим сначала ПМОС, образуемые молекулами П-4. При заданных параметрах модели на фазовой диаграмме появляется только одна металлорганическая структура типа сетчатой, в которой двумерные поры металлорганического каркаса заполнены молекулами (Рисунок 4.31). В таком случае атом Cu одновременно координирует четыре молекулы. Такая структура наблюдается в адсорбционном слое пиридил-производных порфирина и атомов железа или щелочных металлов [46, 187, 192], но не в случае атома меди [18, 52, 58, 148, 186, 188, 193]. Авторы работы [148] выделяют возможные причины этого различия: (1) наличие стерических затруднений, вследствие которых четыре пиридилные группы не могут разместиться вокруг одного атома меди; (2) влияние координационного числа атома металла – атом Cu склонен координировать меньше лигандов, чем, например, атом Fe. Похожий эффект влияния типа координирующего атома наблюдался в случае других ПМОС на основе молекул с пиридилными функциональными группами. Например, было показано, что в случае самосборки молекул 1,3,5-трис(пиридил)бензола и атомов Cu/Fe, атом меди был склонен образовывать связь с двумя молекулами, а железо – с тремя [27, 60].

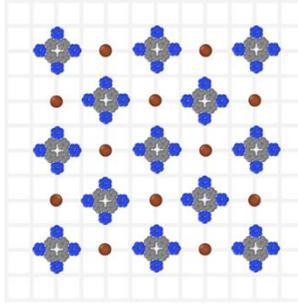


Рисунок 4.31 – Решеточная модель сетчатой ПМОС на основе пиридил-производного порфирина П-4 и атомов Cu, в порах которых адсорбированы молекулы. Синим цветом показаны функциональные группы

Учитывая вышеперечисленные факты, были запрещены парные конфигурации, в которых расстояние между центрами масс двух соседних молекул равно $2\sqrt{2}$ в единицах параметра решетки. В этом случае, в основном состоянии модели возможно образование всех экспериментально наблюдаемых структур – сетчатых и линейных (Рисунок 4.32). Далее это ограничение было распространено на все рассматриваемые молекулы, поскольку пиридиновые и фенильные кольца имеют очень близкие размеры и фенильные кольца не образуют прочной координационной связи с адсорбированным атомом меди.

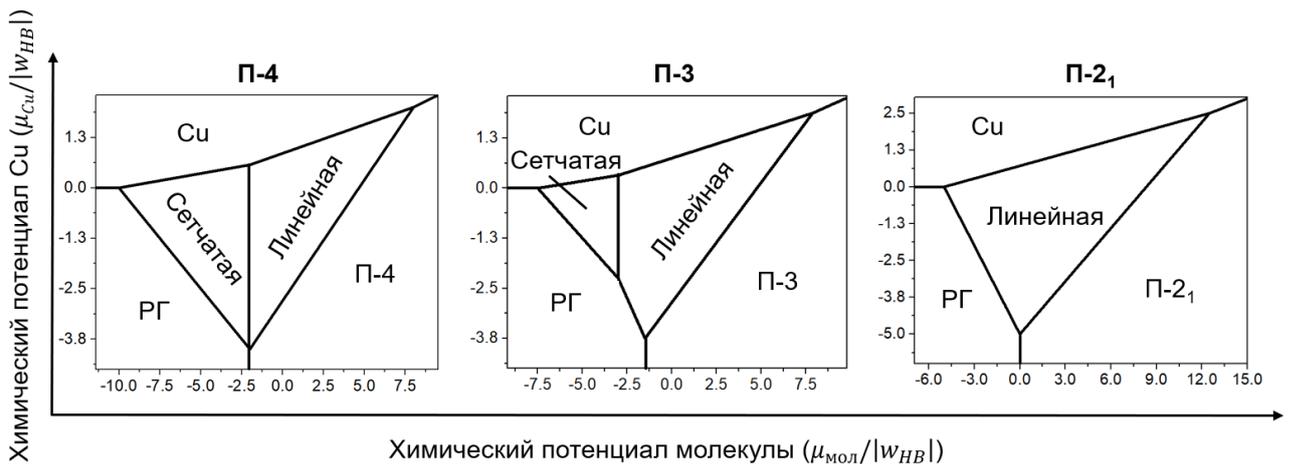


Рисунок 4.32 – Фазовая диаграмма основного состояния ($RT/|w| = 0$) решеточной модели экспериментально наблюдаемых ПМОС на основе пиридил-производных порфирина П-4, П-3, П-2₁ и атомов Cu в координатах ($\mu_{мол}, \mu_{Cu}$):

$$w_{HB}/|w_{HB}| = -1, w_{CB}/|w_{HB}| = -2.5$$

По результатам предварительного моделирования методом Монте-Карло в анализ основного состояния был включен ряд дополнительных структур. Полученные фазовые диаграммы в координатах $(\mu_{\text{мол}}, \mu_{\text{Cu}})$ для молекул П-4, П-3, П-2₁, П-2₂ приведены на рисунке 4.33. На диаграммах увеличение химического потенциала компонентов в адсорбционном слое соответствует увеличению их парциального давления в газовой фазе. Видно, что с уменьшением количества функциональных групп в молекуле фазовое поведение становится менее разнообразным. Особенно это заметно в случае молекулы П-2₁, в которой две функциональные группы расположены симметрично относительно порфиринового центра.

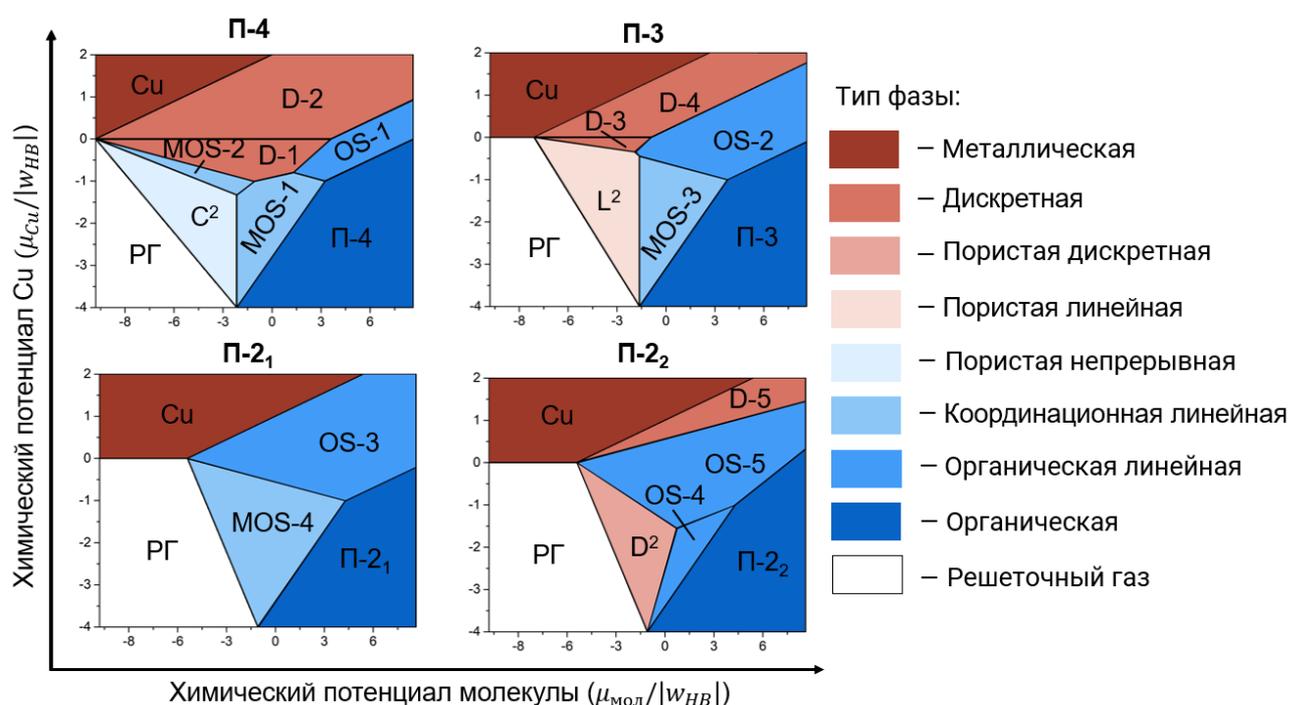


Рисунок 4.33 – Фазовая диаграмма основного состояния ($RT/|w| = 0$) решеточной модели ПМОС на основе пиридил-производных порфирина П-4, П-3, П-2₁, П-2₂ и атомов Cu в координатах $(\mu_{\text{мол}}, \mu_{\text{Cu}})$. Фазы обозначены разным цветом в зависимости от типа структуры

Образование металлорганических структур в адсорбционном слое на основе молекул П-4, П-3, П-2₁, П-2₂ можно представить в виде процесса иерархической самосборки, который включает в себя несколько уровней. Первый уровень –

атомно-молекулярный, на котором адсорбционный слой содержит только отдельные молекулы и атомы металла, а также их пары. Следующий уровень – надмолекулярный, когда из элементов первого уровня образуются надмолекулярные структуры. Эти структуры могут представлять собой металлоорганические и органические цепочки, или двумерные квадратные поры, в вершинах которых находятся молекулы, соединенные координационными связями. Далее, эти надмолекулярные структуры соединяются и образуют фазы, занимающие всю поверхность подложки.

Все структуры, наблюдаемые на фазовой диаграмме, можно разделить на несколько типов:

Пористые металлоорганические фазы (Рисунок 4.34). Эти структуры образованы квадратными порами, в вершинах которых расположены молекулы, соединенные между собой атомами металла.

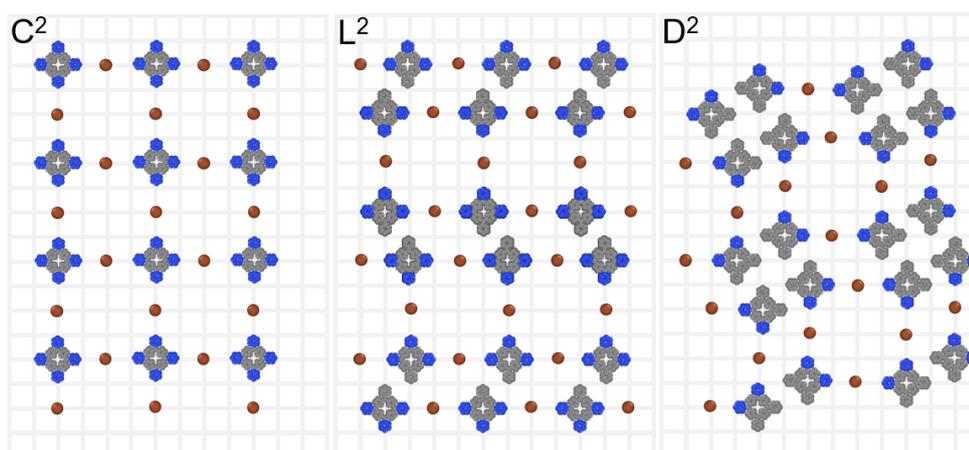


Рисунок 4.34 – Решеточные модели пористых металлоорганических ПМОС на основе пиридил-производных порфирина П-4, П-3, П-2₂ и атомов Cu. Синим цветом показаны функциональные группы

В зависимости от того, как поры связаны друг с другом, такие структуры могут быть непрерывными, линейными и дискретными. В *пористых металлоорганических непрерывных* структурах (C^2) все молекулы в обоих направлениях связаны координационными взаимодействиями, образуя непрерывные сетки. Такая фаза образуется только в адсорбционном слое, состоящем из молекул П-4 с четырьмя

функциональными группами. В *пористых металлоорганических линейных* фазах (L^2) образуются ряды из пор, связанных координационными связями только вдоль одного направления. Их появление характерно для молекулы П-3. *Пористые металлоорганические дискретные* фазы (D^2) состоят из изолированных пор и образуются только в случае молекулы П-2₂.

Линейные фазы (Рисунок 4.35) состоят из рядов молекул, чередующихся с рядами атомов Си. Такие фазы можно различать по типу наиболее прочных связей, стабилизирующих молекулярные, либо металлоорганические цепочки. Такие фазы можно разделить на два типа в зависимости от типа наиболее прочных связей, стабилизирующих молекулярные, либо металлоорганические цепочки.

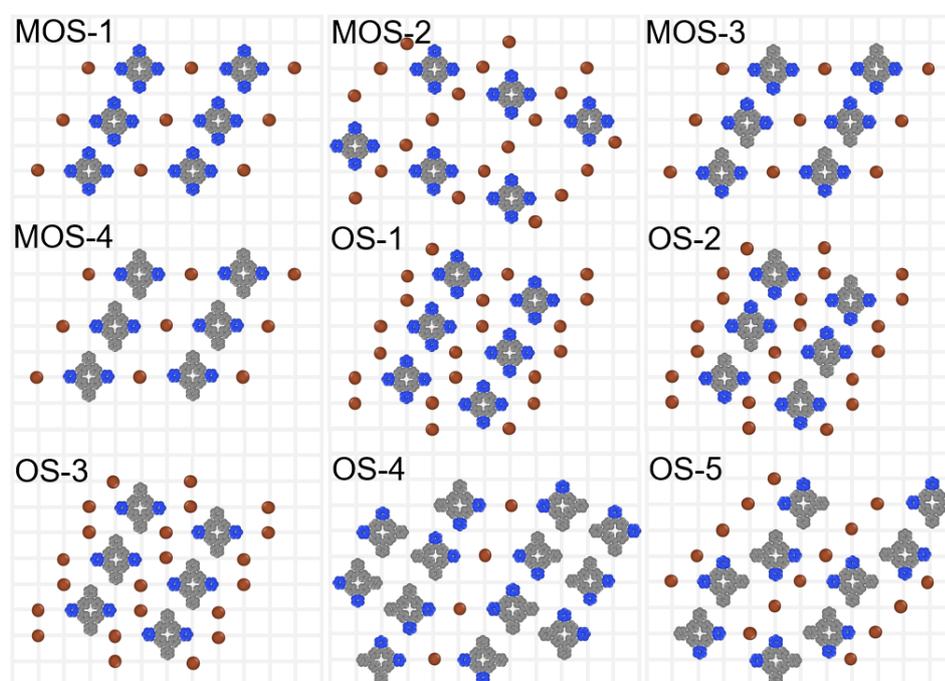


Рисунок 4.35 – Решеточные модели линейных ПМОС на основе пиридил-производных порфирина П-4, П-3, П-2₁, П-2₂ и атомов Си. Синим цветом показаны функциональные группы

В *линейных координационных* структурах (MOS) сначала образуются цепочки – молекула–металл–молекула–, которые затем соединяются друг с другом, образуя более плотные фазы. Относительно прочные водородные связи между соседними цепочками образуются в линейных структурах на основе молекул П-4 и П-3. *Органические линейные* структуры (OS) образуются из отдельных элементов

молекула–металл, не образуя протяженных металлоорганических цепочек. Затем такие элементы связываются друг с другом, формируя непрерывные органические ряды. Линейные фазы наблюдаются во всех четырех моделях. Из-за симметрии расположения пиридилльных групп в молекуле П-2₂, для нее несвойственно образование длинных металлоорганических цепочек. Поэтому при адсорбции таких молекул наблюдаются только органические линейные структуры. На ($\mu_{\text{мол}}$, μ_{Cu})-фазовой диаграмме (Рисунок 4.33) линейные координационные структуры находятся между чистой органической фазой и пористыми металлоорганическими структурами. Такая структура фазовой диаграммы подтверждается экспериментально установленным фактом сосуществования указанных структур [48, 187].

В дискретных структурах (D) отдельные молекулы–линкеры окружены атомами Cu (Рисунок 4.36). Каждая молекула образует максимально возможное число связей с атомами металла. Такие фазы наблюдаются в случае молекул П-4, П-3, П-2₂.

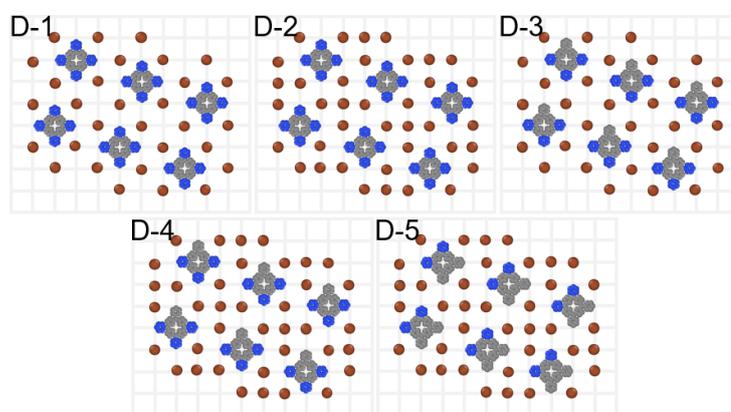


Рисунок 4.36 – Решеточные модели дискретных ПМОС на основе пиридил-производных порфирина П-4, П-3, П-2₂ и атомов Cu. Синим цветом показаны функциональные группы

Также на фазовой диаграмме каждой модели можно наблюдать области существования чистой фазы из молекул и металлической фазы.

Возможны два сценария образования адсорбционного слоя. В первом случае химический потенциал меди μ_{Cu} остается постоянным, а химический потенциал

молекул $\mu_{\text{мол}}$ меняется в широком диапазоне. Движение слева направо на диаграмме соответствует увеличению парциального давления молекул в равновесной с металлоорганическим слоем газовой фазе. В результате из фазы поверхностного газа сначала образуются наименее плотные фазы, в которых присутствуют поры. Исключение составляет металлоорганический слой на основе молекул П-2₁, для которого не характерно формирование пористых структур. В этом случае, из поверхностного газа сразу формируется линейная структура типа MOS-4. При дальнейшем увеличении $\mu_{\text{мол}}$ образуются линейные структуры, которые в итоге приводят к образованию в адсорбционном слое чистой органической фазы. Дискретные фазы образуются из металлической фазы, и затем переходят в органическую линейную фазу. Последняя в случае молекулы П-2₁ образуется напрямую из фазы меди.

Альтернативным сценарием синтеза ПМОС является поддержание постоянного $\mu_{\text{мол}}$ и изменение μ_{Cu} . Движение снизу вверх на диаграмме соответствует увеличению парциального давления меди над равновесным адсорбционным слоем. В этом случае металлоорганические структуры можно получить путем повышения парциального давления металла либо над фазой поверхностного газа, либо над чистой органической фазой. Повышение давления металла над поверхностным газом из молекул П-4, П-3, П-2₂ приводит сначала к образованию пористых, затем – дискретных ПМОС. В адсорбционном слое на основе молекул П-4 дискретной фазе предшествует линейная координационная структура (MOS), для которой характерна узкая область существования на диаграмме. Если в качестве прекурсора используется чистая органическая фаза, то повышение парциального давления меди приводит к образованию линейных структур, далее переходящих в дискретные фазы и, в конечном итоге, в металлическую фазу. В случае адсорбции молекул типа П-2₁, чистая металлическая фаза формируется сразу из линейной, минуя дискретные металлоорганические структуры.

Моделирование методом Монте-Карло

Моделирование адсорбционного слоя выполнялось на решетке с периодическими граничными условиями с линейным размером от $L = 32$ до $L = 140$ центров решетки, в зависимости от размера элементарных ячеек фаз. Релаксация адсорбционного слоя при фиксированных значениях химических потенциалов компонентов проводилась в течение $1 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^6$ шагов Монте-Карло. Следующие $1 \cdot 10^6$ шагов выполнялся расчет усредненных характеристик адсорбционного слоя.

Структура фазовой диаграммы сохраняется при ненулевых температурах для всех моделей (Рисунок 4.37). Однако границы перехода между фазами сглажены и сдвинуты вследствие влияния температур.

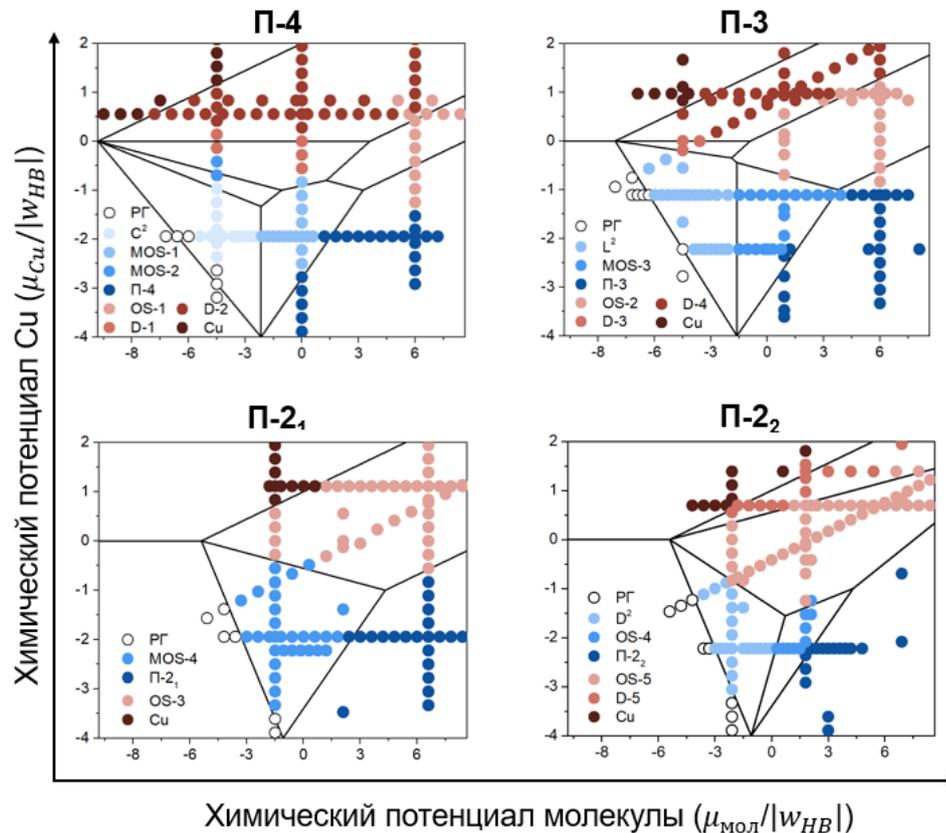


Рисунок 4.37 – Фазовая диаграмма основного состояния ($RT/|w| = 0$) решеточной модели ПМОС на основе пиридил-производных порфирина и атомов Cu в координатах (μ_{mol}, μ_{Cu}). Символами показаны точки (μ_{mol}, μ_{Cu}), в которых наблюдались фазы в моделировании методом Монте-Карло при $RT/|w_{HB}| = 0.07$

Были смоделированы два упомянутых в раннее подхода к получению ПМОС. В первом из них химический потенциал молекул $\mu_{\text{мол}}$ поддерживается постоянным, а химический потенциал металла μ_{Cu} изменяется. Во втором подходе наоборот.

Увеличение парциального давления любого из компонентов над фазой поверхностного металлоорганического газа в системах П-4 и П-3 приводит к конденсации непрерывных (C^2) (Рисунок 4.38а,б) и линейных пористых (L^2) (Рисунок 4.39а) металлоорганических структур, соответственно. В случае адсорбционного слоя, содержащего молекулы П-2₁, в результате поверхностной конденсации образуется сразу металлоорганическая линейная фаза (MOS-4). Причина в линейной структуре самой молекулы. Фазовое поведение ПМОС на основе молекул П-2₂ в области низких парциальных давлений компонентов принципиально отличается. В этом случае повышение парциального давления компонентов над фазой поверхностного газа приводит к постепенному лэнгмюровскому заполнению поверхности металлоорганическими порами. В конечном итоге, формируется дискретная пористая металлоорганическая фаза (D^2) (Рисунок 4.38в,г).

Увеличение химического потенциала (парциального давления) меди при фиксированном значении химического потенциала молекул приводит к тому, что непрерывные и линейные пористые ПМОС на основе молекул П-4 и П-3 разрушаются и переходят в дискретные структуры, с постепенно увеличивающимся содержанием меди. Пример такого перехода в адсорбционном слое, содержащем молекулы П-3, показан на рисунке 4.39а,б,в.

В случае молекулы П-4 перед дискретной фазой образуются небольшие островки фазы MOS-2. Эту структуру не удалось получить в чистом виде при температурах $RT/|w_{HB}| = 0.07 \div 0.32$. По-видимому, это связано с узкой областью существования фазы MOS-2. В случае адсорбции молекул П-2₁, увеличение химического потенциала меди способствует переходу фазы MOS-4 в линейную органическую структуру OS-3 посредством увеличения количества и размера островков этой фазы (Рисунок 4.39г,д,е).

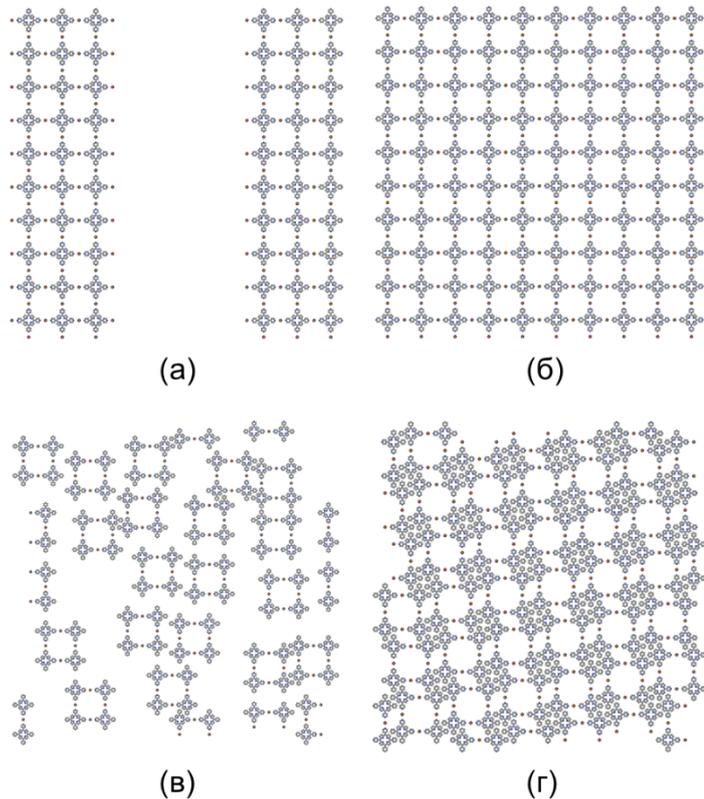


Рисунок 4.38 – (а)-(б) Эволюция во времени структуры адсорбционного слоя, содержащего молекулы П-4, в моделировании методом Монте-Карло при $RT/|w_{HB}| = 0.07$ и $\mu_{\text{П-4}}/|w_{HB}| = -5.69$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = -1.94$: (а) островки структуры C^2 , (б) фаза C^2 . (в)-(г) ПМОС на основе молекул П-2₂ при $RT/|w_{HB}| = 0.07$: (в) дискретные металлорганические структуры при $\mu_{\text{П-2}_2}/|w_{HB}| = -2.78$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = -2.22$, (г) структура D^2 при $\mu_{\text{П-2}_2}/|w_{HB}| = -1.94$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = -2.22$

Следует отметить, что во всех моделях не удалось получить идеальные структуры линейных органических фаз, занимающих всю решетку, поскольку эти фазы являются наиболее плотными, а при высоких плотностях и жестких взаимодействиях динамика слоя затруднена.

Переход из пористых фаз C^2 и L^2 в линейные структуры MOS-1 и MOS-3 происходит скачком – путем схлопывания пор. В точке этого перехода скачкообразное повышение плотности системы сопровождается разрывом координационных связей и образованием водородных.

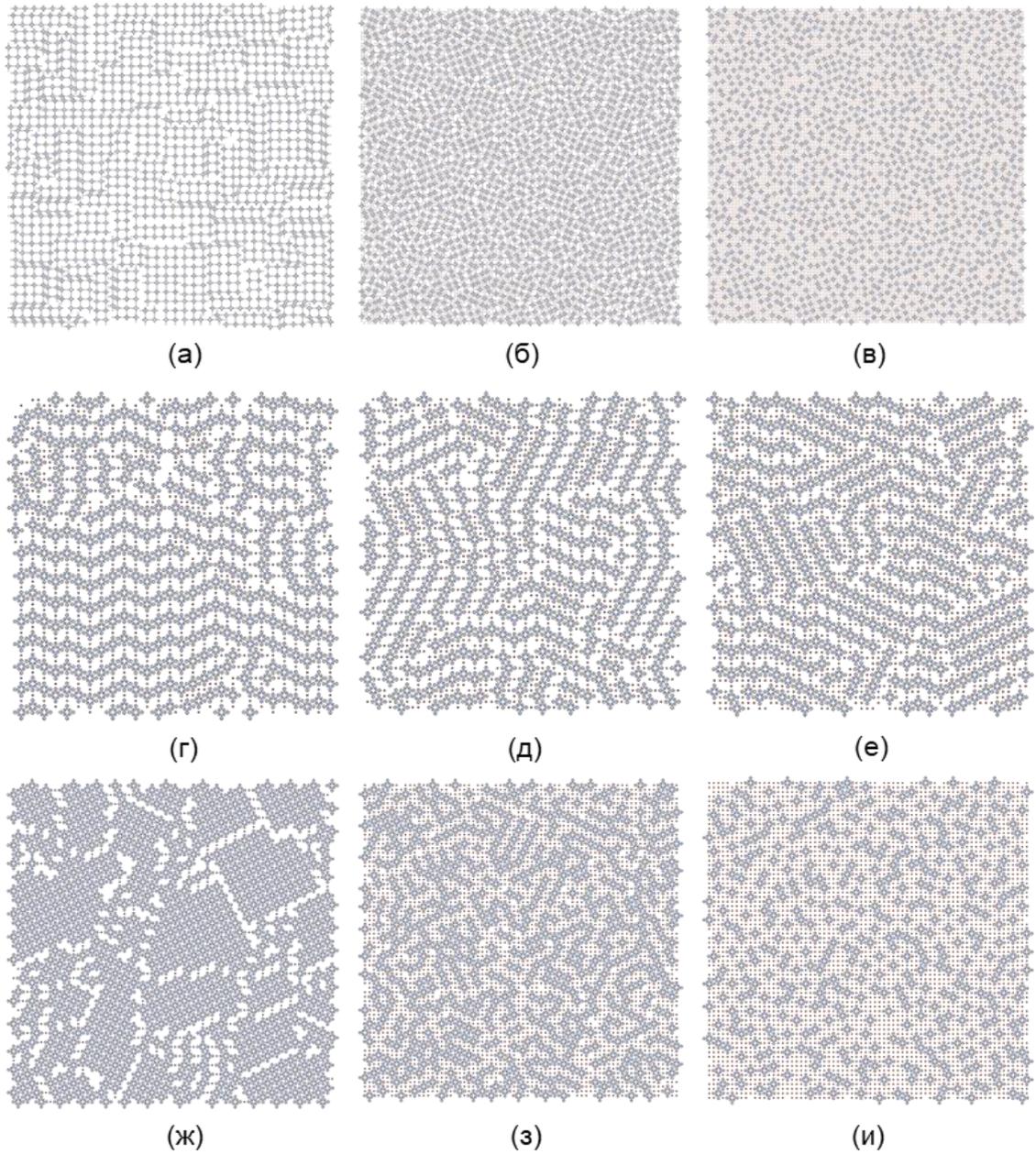


Рисунок 4.39 – ПМОС на основе молекул П-3, П-2₁, П-4, наблюдаемые при моделировании методом Монте-Карло при $RT/|w_{HB}| = 0.07$: (а) структура L² при $\mu_{\text{П-3}}/|w_{HB}| = -4.17$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = -1.67$, (б)-(в) смеси структур D-3 и D-4 при $\mu_{\text{П-3}}/|w_{HB}| = -4.17$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = 0$, и $\mu_{\text{П-3}}/|w_{HB}| = -4.17$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = 0.56$. (г) структура MOS-4 при $\mu_{\text{П-2}_1}/|w_{HB}| = -1.38$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = -0.56$, (д)-(е) смеси структур MOS-4 и OS-3 при $\mu_{\text{П-2}_1}/|w_{HB}| = -1.38$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = -0.28$ и $\mu_{\text{П-2}_1}/|w_{HB}| = -1.38$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = 0$. (ж) фаза П-4 при $\mu_{\text{П-4}}/|w_{HB}| = 5.56$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = -2.92$, (з) островки фазы OS-1 при $\mu_{\text{П-4}}/|w_{HB}| = 5.56$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = 0.14$, (и) фаза D-2 при $\mu_{\text{П-4}}/|w_{HB}| = 5.56$, $\mu_{\text{Cu}}/|w_{HB}| = 1.25$

В случае адсорбции молекул П-2₂, увеличение парциальных давлений компонентов приводит к постепенному перестраиванию фазы D² в линейные органические структуры OS-4 или OS-5.

Переход в органическую фазу из линейных координационных фаз MOS-1, MOS-3, MOS-4 и линейной органической OS-4 является непрерывным за счет постепенного увеличения островков органической фазы, изначально имеющих в перечисленных структурах. В области перехода наблюдаются островки из молекул, которые граничат с металлорганическими рядами (Рисунок 4.40). Это согласуется с наблюдениями СТМ авторов работ [48, 187].

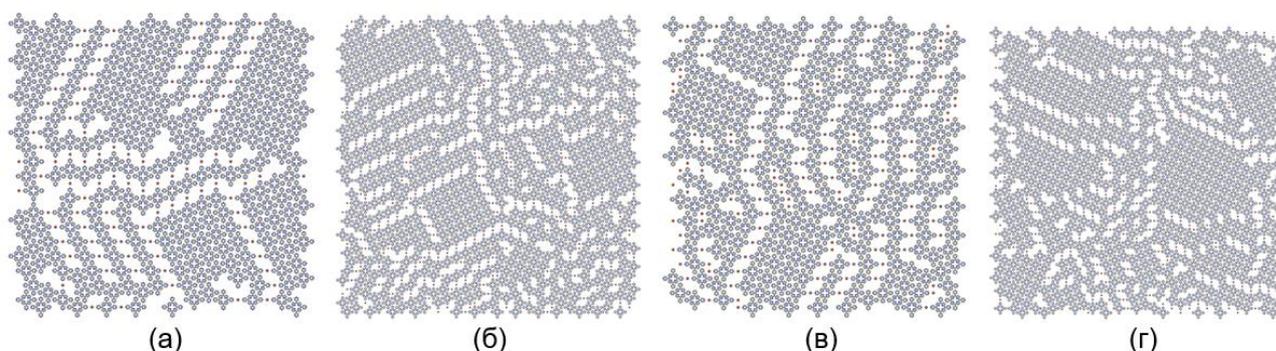


Рисунок 4.40 – Структуры ПМОС на основе молекул П-4 (а), П-3 (б), П-2₁ (в), П-2₂ (г), наблюдаемые в области перехода к чистой органической фазе в моделировании методом Монте-Карло при $RT/|w_{HB}| = 0.07$: (а) $\mu_{П-4}/|w_{HB}| = 0$, $\mu_{Cu}/|w_{HB}| = -2.78$, (б) $\mu_{П-3}/|w_{HB}| = 0.83$, $\mu_{Cu}/|w_{HB}| = -2.36$, (в) $\mu_{П-2_1}/|w_{HB}| = 1.67$, $\mu_{Cu}/|w_{HB}| = -1.94$, (г) $\mu_{П-2_2}/|w_{HB}| = 1.67$, $\mu_{Cu}/|w_{HB}| = -2.08$

Переход из органической в линейные органические структуры происходит непрерывно путем разрушения островков органической фазы и образованием участков из органических цепочек. При дальнейшем увеличении химического потенциала меди эти цепочки разрушаются и в конечном итоге формируются дискретные металлорганические структуры, отличающиеся наибольшим содержанием металла. Рисунок 4.39ж,з,и иллюстрирует переход из чистой органической фазы в дискретную через образование коротких органических

цепочек на примере молекулы П-4. Линейная органическая фаза OS-3, содержащая молекулы П-2₁, при заполнении поверхности медью переходит в металлическую фазу.

Переход из чистой металлической фазы в дискретную происходит скачком, когда парциальное давление органического компонента становится достаточным для вытеснения меди из адсорбционного слоя. В результате каждая адсорбированная молекула образует максимально возможное количество координационных связей. Дальнейший переход из дискретных структур в органические линейные структуры происходит по-разному. В ПМОС на основе молекул П-4 это переход скачкообразный, поскольку сопровождается разрывом координационных связей и образованием водородных. В случае адсорбции молекул П-3 и П-2₂ этот переход непрерывный.

На рисунке 4.41 представлены графики зависимости потенциальной энергии от плотности адсорбционного слоя, полученные при фиксированном химическом потенциале молекул. В таком случае образование ПМОС начинается с предпокрытия поверхности золота молекулами с последующим осаждением атомов меди. Во всех рассмотренных моделях нулевая потенциальная энергия характерна для поверхностного газа и металлической фазы, где по принятым в модели допущениям отсутствуют какие-либо взаимодействия. Более низкие значения потенциальной энергии характерны для органических фаз, в которых образуются только водородные связи между молекулами. Минимумы кривых потенциальной энергии соответствуют металлорганическим структурам, стабилизированным координационными и/или водородными связями. Самыми минимальными значениями потенциальной энергии на центр обладают дискретные металлорганические структуры (D-1,2,3,4,5) с плотностью близкой к 0.6, в которых на элементарную ячейку приходится максимальное число координационных связей. Можно предположить, что эти структуры будут отличаться высокой термической стабильностью.

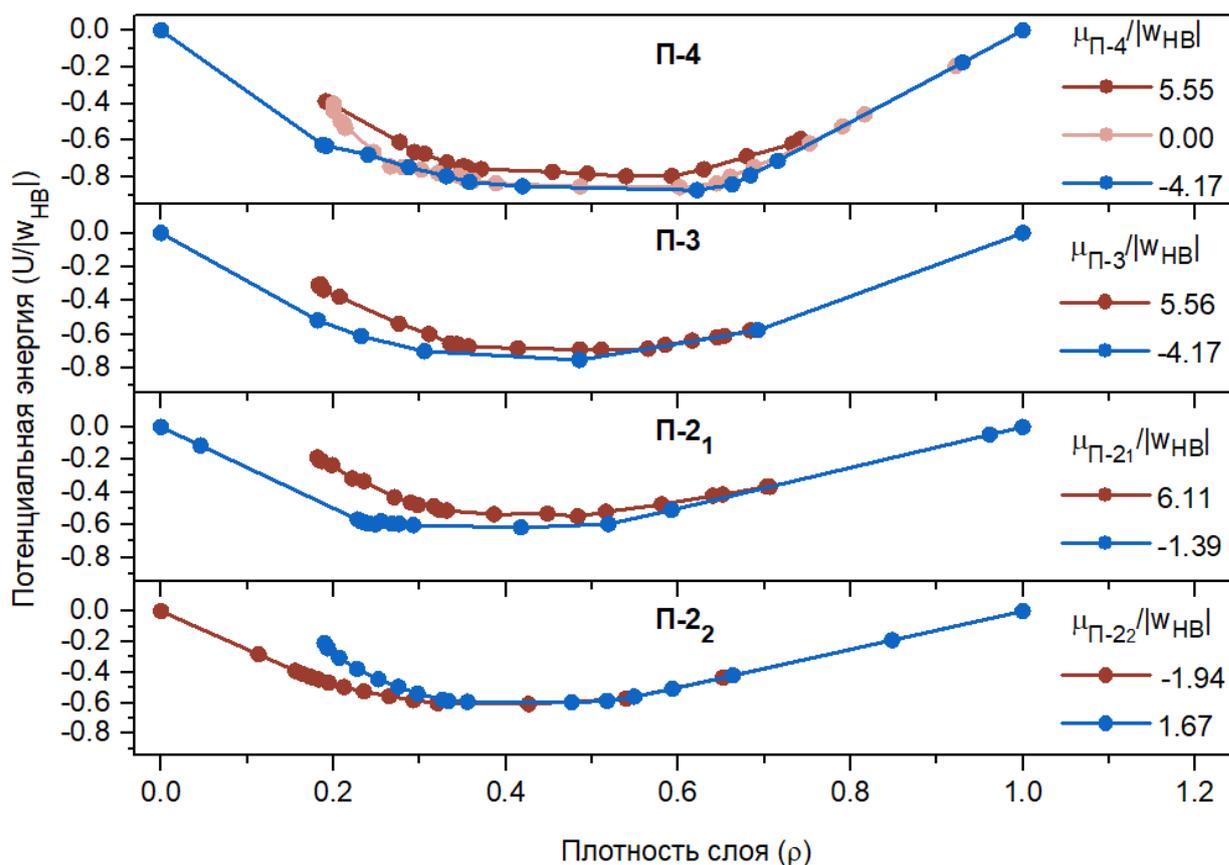


Рисунок 4.41 – Зависимость потенциальной энергии от плотности адсорбционного слоя при $RT/|w_{HB}| = 0.07$ и $\mu_{\text{мол}} = \text{const}$

Выводы

– В адсорбционном слое можно наблюдать металлорганические фазы, содержащие поры, линейные и дискретные элементы. Пористые металлорганические фазы образованы квадратными порами, в вершинах которых расположены молекулы, соединенные между собой атомами металла. В линейных структурах всегда можно выделить непрерывные органические и/или металлорганические ряды. Дискретные фазы представляют собой ансамбли изолированных молекул, окруженных адсорбированными атомами металла.

– ПМОС, образованные более симметричными молекулами с большим количеством функциональных групп, имеют более разнообразное фазовое поведение.

– Пористые металлорганические структуры (C^2 и L^2) образуются при увеличении парциального давления компонентов путем конденсации фазы

поверхностного газа. Исключение составляет молекула с двумя функциональными группами по одну сторону относительно ядра молекулы–линкера. В этом случае происходит Лэнгмюровское заполнение поверхности изолированными металлоорганическими порами. Таким образом реализуется механизм иерархической самосборки.

– Переходы, сопровождающиеся разрывом координационных связей и образованием водородных связей или наоборот, являются скачкообразными. К таким переходам, наблюдающимся при изменении парциального давления компонентов, можно отнести, например, переходы между пористыми (C^2 и L^2) и линейными ПМОС (MOS-1 и MOS-3), а также процесс образования дискретных ПМОС (D) при адсорбции молекул линкеров в чистую металлическую фазу.

Резюме о влиянии симметрии молекулы–линкера на фазовое поведение ПМОС

– Обобщая результаты моделирования, а также известные литературные данные, можно выделить следующие основные классы ПМОС, которые можно получить при адсорбции молекулы с любой симметрией. Во-первых, это линейные фазы. Наиболее часто встречаемые структуры такого типа состоят из непрерывных металлоорганических рядов. Во-вторых, структуры с двумерными порами. Одни из важных представителей таких фаз – сетчатые структуры, в которых пересекающиеся металлоорганические ряды образуют замкнутые двумерные поры. В-третьих, дискретные фазы, представляющие собой плотные структуры из ансамблей изолированных молекул, окруженных адсорбированными атомами металла. Или, наоборот, металлические кластеры, окруженные молекулами.

– С повышением симметрии молекулы–линкера снижается соотношение линкер/металл, при котором образуются непрерывные сетчатые структуры. 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.

4.2 Влияние металлического центра, координирующего самосборку ПМОС

Тип координирующего металлического центра определяет его электронную структуру и, как следствие, предпочтительное координационное число. Последнее, очевидно, влияет на фазовое поведение ПМОС. В этом разделе обсуждаются результаты исследования влияния металлического центра на фазовое поведение ПМОС. Результаты получены в рамках двух решеточных моделей, описанных ранее в параграфах 4.1.1.1 и 4.1.2. Поскольку анализ влияния симметрии молекулы–линкера на фазовое поведение ПМОС проводился в основном с помощью моделей, в которых молекула имеет азотсодержащие функциональные группы, то эти же модели были использованы и для оценки влияния типа металлического центра.

Литературные данные

На примере производных порфирина было показано, что железо [50] и кобальт [51] склонны координировать большее число молекул, формируя более плотную структуру, чем медь [52, 53]. Похожий эффект наблюдался в металлорганических адсорбционных слоях, состоящих из молекул 1,3,5-трис(пиридил)бензола (ТПБ) и атомов переходных металлов. Координация молекул ТПБ атомами Cu [157] приводит к многообразию структур различной плотности, отличающихся соотношением двойных и тройных координационных мотивов. Для атомов Fe [60] или Co [13] характерна только плотноупакованная структура, состоящая из комплексов с тройной координацией. В случае линейной молекулы с пиридилными группами наблюдались металлорганические цепочки, стабилизированные двойными координационными мотивами [55]. В недавней работе Li и сотр. [194] показали возможность образования ПМОС на основе Fe и этой же молекулы с координационным числом металла от 2 до 4.

4.2.1 1,3,5-трис(пиридил)бензол и переходные металлы на поверхности Au(111)

Для определения влияния типа металлического центра на фазовое поведение адсорбционного слоя ТПБ–Me/Au(111) был выбран ряд металлов: Fe, Co, Ni, Cu, Ag. Каждый атом металла преимущественно связывается с определенным количеством лигандов в соответствии со своим координационным числом. У меди и серебра координационное число меньше, чем у остальных металлов из выбранного ряда. Поэтому предполагается, что атомы Cu и Ag склонны образовывать двойные связи ТПБ–Me. Железо, кобальт и никель характеризуются бóльшим координационным числом, поэтому эти металлы должны связываться с большим числом молекул и, соответственно, склонны образовывать тройные конфигурации.

Для оценки соотношения между энергиями двойного w_d и тройного w_t взаимодействий в адсорбционных слоях ТПБ–Me/Au(111), отличающихся атомом металла, были проведены квантово-химические вычисления по аналогии с расчетами для меди, приведенными в параграфе 4.1.2.

Энергии двойного и тройного взаимодействий ТПБ–Me были рассчитаны для всех степеней окисления выбранных металлов, которые они проявляют в комплексных соединениях. Как видно из таблицы 4.6, в ряду $Ag < Cu < Ni < Co < Fe$ величина w_t/w_d соотношения увеличивается. Этот ряд сохраняется для каждой степени окисления отдельно. Дальнейший анализ основного состояния модели и моделирование методом Монте-Карло в случае каждого рассматриваемого металла использовалось усредненное по всем степеням окисления соотношение w_t/w_d .

На рисунке 4.42 представлена фазовая диаграмма основного состояния модели в плоскости $(\mu_{\text{ТПБ}}, w_t/w_d)$ при фиксированном химическом потенциале металла $\mu_{\text{Me}} = -0.9$. На этой диаграмме показано, как соотношение энергий двойной и тройной координации влияет на фазовое поведение металлорганического слоя. Пунктирные линии на диаграмме показывают

полученные с помощью методов ТФП отношения w_t/w_d , характерные для различных металлов (Таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Соотношения w_t/w_d , полученные в результате квантово-химических расчетов для различных переходных металлов

	w_t/w_d				Среднее значение
	Заряд 0	Заряд +1	Заряд +2	Заряд +3	
ТПБ–Fe/Au(111)	1.52	1.45	1.15	1.08	1.30
ТПБ–Co/Au(111)	1.43	1.33	1.12	1.07	1.24
ТПБ–Ni/Au(111)	1.43	1.27	1.11	1.06	1.22
ТПБ–Cu/Au(111)	1.21	1.13	1.06	-	1.14
ТПБ–Ag/Au(111)	1.24	1.12	1.05	-	1.14

В адсорбционном слое, содержащем металлические центры Cu и Ag, легко могут формироваться сотовая фаза ($n = 1$), «цветочная» фаза ($n = 2$) и треугольная структура ($n = \infty$). Однако области существования остальных фаз ($n > 2$) очень узкие по сравнению с экспериментальной точностью поддержания давления и энергией тепловых флуктуаций при комнатной температуре. Вероятно, в этом причина отсутствия протяженных участков этих структур на изображениях СТМ [157]. Координация молекул ТПБ атомами Ni или Co значительно сужает области существования сотовой и «цветочных» структур по сравнению с атомом Cu. Поэтому, эти фазы трудно получить в стабильной форме. В случае координации адсорбированных молекул ТПБ атомами Fe, образуется только плотноупакованная треугольная фаза. Таким образом, полученные результаты согласуются с экспериментально наблюдаемым фазовым поведением адсорбционных слоев ТПБ–Me/Au(111) [13, 60, 157].

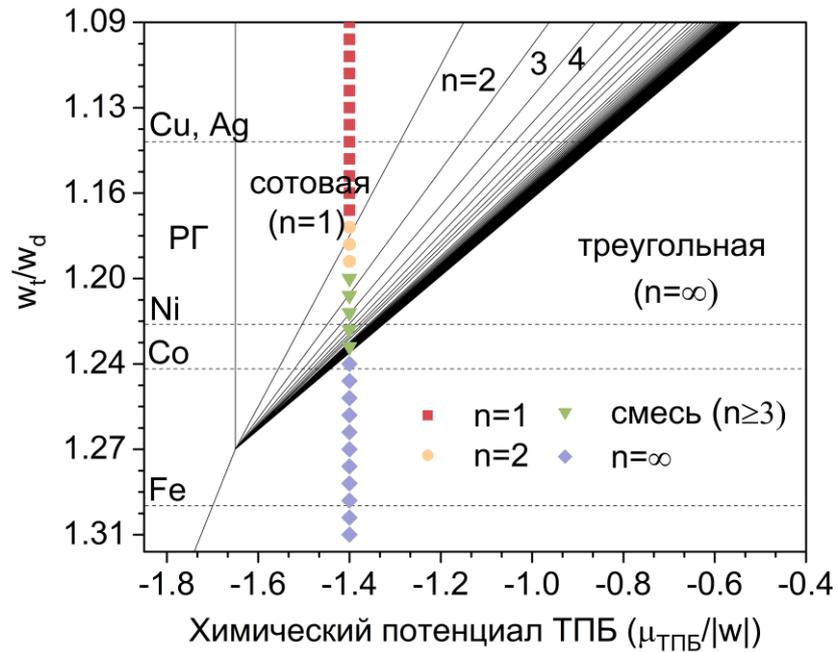


Рисунок 4.42 – Фазовая диаграмма решеточной модели адсорбционного слоя ТПБ–Me/Au(111) в координатах $(\mu_{\text{ТПБ}}, w_t/w_d)$. Сплошные линии соответствуют основному состоянию системы ($RT/|w| = 0$). Пунктирными линиями показаны отношения w_t/w_d для Fe, Co, Ni, Cu, Ag, полученные в квантово-химических расчетах. Символами показаны точки $(\mu_{\text{ТПБ}}, w_t/w_d)$, в которых указанные фазы наблюдались при моделировании методом Монте-Карло при $RT/|w| = 0.033$

По результатам моделирования методом Монте-Карло для каждого исследуемого переходного металла была построена изотерма адсорбции при постоянном значении химического потенциала металла и температуре $RT/|w| = 0.033$ (Рисунок 4.43). В случае координации молекул ТПБ атомами Fe, постепенное повышение парциального давления ТПБ приводит к конденсации поверхностного газа сразу в плотную треугольную структуру. Фазы, содержащие двумерные поры, не образуются. При координации адсорбированных молекул ТПБ атомами Co, кроме треугольной фазы, также можно наблюдать различные «пористые» смеси с более низкой плотностью. Однако, узкие области существования фаз не позволяют получить упорядоченных структур. Координирующий атом Ni характеризуется более высоким соотношением w_t/w_d , поэтому удастся получить упорядоченные «пористые» металлоорганические структуры в отдельных точках пространства

параметров модели, но протяженных областей существования фаз не наблюдаются. Когда самосборку координируют атомы Cu или Ag, наблюдаются плато, соответствующие фазам $n = 1$ и $n = 2$, и смесь фаз при $n \geq 3$. Дополнительно было выполнено моделирование при более высоком соотношении w_t/w_d , которое может быть характерно для координации ТПБ каким-либо другим металлом, более чем Cu и Ag склонным образовывать двойные координации с молекулами ТПБ. В этом случае, области существования фаз будут еще более протяженными. Такими металлами вполне могут быть не исследованные в этой работе Ta или Hf.

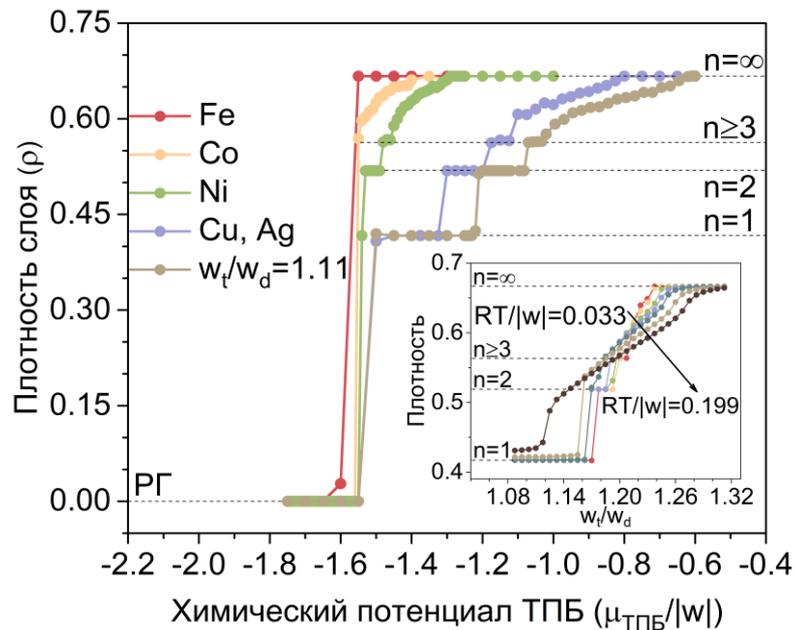


Рисунок 4.43 – Изотермы адсорбции при $\mu_{Me}/|w| = -0.9$, $RT/|w| = 0.033$, рассчитанные при значениях w_t/w_d , характерных для Fe, Co, Ni, Cu, Ag.

Пунктирными линиями показаны плотности структур в основном состоянии модели. На вставке: зависимость плотность адсорбционного слоя от соотношения w_t/w_d при $\mu_{ТПБ}/|w| = -1.4$, $\mu_{Me}/|w| = -0.9$ и различных температурах $RT/|w|$

Таким образом, области существования фаз вдоль осей химического потенциала (или парциального давления) компонентов определяются соотношением между энергиями двойной и тройной координационных связей. Это соотношение, в свою очередь, определяется типом металлического центра. Чем ближе значение этого параметра к единице, тем разнообразнее фазовое поведение

металлоорганического слоя. Это отношение всегда больше единицы и возрастает в следующем ряду $Ag \leq Cu < Ni < Co < Fe$.

4.2.2 Линейные азотсодержащие молекулы и переходные металлы

В решеточной модели, представленной в параграфе 4.1.1.1 параметр модели k зависит не только от размера функциональной группы молекулы–линкера, но и координационной способности металлического центра. В качестве координирующих металлических центров при параметризации модели были выбраны переходные металлы Cu и Fe. Как было показано в случае адсорбционного слоя ТПБ–Me/Au(111), ПМОС на основе этих металлов характеризуются абсолютно разным фазовым поведением.

Из рисунка 4.2 видно, что при переходе от Fe к Cu потенциальная энергия конфигурации на одну молекулу уменьшается. Это оказывает влияние на значение параметра k : в случае меди этот параметр больше, чем для железа для любой функциональной группы (Таблица 4.2). Таким образом, в этой модели с уменьшением координационной способности металлического центра значение параметра k растет.

Как видно из рисунка 4.4, при рассмотренных значениях k в основном состоянии наблюдаются фазы со всеми координациями – от двойной до шестерной. В число таких фаз входят линейные фазы с двойной координацией металла и различные непрерывные пористые структуры с координацией от 3 до 6. Уменьшение значения k приводит к сужению области существования фаз, характеризующихся более низким координационным числом металла (линейная, сотовая, ромбическая фазы), и расширению области существования фазы с наибольшим средним координационным числом (треугольная фаза). Моделирование методом Монте-Карло при ненулевых температурах подтверждает эту корреляцию. На рисунке 4.5 отчетливо видно, что при уменьшении значения k

ширина плато на изотермах адсорбции, соответствующих областям существования стабильных фаз с координационным числом металла от 2 до 4, сужаются.

Резюме о влиянии типа металлического центра на фазовое поведение ПМОС

Влияние типа металла было рассмотрено на примере молекул с разной симметрией с азотсодержащими функциональными группами. Во всех случаях тип металлического центра оказывает следующее влияние на фазовое поведение ПМОС:

– Склонность металла координировать меньшее число молекул приводит к большему фазовому разнообразию.

– В случае молекул–линкеров с азотсодержащими функциональными группами, при повышении координационной способности металлического центра в ряду $Ag \leq Cu < Ni < Co < Fe$ сужаются области существования фаз с низкой координацией металла, и расширяются области фаз, образованных элементами с наиболее высокой координацией.

4.3 Влияние неоднородности поверхности

Структура и физико-химические свойства ПМОС определяются балансом между взаимодействиями адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент. Несмотря на то, что координационные взаимодействия металл–лиганд достаточно жесткие, влияние поверхности на самосборку ПМОС нельзя игнорировать, даже в случае ее относительной химической инертности [4, 78]. Кроме того, реальные поверхности часто неоднородны. Дефекты поверхности кристаллического твердого тела могут иметь различную природу и либо возникают в процессе ее создания, либо имеют естественное происхождение. К типичным проявлениям неоднородности поверхности можно отнести реконструкцию, ступеньки, дислокации, а также различные точечные дефекты и примеси. Это относится не только к поверхности металлов, но особенно характерно для поверхности оксидов, нитридов, карбидов и

т.п., на поверхности которых обычно имеются разные функциональные группы. Наличие таких дефектов, очевидно, влияет на саму возможность самосборки ПМОС [8, 36, 38, 74, 76, 89, 127, 170, 195–203]. Возникает ряд вопросов, ответ на которые имеет принципиальное значение для развития экспериментальных методов и технологий создания функциональных ПМОС. Например, важно знать порог концентрации точечных дефектов, выше которого невозможна самосборка ПМОС с дальним упорядочением, и как этот порог зависит от типа дефектов.

В этом разделе будет рассмотрен важный с точки зрения приложений вопрос о влиянии концентрации и типа случайно распределенных точечных дефектов на возможность самосборки ПМОС и их термическую стабильность. В качестве примера выбраны изученные ранее ПМОС на основе Fe–терефталат на поверхности Cu(100): структуры «клеверный лист» и «сетчатая» (см. параграф 4.1.1.2). Влияние энергетической неоднородности на фазовое поведение ПМОС, вызванное присутствием на поверхности кислородных функциональных групп будет рассмотрено на примере самосборки молекул 1,3,5-трис(пиридил)бензола и атомов Cu на терминированной кислородом поверхности карбида титана ($\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$) – типичном представителе миксенов.

4.3.1 1,3,5-трис(пиридил)бензол и Cu на поверхности Ti_2CO_2

Модель

Решеточная модель самосборки поверхностных металлоорганических структур обычно предполагает их соизмеримость с атомарной структурой поверхности. В этой модели предполагается соизмеримость структур ТПБ–Cu с расположением атомов кислорода поверхности $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$ (Рисунок 4.44).

Ввиду треугольной симметрии молекулы и расположения центров адсорбции меди на поверхности $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$, можно полагать, что в металлоорганическом адсорбционном слое ТПБ–Cu может формироваться фазы, подобные структурам появляющимся в монослое ТПБ–Cu на поверхности Au(111) [27, 60, 157, 179] (см. параграф 4.1.2). Основными элементами всех этих фаз являются комплексы с

двойной $\text{Cu}(\text{ТПБ})_2$ и тройной $\text{Cu}(\text{ТПБ})_3$ координацией, характеризующиеся энергиями координации w_d и w_t , соответственно.

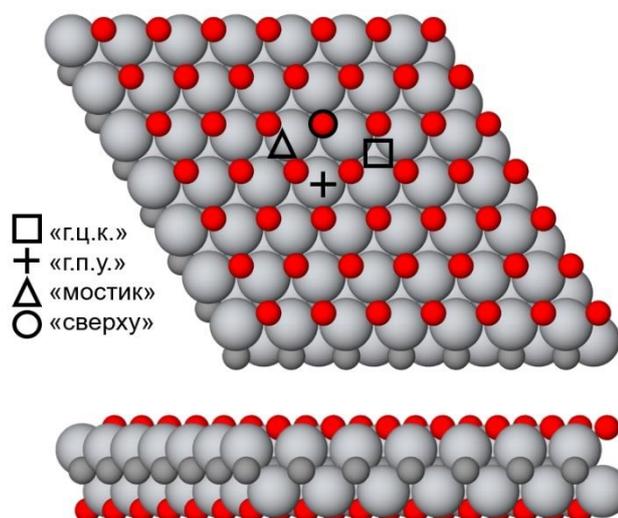


Рисунок 4.44 – Верхний и боковой виды Ti_2CO_2 ячейки, в которой выполнялись расчеты ТФП энергий адсорбции Cu и молекулы ТПБ. Красные сферы представляют атомы кислорода, серые – атомы углерода, светло серые – атомы титана. Разными символами показаны наиболее симметричные центры адсорбции на поверхности Ti_2CO_2

В предлагаемой решеточной модели предполагается, что атом меди и молекула ТПБ связывается только с наиболее симметричными адсорбционными центрами поверхности $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$: положение над атомом кислорода – «сверху», мостиковый центр между двумя кислородами – «мостик», и две различные полости между тремя атомами кислорода – «г.ц.к.» и «г.п.у.» центры (Рисунок 4.44). Для оценки энергий адсорбции на разные центры поверхности были проведены квантово-химические вычисления методами ТФП. Структура всех адсорбционных комплексов была оптимизирована в модуле DMol³ программного пакета Materials Studio [175] согласно методике 5. Чтобы убедиться в слабой зависимости энергии связи ТПБ от положения и ориентации адсорбированной молекулы, дополнительно в рамках методике 6 были рассчитаны энергии 12 вращательных состояний молекул ТПБ, адсорбированных на центрах «сверху» и «г.ц.к.». Параметры расчетов представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Основные параметры квантово-химических расчетов геометрии и энергии связей адсорбционных комплексов меди и ТПБ с поверхностью Ti_2CO_2

Приближение/функционал	ОГП/РВЕ [176]
Метод расчета	неограниченный по спину
Дисперсионная коррекция	TS [143]
Базисный набор	DNP
Критерии сходимости самосогласованного цикла	$1 \cdot 10^{-7}$ Хартри
Критерии сходимости геометрической оптимизации	по энергии $1 \cdot 10^{-5}$ Хартри по силе $2 \cdot 10^{-3}$ Хартри
Размер поверхности	количество элементарных ячеек Ti_2CO_2 – 49 толщина вакуума – 30 Å

Оптимальные структуры адсорбционных комплексов ТПБ/ Ti_2CO_2 представлены на рисунке 4.45. Результаты вычислений показаны в таблице 4.8. Более отрицательная величина энергии связывания соответствует большей стабильности основного состояния адсорбционного комплекса.

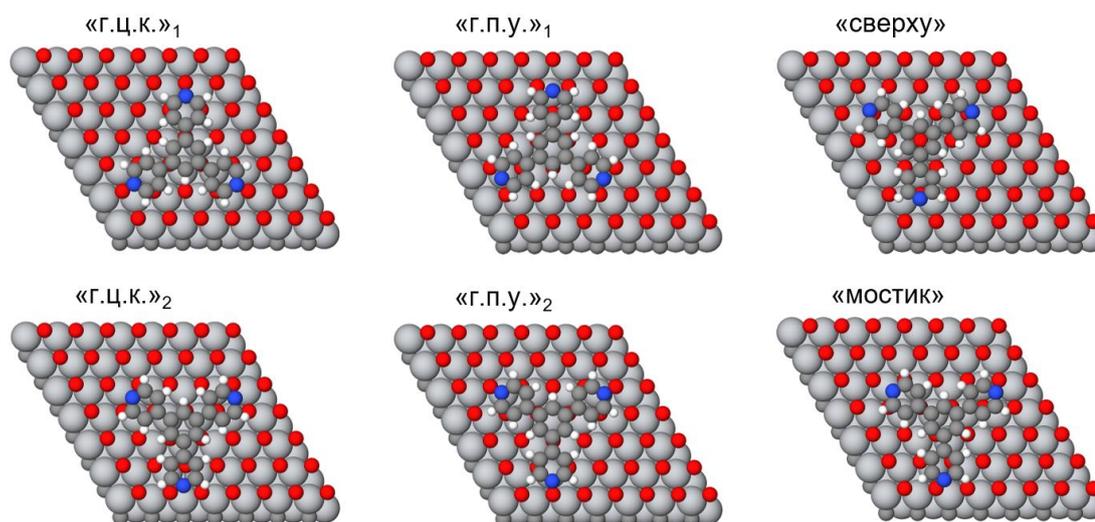


Рисунок 4.45 – Структура адсорбционных комплексов ТПБ на поверхности Ti_2CO_2 по данным квантово-химических расчетов

Таблица 4.8 – Энергии связывания (в кДж/моль) атома меди и молекулы ТПБ разными центрами поверхности $Ti_2CO_2(0001)$, вычисленные с помощью методов ТФП. Значения в скобках соответствуют адсорбционным комплексам молекул ТПБ «Г.Ц.К.₂» и «Г.П.У.₂»

	«сверху»	«мостик»	«Г.Ц.К.»	«Г.П.У.»	Среднее значение $\langle E_b^{Cu} \rangle$, $\langle E_b^{ТПБ} \rangle$
ТПБ	-447	-441	-436(-450)	-451(-441)	-444±6
Cu	-364	-480	-542	-485	-502±34 («мостик», «Г.Ц.К.», «Г.П.У.»)

Как видно из таблицы 4.8, энергия связывания молекулы практически не зависит от ее положения и ориентации в плоскости параллельной поверхности $Ti_2CO_2(0001)$. Средняя энергия связывания равна -444 кДж/моль, абсолютное отклонение от среднего значения не превышает 6 кДж/моль, а относительное 2%. Относительное отклонение энергии связи для всех вращательных состояний от среднего значения также не превышает 2%. Можно заключить, что поверхность является однородной относительно энергии связывания молекулы ТПБ с поверхностью $Ti_2CO_2(0001)$.

Адсорбционные комплексы меди на центрах «сверху» и «мостик», несмотря на отрицательную энергию адсорбции, являются метастабильными и в ходе оптимизации переходят в комплексы «Г.Ц.К.». С целью упрощения модели, учитывалось только существенное отличие (28% или 138 кДж/моль) энергии адсорбции меди на «слабый» центр «сверху» по сравнению со средней энергией адсорбции меди на другие «сильные» центры («Г.Ц.К.», «Г.П.У.», «мостик»). Это различие в модели учитывается с помощью параметра $\Delta = E_b(\text{сверху}) - \langle E_b^{Cu} \rangle = 138$ кДж/моль, где $E_b(\text{сверху})$ – это энергия адсорбции меди на центр «сверху», а $\langle E_b^{Cu} \rangle$ – это средняя энергия связи меди с центрами «Г.Ц.К.», «Г.П.У.», «мостик».

В качестве модели поверхности удобно выбрать неоднородную треугольную решетку с параметром $a = r/\sqrt{3}$, где r – это расстояние между соседними атомами кислорода на поверхности $Ti_2CO_2(0001)$ (Рисунок 4.46). Такая треугольная решетка

образована центрами трех типов, соответствующим центрам «г.ц.к.», «г.п.у.» и «сверху» на поверхности $Ti_2CO_2(0001)$. В такой модели поверхности не учитываются центры «мостик». Предполагается, что это не оказывает качественного влияния на фазовое поведение адсорбционного слоя, поскольку отклонение энергии адсорбции меди на центр типа «мостик» от средней энергии адсорбции на «сильные» центры менее 4.5%.

Адсорбированный атом меди во всех случаях занимает один центр решетки. Полная энергия системы при адсорбции изолированного атома меди на «сильные» центры изменяется на величину $\langle E_b^{Cu} \rangle - \mu_{Cu}$, где $\langle E_b^{Cu} \rangle$ – средняя энергия связи молекулы с «сильными» центрами поверхности $Ti_2CO_2(0001)$, а μ_{Cu} – химический потенциал меди, учитывающий парциальное давление меди в равновесной с адсорбционным слоем газовой фазе. В случае адсорбции атома меди на «слабый» центр «сверху», дополнительно учитывается Δ , и полная энергия системы изменяется на величину $\langle E_b^{Cu} \rangle - \mu_{Cu} + \Delta$.

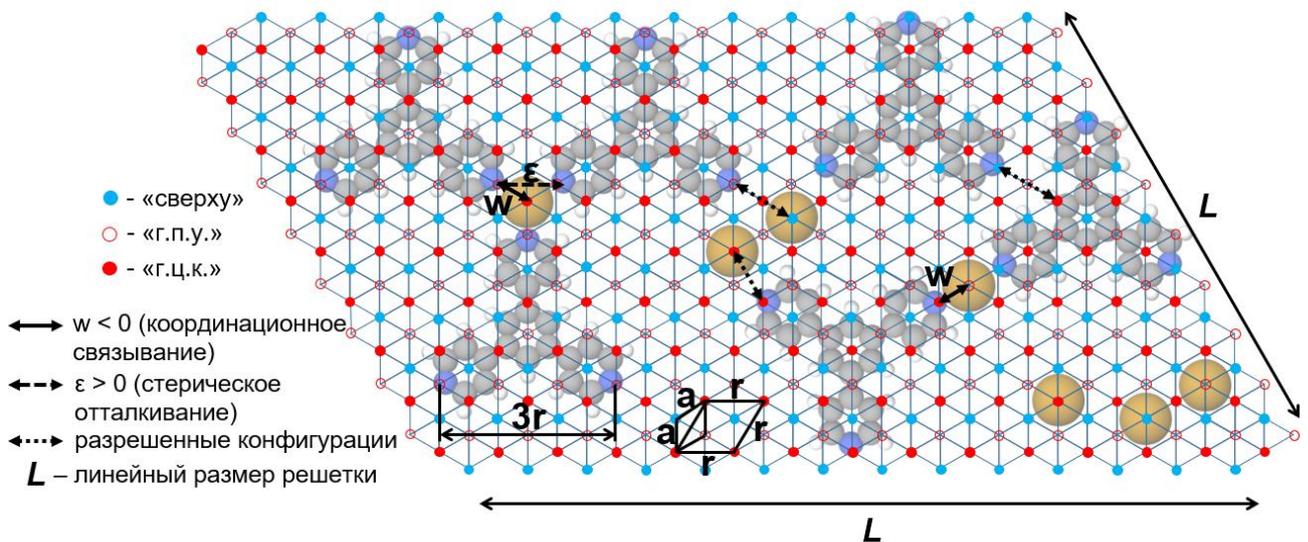


Рисунок 4.46 – Решеточная модель адсорбции молекул ТПБ и атомов меди на центрах «сверху», «г.ц.к.», «г.п.у.» поверхности $Ti_2CO_2(0001)$. Центры «сверху», «г.ц.к.», «г.п.у.» образуют неоднородную треугольную решетку. Стрелками показаны парные взаимодействия, включенные в модель

Как показано на рисунке 4.46, в рамках предлагаемой модели адсорбированная молекула ТПБ занимает несколько центров треугольной решетки

с параметром $a = r/\sqrt{3}$. Таким образом, расстояние между атомами азота пиридинных групп одной молекулы равно $3r$. Таким образом, учитывается относительный размер молекулы–линкера. Для построения моделей экспериментально наблюдаемых структур в металлорганическом слое ТПБ–Cu [27, 60, 157, 179] (см. параграф 4.1.2) необходимо учесть две возможные ориентации молекулы, отличающиеся поворотом на 60° в плоскости параллельной поверхности – «вершиной вверх» и «вершиной вниз». Поскольку поверхность $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$ является однородной с точки зрения энергии адсорбции молекулы ТПБ, введение дополнительных параметров не требуется. Поэтому, полная энергия системы при адсорбции изолированной молекулы ТПБ изменяется на величину $\langle E_b^{\text{ТПБ}} \rangle - \mu_{\text{ТПБ}}$ независимо от центра адсорбции и ориентации молекулы в плоскости. Здесь $\langle E_b^{\text{ТПБ}} \rangle$ – средняя энергия связи молекулы с поверхностью $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$, а $\mu_{\text{ТПБ}}$ – химический потенциал ТПБ, связанный с парциальным давлением ТПБ в равновесной газовой фазе. Таким образом, в модели учитываются 9 адсорбционных комплексов: 3 адсорбционных комплекса меди на центрах «сверху», «г.п.у.» и «г.ц.к.», и 6 адсорбционных комплексов молекулы ТПБ, соответствующих тем же центрам. На каждом из адсорбционных центров молекула может иметь две ориентации – «вершиной вверх» и «вершиной вниз».

В модели учитывались взаимодействия во всех различных парах адсорбционных комплексов, в которых центры адсорбатов находятся на расстоянии меньше 18 \AA . Таких парных конфигураций получилось 631 штука. В 219 из 631 парной конфигурации расстояние между ближайшими атомами разных адсорбатов меньше их ван-дер-ваальсовых диаметров. В этих случаях для сохранения простоты модели предполагалось, что адсорбаты перекрываются и энергия их взаимодействия считалась формально бесконечной. Ван-дер-ваальсовы диаметры атомов определялись по данным Alvarez и сотр. [204]. Исключение составляли специфические парные конфигурации с энергиями взаимодействия w и ε , показанные на рисунке 4.46. Возможность существования этих конфигураций необходима для формирования двойного $\text{Cu}(\text{ТПБ})_2$ и тройного $\text{Cu}(\text{ТПБ})_3$

координационных мотивов (Рисунок 4.46). Кроме того, разрешено соседство двух одинаково ориентированных молекул ТПБ на расстоянии $6a$ между их центрами. Аналогичная парная конфигурация появляется, например, в результате сжатия адсорбционного слоя ТПБ–Cu на поверхности Au(111) [157]. Энергии взаимодействия ТПБ–Cu в двух парных конфигурациях, близких к соответствующей координационной связи, но характеризующиеся большим расстоянием ТПБ–Cu (Рисунок 4.46), были приняты равными нулю несмотря на то, что ван-дер-ваальсовы радиусы азота пиридинной группы и атома меди в этих конфигурациях перекрываются. Это было сделано для того, чтобы облегчить формирование сетки координационных связей в моделировании методом Монте-Карло.

Ключевыми взаимодействиями, направляющими самосборку металлоорганических структур, являются координационные связи. По этой причине энергии взаимодействия в оставшихся 412 конфигурациях, ввиду сравнительно больших расстояний между адсорбатами, были приняты равными нулю с целью избежать усложнения модели. Указанные энергии всех парных взаимодействий явно учитываются в модели и вносят соответствующий вклад в полную энергию системы. Все специфические парные конфигурации приведены на рисунке 4.47.

Энергия двойной и тройной координации адсорбированных молекул ТПБ атомом Cu может быть определена из моделирования элементарных ячеек сотовой и треугольной фаз [27, 60, 157, 179] (см. параграф 4.1.2), показанных на рисунке 4.48. Элементарная ячейка сотовой структуры содержит 2 молекулы ТПБ и три атома Cu (Рисунок 4.48а). Особенность этой фазы в том, что она образована только комплексами с двойной координацией $\text{Cu}(\text{ТПБ})_2$. На одну элементарную ячейку сотовой структуры приходится 3 таких комплекса. Плотная треугольная структура состоит из одинаково ориентированных молекул ТПБ, каждая из которых включена в 3 смежных комплекса с тройным координационным взаимодействием $\text{Cu}(\text{ТПБ})_3$. Элементарная ячейка треугольной фазы состоит из 1 молекулы ТПБ и 1 атома Cu, образующих один тройной координационный мотив (Рисунок 4.48б).

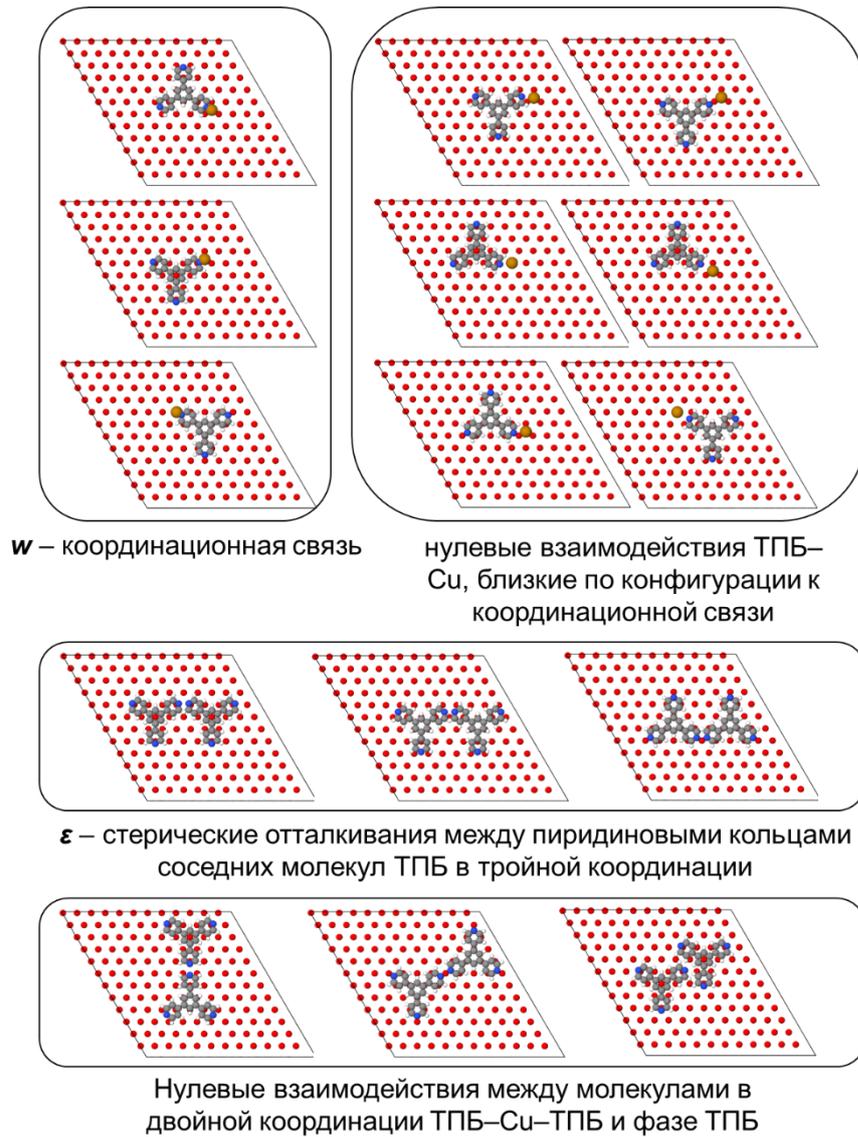


Рисунок 4.47 – Парные взаимодействия, включенные в решеточную модель

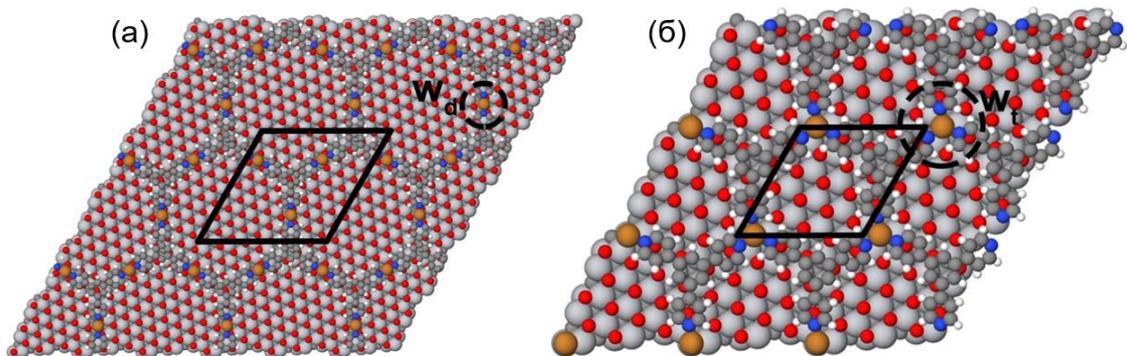


Рисунок 4.48 – Оптимизированные с помощью ТФП элементарные ячейки сотовой (а) и треугольной (б) фаз адсорбционного слоя ТПБ–Cu/Ti₂CO₂(0001)

Элементарная ячейка сотовой структуры содержит 2 молекулы ТПБ и три атома Cu (Рисунок 4.48а). Особенность этой фазы в том, что она образована только комплексами с двойной координацией $\text{Cu}(\text{ТПБ})_2$. На одну элементарную ячейку сотовой структуры приходится 3 таких комплекса. Плотная треугольная структура состоит из одинаково ориентированных молекул ТПБ, каждая из которых включена в 3 смежных комплекса с тройным координационным взаимодействием $\text{Cu}(\text{ТПБ})_3$. Элементарная ячейка треугольной фазы состоит из 1 молекулы ТПБ и 1 атома Cu, образующих один тройной координационный мотив (Рисунок 4.48б). Комплексы с двойными координационными мотивами в структуре этой фазы отсутствуют.

Ввиду того, что элементарные ячейки рассматриваемых поверхностных металлоорганических структур имеют достаточно большие размеры – от 135 (треугольная фаза) до 461 (сотовая фаза) атомов, оптимизация проводилась на более низком уровне теории. Расчеты проводились в программе SIESTA-4.1.5 [205] согласно методике 4. Параметры расчетов указаны в таблице 4.9. Ввиду указанных причин были выполнены расчеты только в гамма-точке. Полные энергии ячеек усреднялись по 6 различным начальным положениям металлоорганического слоя относительно поверхности $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$ – в случае треугольной структуры и по 2 начальным положениям – в случае сотовой структуры.

На рисунке 4.48 можно увидеть, что в рамках предложенной решеточной модели потенциальная энергия сотовой структуры $U_{\text{сотовая}}$ равна $3w_d$, а треугольной $U_{\text{треуг-ая}} = w_t$. Таким образом, можно получить следующие значения энергий двойной и тройной координации $\text{Cu}(\text{ТПБ})_3$ на $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$: $w_d = -206$ кДж/моль и $w_t = -104$ кДж/моль. Поскольку $w_d = 2w$, а $w_t = 3w + 3\varepsilon$ (по определению), можно легко получить энергию координационной связи w и энергию стерического отталкивания ε между пиридилными группами в тройной координации из данных расчетов ТФП: $w = -102.8$ кДж/моль и $\varepsilon = 68.1$ кДж/моль.

Таблица 4.9 – Основные параметры квантово-химических расчетов энергии координации в комплексах ТПБ–Cu с двойной и тройной координацией

Приближение/функционал	ОГП/PBE [176]
Метод расчета	неограниченный по спину
Дисперсионная коррекция	-
Базисный набор	DZP для адсорбционного слоя и верхних слоев Ti ₂ CO ₂ (включая C) SZ для нижних слоев Ti ₂ CO ₂
Критерии сходимости самосогласованного цикла	изменение гамильтониана $1 \cdot 10^{-4}$ эВ изменением элементов матрицы плотности $1 \cdot 10^{-5}$ эВ
Критерии сходимости геометрической оптимизации	по силе 0.005 эВ/Å
Размер поверхности	количество элементарных ячеек Ti ₂ CO ₂ – 76 (сотовая структура), 19 (треугольная) толщина вакуума – 25 Å

Для оценки влияния дисперсионных сил на энергии двойного Cu(ТПБ)₂ и тройного Cu(ТПБ)₃ координационных мотивов, определенных из расчетов ТФП элементарных ячеек сотовой и треугольной структур, были выполнены дополнительные расчеты ТФП с учетом дисперсионной поправки. Энергия координационного взаимодействия Ru–Cu изменяется на 3.5 кДж/моль: с –102.8 кДж/моль до –99.3 кДж/моль. Величина этого отклонения сравнима с тепловой энергией при 400 К. Столь незначительный вклад дисперсионных взаимодействий в потенциальную энергию рассматриваемого металлоорганического слоя можно объяснить локальным характером координационных связей Cu–N, которые являются наиболее сильными взаимодействиями в системе. По этой причине в решеточной модели слоя ТПБ–Cu на поверхности Ti₂CO₂(0001) используются исходные значения параметров w_d и w_t , рассчитанные без учета дисперсионной поправки.

Используя полученные энергии двойной $\text{Cu}(\text{ТПБ})_2$ и тройной $\text{Cu}(\text{ТПБ})_3$ координации, можно оценить величину соотношения w_t/w_d . При указанных значениях энергий w_d и w_t эта величина значительно меньше 1. Это ставит под вопрос возможность формирования в рассматриваемом металлорганическом слое на поверхности $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$ серии «цветочных» фаз, наблюдаемых на однородной поверхности $\text{Au}(111)$ [27] (см. параграф 4.1.2). В этом случае двойная координация меди существенно выгодней тройной. Серия «цветочных» фаз формируется при $w_t/w_d > 1$. Поэтому, оценка возможности самосборки упорядоченных металлорганических структур в рассматриваемом адсорбционном монослое требует дальнейших исследований, в том числе статистическими методами.

Анализ основного состояния

Анализ фазового поведения модельного адсорбционного слоя удобно начинать с расчета $(\mu_{\text{ТПБ}}, \mu_{\text{Cu}})$ -области существования фаз при абсолютном нуле, пользуясь принципом минимума большого термодинамического потенциала $\Omega = \Omega(\mu_{\text{ТПБ}}, \mu_{\text{Cu}}, \langle E_b^{\text{Cu}} \rangle, \langle E_b^{\text{ТПБ}} \rangle, \Delta, w, \varepsilon) \rightarrow \min$. Для этого были построены модели ряда «цветочных» фаз (Рисунок 4.49) в предположении о том, что фазовое поведение слоя ТПБ–Cu на $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$ может быть аналогичным фазовому поведению этого же слоя на поверхности $\text{Au}(111)$ [27, 60, 157, 179] (см. параграф 4.1.2).

Однако, отношение w_t/w_d в разработанной модели существенно меньше единицы. Это указывает на затрудненность формирования на поверхности $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$ комплексов с тройной координацией $\text{Cu}(\text{ТПБ})_3$. Предварительное моделирование методом Монте-Карло подтвердило это предположение. Поэтому, дополнительно к «цветочным» фазам, были построены решеточные модели структур, образованных исключительно комплексами с двойной $(\text{ТПБ})_2\text{Cu}$ и одинарной $(\text{ТПБ})\text{Cu}$ координацией (Рисунок 4.49). Фазовая диаграмма основного состояния модельного адсорбционного слоя ТПБ–Cu на $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$ в $(\mu_{\text{ТПБ}}/|w|, \mu_{\text{Cu}}/|w|)$ -координатах представлена на рисунке 4.50.

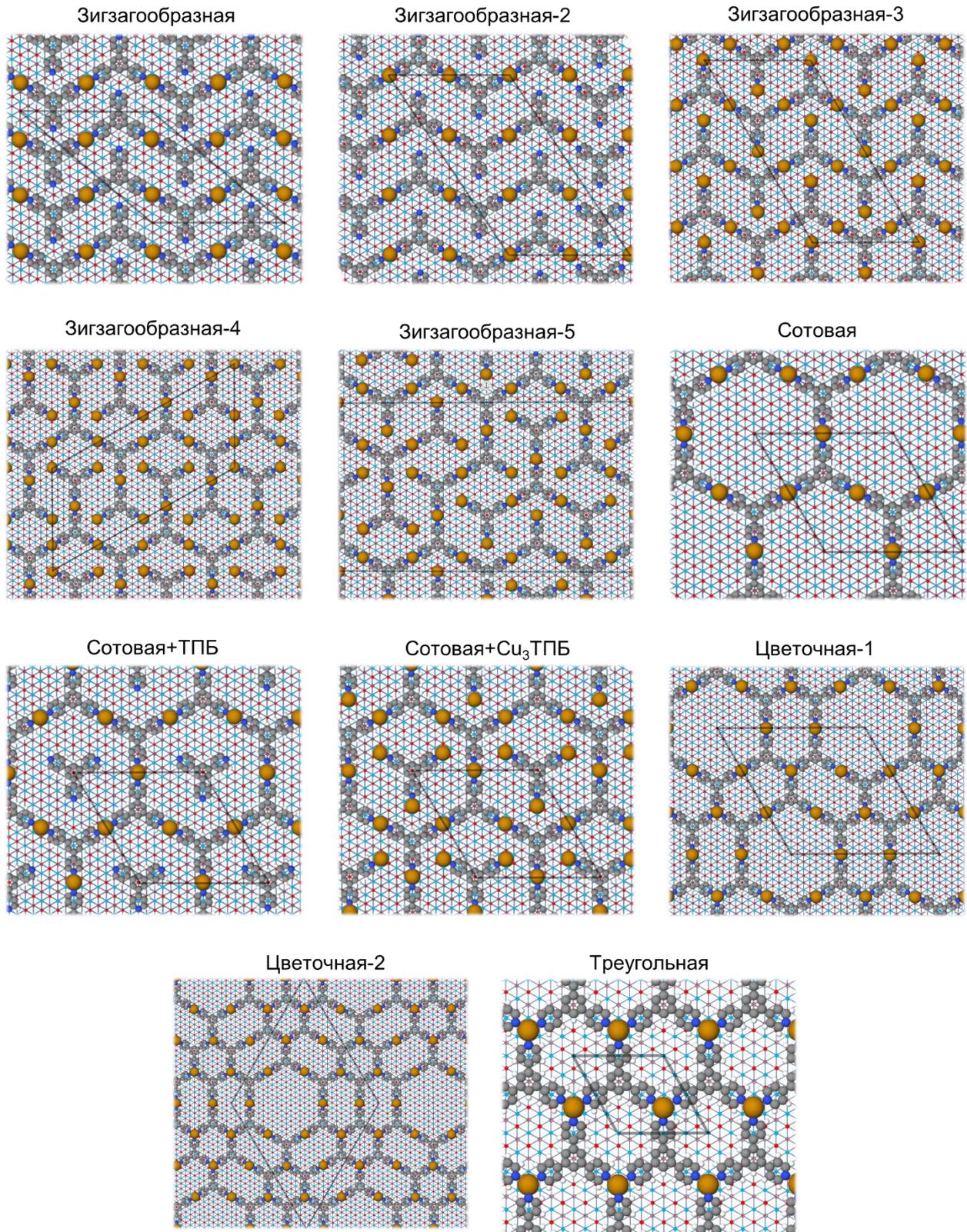


Рисунок 4.49 – Решеточные модели рассматриваемых металлорганических структур ТПБ–Cu на поверхности $\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$

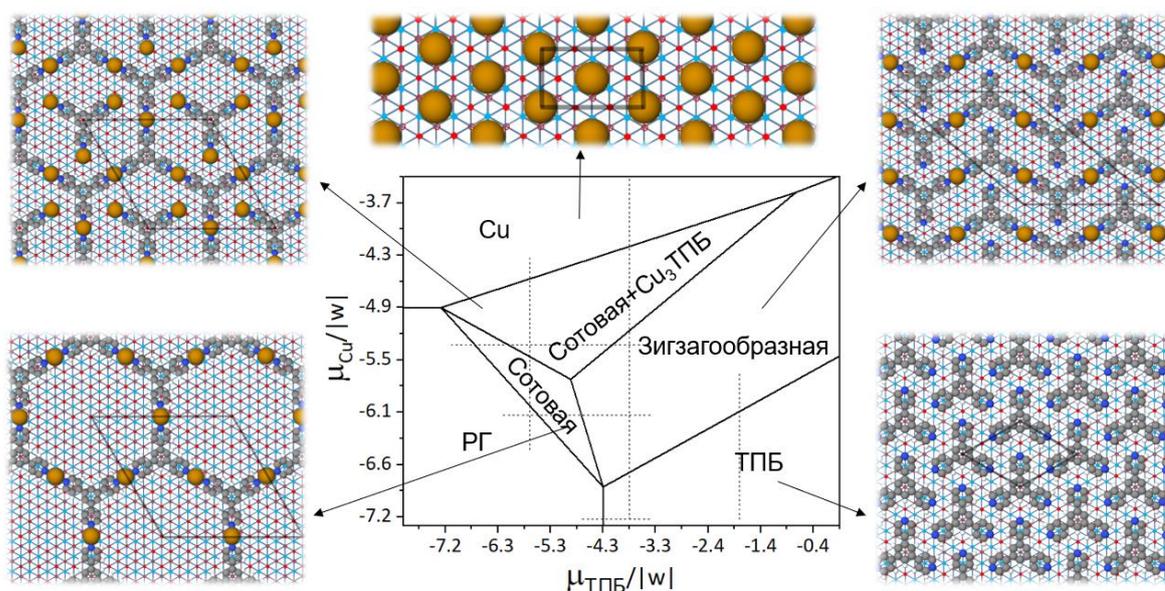


Рисунок 4.50 – Фазовая диаграмма основного состояния ($RT/|w| = 0$) модельного адсорбционного слоя ТПБ–Cu на поверхности $Ti_2CO_2(0001)$ в координатах $(\mu_{ТПБ}, \mu_{Cu})$. Пунктиром показаны линии, вдоль которых проводилось моделирование методом Монте-Карло

Из рисунка 4.50 видно, что в области больших отрицательных значений химического потенциала ТПБ, соответствующей низкому относительному давлению, образуется только сотовая структура. Сторона гексагона в этой структуре образована двумя молекулами ТПБ, координированными одним атомом меди. В силу предполагаемой соизмеримости сотовой структуры с решеткой атомов кислорода поверхности $Ti_2CO_2(0001)$, все атомы меди в ее составе располагаются на одинаковых центрах – «г.ц.к.», либо «г.п.у.». Центры «сверху» остаются свободными ввиду энергетической невыгодности адсорбции на них. То же наблюдается и при формировании других поверхностных металлоорганических структур ТПБ–Cu. При повышении парциального давления (химического потенциала) меди двумерные поры сотовой структуры заполняются комплексами Cu_3 ТПБ. Дальнейший рост парциального давления меди приводит к заполнению поверхности медью. Увеличение парциального давления ТПБ над сотовой структурой вызывает ее трансформацию в зигзагообразную металлоорганическую фазу. Молекулы ТПБ в зигзагообразной структуре соединены атомами Cu в

одномерные зигзагообразные цепочки. Таким образом, в этой структуре каждая молекула ТПБ связана с двумя атомами Cu. Дальнейшее повышение парциального давления ТПБ над зигзагообразной фазой способствует формированию чистой органической фазы.

Как видно из диаграммы на рисунке 4.50, в качестве прекурсора для синтеза металлоорганических структур можно использовать органический слой ТПБ. В этом случае повышение парциального давления меди приведет сначала к формированию зигзагообразной фазы, а затем в зависимости от фиксированного парциального давления ТПБ либо к сотовой структуре, заполненной комплексами $\text{Cu}_3\text{ТПБ}$, либо к чистой металлической фазе.

Моделирование методом Монте-Карло

Значения параметров $\langle E_b^{\text{Cu}} \rangle$, $\langle E_b^{\text{ТПБ}} \rangle$, Δ , w и ε модели были постоянными в ходе моделирования. Таким образом, единственными параметрами, которые, наряду с температурой, регулируют плотность, состав и структуру модельного металлоорганического слоя, являются химические потенциалы компонентов $\mu_{\text{ТПБ}}$ и μ_{Cu} . Линейный размер решетки для моделирования $L = 144$ выбран достаточно большим, чтобы избежать влияния конечного размера системы на вычисляемые величины, и учитывает периодичность образующихся в ходе моделирования структур. В полной энергии адсорбционного слоя учитываются вклады всех описанных выше взаимодействий, выраженных через параметры модели $\langle E_b^{\text{Cu}} \rangle$, $\langle E_b^{\text{ТПБ}} \rangle$, Δ , w , ε , $\mu_{\text{ТПБ}}$ и μ_{Cu} . Для достижения равновесного состояния и вычисления термодинамических средних использовалось $1 \cdot 10^6$ шагов Монте-Карло.

На рисунке 4.51 показаны изотермы адсорбции при температуре $RT/|w| = 0.024$, рассчитанные вдоль соответствующих вертикальных и горизонтальных линий на фазовой диаграмме основного состояния системы (Рисунок 4.50). Изотермы адсорбции характеризуются набором горизонтальных плато, указывающих на формирование фаз устойчивых к изменению химического потенциала (внешнего давления) компонентов. На рисунке 4.51 светло серым

цветом обозначены уровни плотности слоя, соответствующие идеальным структурам.

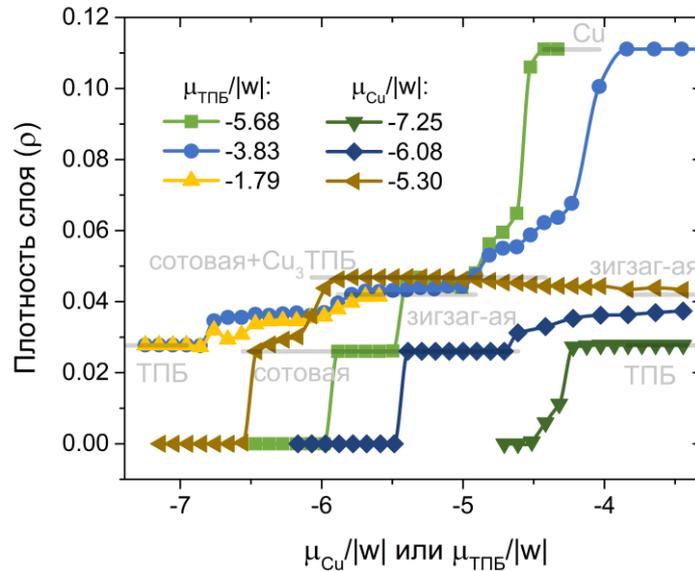


Рисунок 4.51 – Изотермы адсорбции при $RT/|w| = 0.024$. Серым цветом указаны уровни плотности, соответствующие идеальным фазам: сотовой, сотовой+Cu₃ТПБ, зигзагообразной, ТПБ (органическая фаза) и Cu (металлическая фаза)

Найденные металлоорганические структуры на поверхности Ti₂CO₂ могут быть получены двумя способами. Первый способ состоит в конденсации сотовой структуры (Рисунок 4.52а) из фазы поверхностного газа в результате повышения парциальных давлений компонентов в равновесной газовой фазе. Этот процесс проявляется на изотермах адсорбции в виде скачкообразного изменения средней плотности слоя от около нулевых значений до 0.026 молекул или атомов на один центр решетки. В зависимости от фиксированного химического потенциала меди повышение химического потенциала ТПБ в сотовой фазе приводит к постепенному формированию либо сотовой+Cu₃ТПБ фазы (Рисунок 4.52б) и затем зигзагообразной фазы (Рисунок 4.52в), либо сразу зигзагообразной фазы, минуя сотовую+Cu₃ТПБ структуру. При очень низких парциальных давлениях меди, например $\mu_{Cu}/|w| = -5.30$, повышение давления ТПБ над поверхностным газом приводит к формированию чистой органической фазы ТПБ (Рисунок 4.52г).

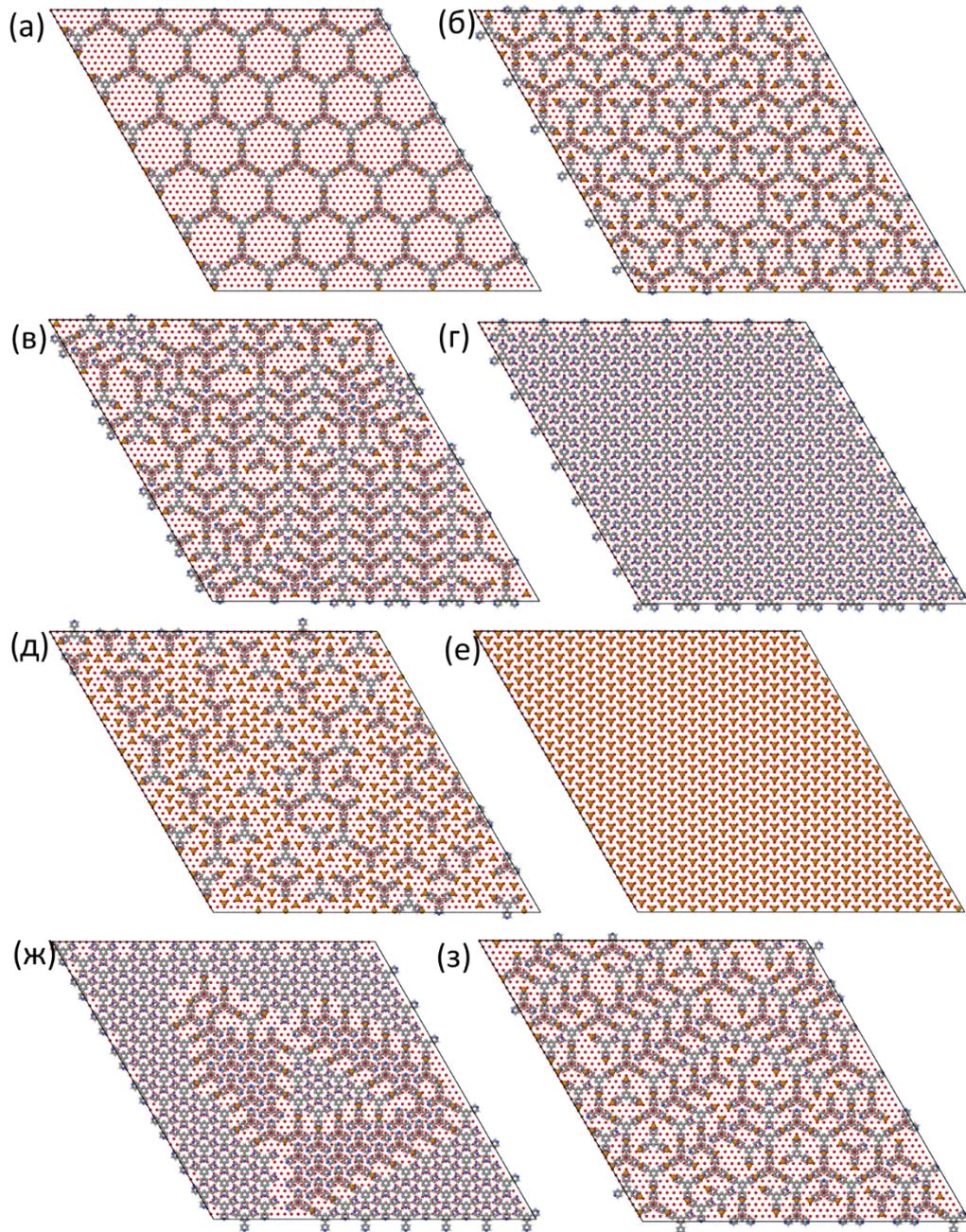


Рисунок 4.52 – Мгновенные снимки модельного адсорбционного слоя ТПБ– $\text{Cu}/\text{Ti}_2\text{CO}_2(0001)$, полученные в ходе моделирования методом Монте-Карло при следующих значениях $(\mu_{\text{ТПБ}}/|w|, \mu_{\text{Cu}}/|w|)$ и температуре $RT/|w| = 0.024$: а) сотовая структура $(-5.68, -5.69)$; б) фаза сотовая+ Cu_3 ТПБ $(-5.88, -5.30)$; в) зигзагообразная структура $(-3.83, -5.79)$; г) фаза ТПБ $(-3.83, -7.06)$; д) переход из сотовой+ Cu_3 ТПБ фазы в фазу Cu $(-5.68, -4.62)$; е) фаза Cu $(-5.68, -4.43)$; ж) переход из фазы ТПБ в зигзагообразную структуру $(-1.79, -6.57)$; з) преобразование фазы сотовой+ Cu_3 ТПБ фазы в зигзагообразную фазу $(-3.83, -5.40)$

Сотовая структура может сконденсироваться из фазы поверхностного газа в результате повышения парциального давления меди при фиксированном давлении ТПБ, например, при $\mu_{\text{ТПБ}}/|w| = -5.68$. В этом случае увеличение парциального давления меди над сотовой структурой инициирует заполнение ее двумерных пор комплексами $\text{Cu}_3\text{ТПБ}$. Таким образом формируется сотовая+ $\text{Cu}_3\text{ТПБ}$ фаза. Дальнейшее рост парциального давления меди приводит к постепенному заполнению поверхности островками меди и десорбции молекул ТПБ (Рисунок 4.52д). В результате все адсорбционные центры поверхности Ti_2CO_2 покрываются медью (Рисунок 4.52е).

Второй способ синтеза металлоорганических структур ТПБ–Cu состоит в повышении парциального давления меди над чистой органической фазой. Это приводит к формированию и дальнейшему росту островков с зигзагообразной структурой (Рисунок 4.52ж). Если фиксированное значение $\mu_{\text{ТПБ}}/|w|$ близко к значениям, при которых происходит конденсация чистой органической фазы на поверхности Ti_2CO_2 , то дальнейшее увеличение парциального давления меди приводит к смене топологии металлоорганического слоя – одномерная зигзагообразная фаза постепенно преобразуется в двумерную сотовую+ $\text{Cu}_3\text{ТПБ}$ сеть (Рисунок 4.52з). Следует отметить динамический характер сотовой+ $\text{Cu}_3\text{ТПБ}$ фазы, в которой комплексы $\text{Cu}_3\text{ТПБ}$ внутри двумерных пор сотовой структуры обладают трансляционной и ротационной подвижностью. По-видимому, это понижает свободную энергию сотовой+ $\text{Cu}_3\text{ТПБ}$ фазы и поэтому ее формирование при низких парциальных давлениях ТПБ становится более выгодным, чем существование зигзагообразной структуры. Последующее увеличение химического потенциала меди приводит к заполнению поверхности медью (Рисунок 4.52д,е).

На рисунке 4.53 показаны зависимости потенциальной энергии металлоорганического слоя ТПБ–Cu/ Ti_2CO_2 от его плотности. Светло серыми кругами показаны $(U/|w|, \rho)$ -области, соответствующие идеальным структурам: сотовой, сотовой+ $\text{Cu}_3\text{ТПБ}$, зигзагообразной, фазе ТПБ и Cu. Сгущение точек при

соответствующих значениях плотности и потенциальной энергии слоя однозначно подтверждает существование в адсорбционном слое описанного выше набора металлоорганических структур. Кроме того, по этим кривым можно оценить характер переходов из одной фазы в другую при варьировании химических потенциалов компонентов. По-видимому, переходы из фазы поверхностного газа в фазу ТПБ, переход из фазы ТПБ в зигзагообразную структуру и переход из зигзагообразной структуры в сотовую+Cu₃ТПБ фазу являются непрерывными. Тогда как образование сотовой структуры из фазы поверхностного газа и Cu фазы из металлоорганических фаз происходит скачкообразно.

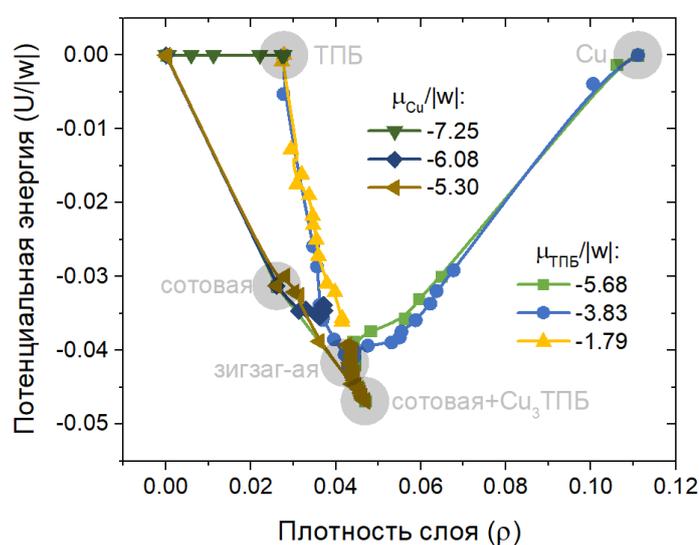


Рисунок 4.53 – Зависимости потенциальной энергии в расчете на один центр решетки от плотности (ρ) адсорбционного слоя ТПБ–Cu при температуре $RT/|w| = 0.024$. Светло серыми кружками и шрифтом указаны $(U/|w|, \rho)$ -области, соответствующие идеальным фазам: сотовой, сотовой+Cu₃ТПБ, зигзагообразной, ТПБ (органическая фаза) и Cu (металлическая фаза)

Выводы

– Терминированная кислородом поверхность карбида титана является энергетически неоднородной по отношению к адсорбции меди и однородной (с «химической» точностью) – по отношению к адсорбции ТПБ.

– Соотношение между энергиями двойной Cu(ТПБ)₂ и тройной Cu(ТПБ)₃ координации на неоднородной поверхности Ti₂CO₂(0001) значительно меньше

единицы. Поэтому, преимущественно формируются структуры, состоящие из двухкоординированных комплексов $\text{Cu}(\text{ТПБ})_2$: сотовая, заполненная сотовая и зигзагообразная фазы. Это принципиально отличается от фазового поведения ПМОС на однородной поверхности $\text{Au}(111)$, для которого характерно соотношение между двойной и тройной координацией больше единицы. В этом случае на поверхности возможно формирование ПМОС, состоящих из двойных и тройных координационных мотивов.

4.3.2 Теревталевая кислота и железо на неоднородной поверхности $\text{Cu}(100)$

Модель

Объектом исследования выбраны две металлорганические фазы терефталат–Fe на поверхности меди: «клеверный лист» (Рисунок 4.54а) и «сетчатая» (Рисунок 4.54б). Фаза «клеверный лист» образована атомами Fe, окруженными четырьмя депротонированными молекулами ТФК. Эта фаза стабилизирована координационными, водородными связями и дальними взаимодействиями через подложку [26] (см. параграф 4.1.1.2). Последние два типа взаимодействия являются сравнительно слабыми. «Сетчатая» фаза состоит из перпендикулярных друг другу цепочек $-(\text{ТФК}-\text{Fe}-\text{ТФК})-$. Эта фаза гораздо более «жесткая», поскольку образована исключительно координационными связями. Предполагается, что анализ этих ПМОС позволит сделать выводы, касающиеся влияния точечных дефектов поверхности на самосборку большинства ПМОС, стабилизированных водородными связями и координационными взаимодействиями типа карбоксилат–переходный металл. Основой моделей фаз «клеверный лист» и «сетчатой» является ранее изученная решеточная модель ПМОС терефталат–Fe на однородной поверхности $\text{Cu}(100)$ [26] (см. параграф 4.1.1.2).

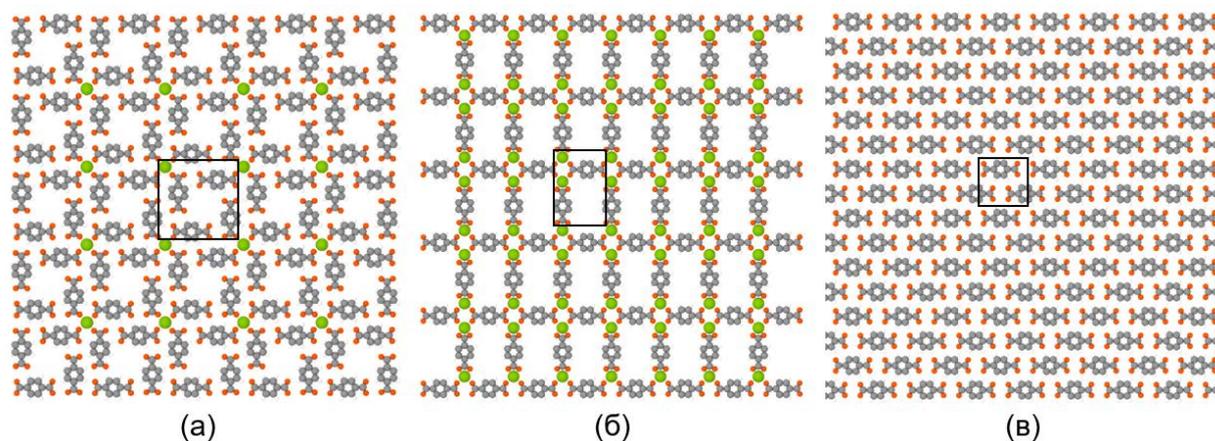


Рисунок 4.54 – Структуры фаз «клеверный лист» (а), «сетчатая» (б) и ТФК (в) адсорбционного слоя ТФК–Fe/Cu(100)

В качестве модели неоднородной поверхности Cu(100) использовалась аналогичная квадратная решетка, но со случайно распределенными точечными дефектами с поверхностной концентрацией f [201, 206–209]. Точечные дефекты могут иметь различную физическую природу. Например, это могут быть вакансии в кристаллической решетке меди, примесные атомы и т.п. Было рассмотрено два принципиально разных типа дефектов: положительные и отрицательные, ослабляющие и усиливающие адсорбцию обоих компонентов ПМОС, соответственно. Каждый из указанных типов может быть сильным и слабым, в зависимости от величины Δ изменения энергии адсорбции относительно обычных центров адсорбции между четырьмя атомами меди поверхности Cu(100). Для простоты предполагалось, что величина Δ одинакова для обоих компонентов. Исследуемый интервал величин Δ определяется величиной ключевых взаимодействий в рассматриваемых ПМОС. От самых слабых – соизмеримых с величиной водородных $w_{HB\perp 1}$ связей между молекулами ТФК до самых сильных – соизмеримых с величиной координационных w_{CB_2} взаимодействий $-\text{COO}^-$ -Fe. В качестве единицы измерения энергии для удобства выбрана величина водородной связи $w_{HB\parallel}$ между параллельно ориентированными молекулами ТФК. Таким образом, используемая модель неоднородной поверхности определяется двумя параметрами: энергетическим параметром неоднородности $\Delta/w_{HB\parallel}$ и долей f

случайно распределенных точечных дефектов. Все расчеты были выполнены для поверхностей с $\Delta/|w_{HB\parallel}| = -3.0, -0.5, +0.5, +3.0$ и $f = 0 - 0.5$. Сильными дефектами будут называться дефекты с $|\Delta/w_{HB\parallel}| = 3.0$, а слабыми – с $|\Delta/w_{HB\parallel}| = 0.5$.

Моделирование методом Монте-Карло

Размер решетки $L \times L$, где $L = 144$, выбран таким образом, чтобы в нее укладывались обе металлорганические структуры – «клеверный лист» и «сетчатая». Размер элементарной ячейки фазы «клеверный лист» равен 6×6 , а «сетчатой» фазы – 4×6 . То есть, линейный размер используемой в моделировании решетки превышает размер элементарной ячейки каждой из рассматриваемых фаз минимум 24 раза. Указанный конечный размер решетки не оказывает существенного влияния на термодинамические характеристики модели. Расчеты проводились в интервале температур $0.33 - 0.75|w_{HB\parallel}|/R$. На релаксацию системы и расчет термодинамических средних отводилось $1 \cdot 10^6$ шагов Монте-Карло. Каждое моделирование при фиксированных химических потенциалах и температуре проводилось с новым случайным распределением дефектов на поверхности. Таким образом, устраняется влияние конкретного распределения центров на поверхности на поведение вычисленных термодинамических характеристик ПМОС.

Возможность самосборки и температурная стабильность сетчатой фазы и фазы «клеверный лист» оценивалась по зависимостям плотности, потенциальной энергии и теплоемкости слоя от температуры. Типичные зависимости показаны на рисунках 4.55 и 4.56. Если плотность и потенциальная энергия моделируемой фазы близка к аналитическому значению, вычисленному для 0 К, то считалось, что фаза существует. Кроме того, существование фазы при моделировании методом Монте-Карло всегда подтверждалось с помощью визуализации модельного адсорбционного слоя. На рисунке 4.57 показаны примеры мгновенных снимков поверхности, сделанных в $(\mu_{\text{ТФК}}, \mu_{\text{Fe}})$ -области существования стабильных ПМОС

на однородной поверхности, при разной температуре. Температура разрушения структуры определялась по перегибу на зависимости потенциальной энергии межмолекулярных взаимодействий от температуры и по положению пика на соответствующей кривой теплоемкости. Примеры таких зависимостей показаны на рисунках 4.55 и 4.56.

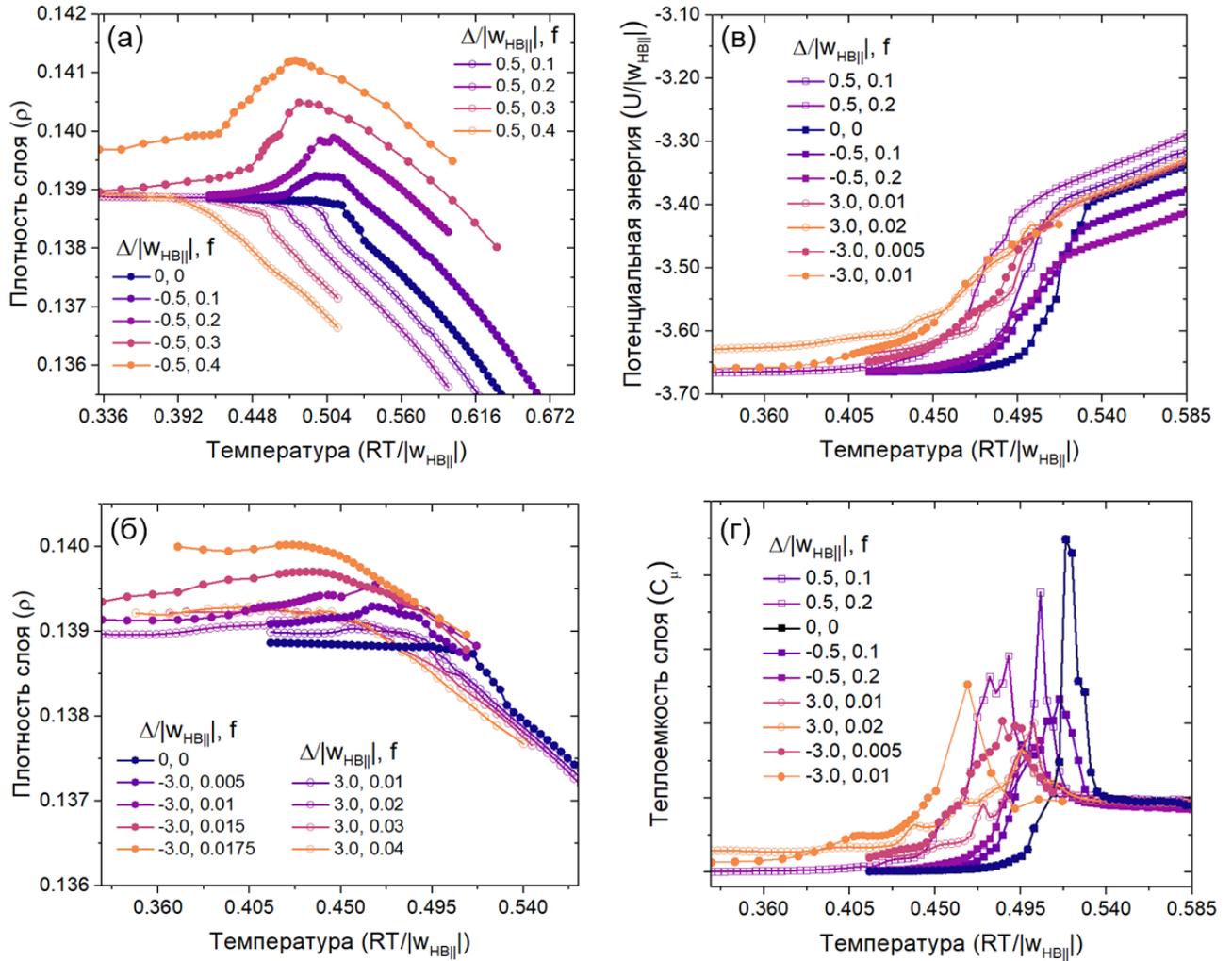


Рисунок 4.55 – Зависимость плотности (а, б), потенциальной энергии (в) и теплоемкости слоя (г) от температуры при разных типах дефектов на поверхности для фазы «клеверный лист» ($\mu_{ТФК} = -1.0$, $\mu_{Fe} = -4.2$)

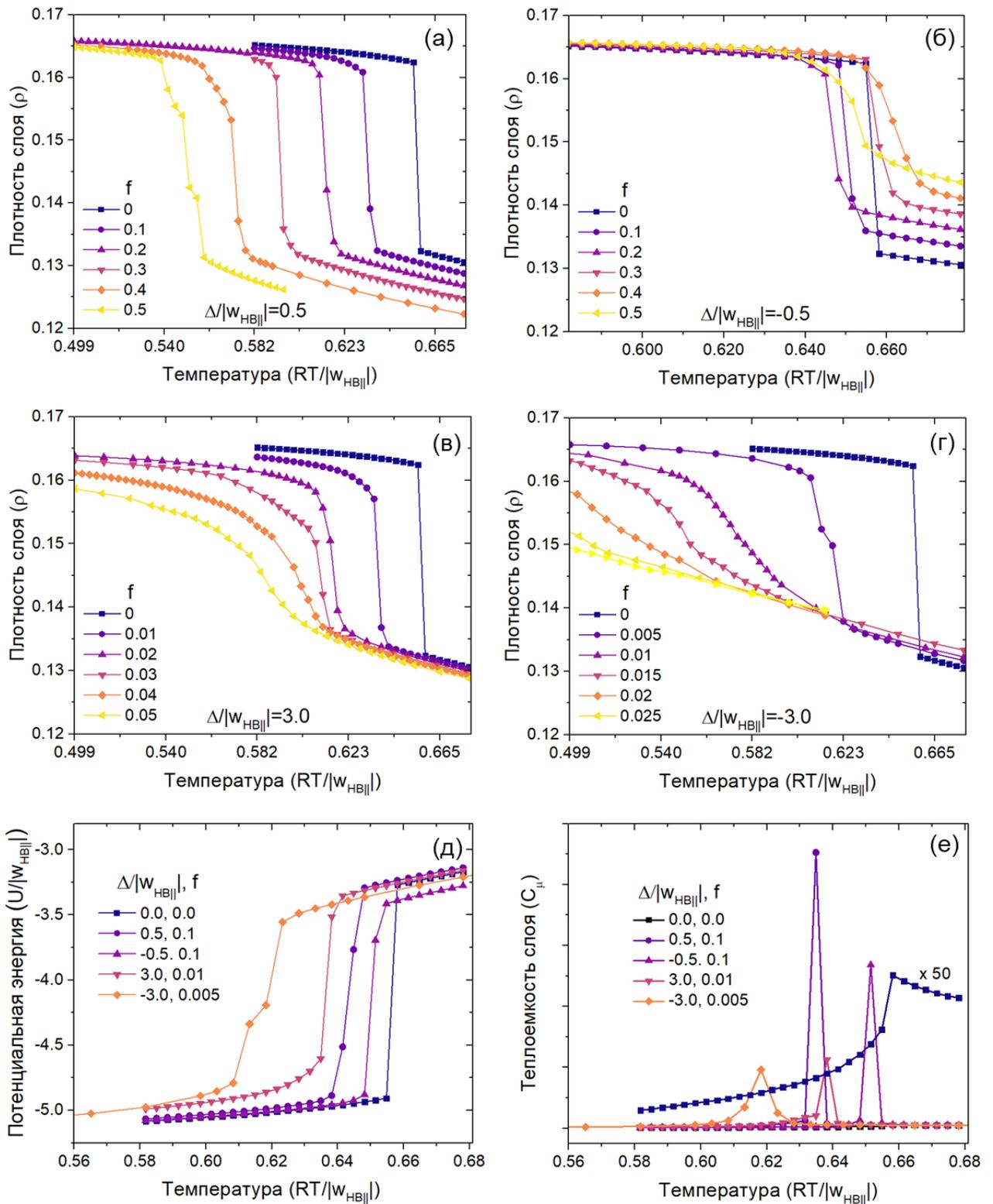


Рисунок 4.56 – Зависимость плотности (а, б, в, г), потенциальной энергии (д) и теплоемкости слоя (е) от температуры при разных типах дефектов на поверхности для «сетчатой» фазы ($\mu_{ТФК} = -2.5$, $\mu_{Fe} = -2.5$)

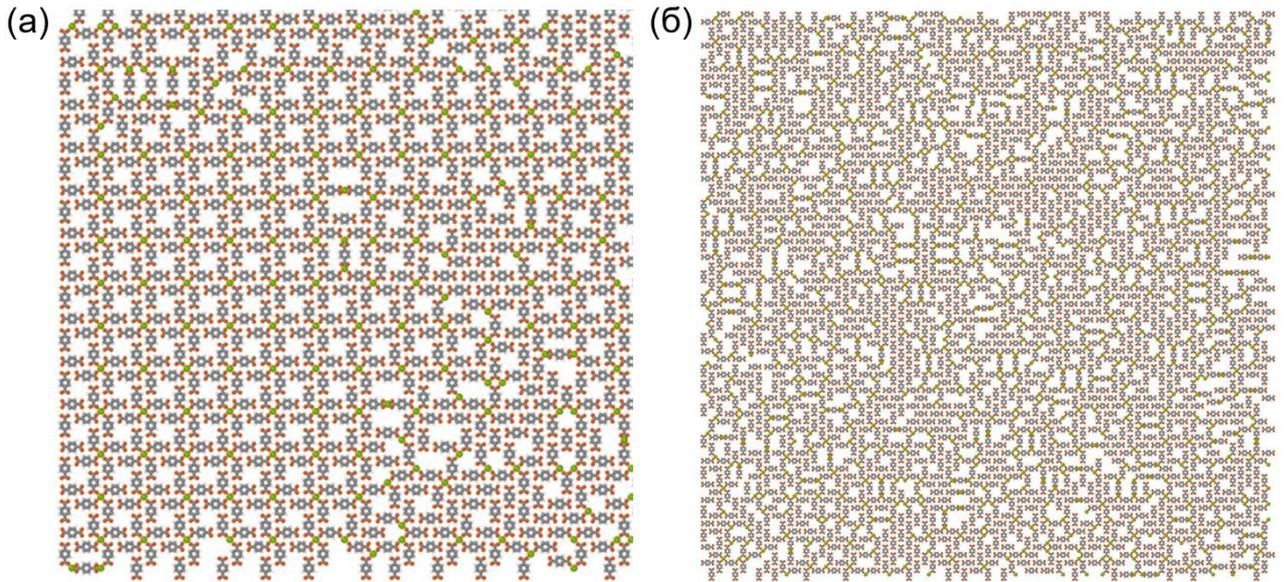


Рисунок 4.57 – Мгновенные снимки модельного адсорбционного слоя ТФК–Fe/Cu(100), полученные в ходе моделирования методом Монте-Карло: (а) плавление фазы «клеверный лист» при $\mu_{\text{ТФК}} = -1.0$, $\mu_{\text{Fe}} = -4.2$, $RT/|w_{\text{HB}\parallel}| = 0.42$, $\Delta/|w_{\text{HB}\parallel}| = 3.0$, $f = 0.03$; (б) плавление «сетчатой» фазы при $\mu_{\text{ТФК}} = -2.5$, $\mu_{\text{Fe}} = -2.5$, $RT/|w_{\text{HB}\parallel}| = 0.58$, $\Delta/|w_{\text{HB}\parallel}| = 3.0$ и $f = 0.02$

Результаты моделирования обобщены в виде зависимости температуры плавления ПМОС от концентрации точечных дефектов (Рисунок 4.58). Видно, что температура плавления структур «клеверный лист» и «сетчатая» уменьшается при наличии на поверхности случайно распределенных дефектов любого типа. Причем концентрация дефектов каждого типа одинаково влияет на температурную стабильность обеих структур. Исключением является термическая стабильность «сетчатой» структуры на поверхности со слабыми отрицательными дефектами. В этом случае, температура плавления «сетчатой» структуры практически не зависит от концентрации дефектов во всем исследованном диапазоне. В то время как, температура плавления структуры «клеверный лист» на аналогичной поверхности заметно снижается, примерно на 7% при доли слабых отрицательных дефектов равной $f = 0.4$.

Самое резкое снижение температурной устойчивости обеих ПМОС наблюдается на поверхности с сильными отрицательными дефектами, когда разница в энергии адсорбции на обычный центр поверхности меди и дефектный центр соизмерима с энергией координационных взаимодействий. Температура плавления структуры «клеверный лист» снижается на 13%, а «сетчатой» структуры – на 17% уже при доле $\Delta/|w_{HB\parallel}| = -0.5$ дефектов $f = 0.015$. Поскольку «сетчатая» структура образована прочными координационными связями, соответствующая ей пороговая концентрация сильных отрицательных дефектов выше, чем у структуры «клеверный лист». Резкое снижение температуры плавления на 10 – 11% характерно и для поверхности с сильными положительными дефектами ($\Delta/|w_{HB\parallel}| = 3.0$), однако достигается оно для обеих структур при доле поверхностных дефектов $f = 0.04$. То есть, сильные положительные дефекты оказывают существенно меньшее влияние на стабильность ПМОС, чем отрицательные дефекты такой же силы. Таким образом, самосборка ПМОС, стабилизированных водородными, координационными связями и дальними взаимодействиями через подложку, возможна на дефектных поверхностях с долей случайно распределенных сильных дефектов не выше 1.5 – 2.0%. Пороговая доля сильных положительных дефектов может быть в два раза большей.

Интересно, что в случае слабых дефектов, когда разница в энергии адсорбции на обычный и дефектный центр соизмерима с энергией водородных связей между молекулами ТФК, ситуация обратная. Слабые положительные дефекты оказывают большее влияние на температуру плавления ПМОС, снижая ее примерно на 15% при доли дефектов $f = 0.4$. Как было указано выше, слабые отрицательные дефекты оказывают несущественное влияние на температуру плавления структуры «клеверный лист» и практически не влияют на термическую стабильность «сетчатой» структуры. При сравнительно низких температурах структура фазы «клеверный лист» сохраняется вплоть до доли слабых дефектов $f = 0.4$, «сетчатая» структура сохраняется во всем исследованном диапазоне концентраций слабых дефектов.

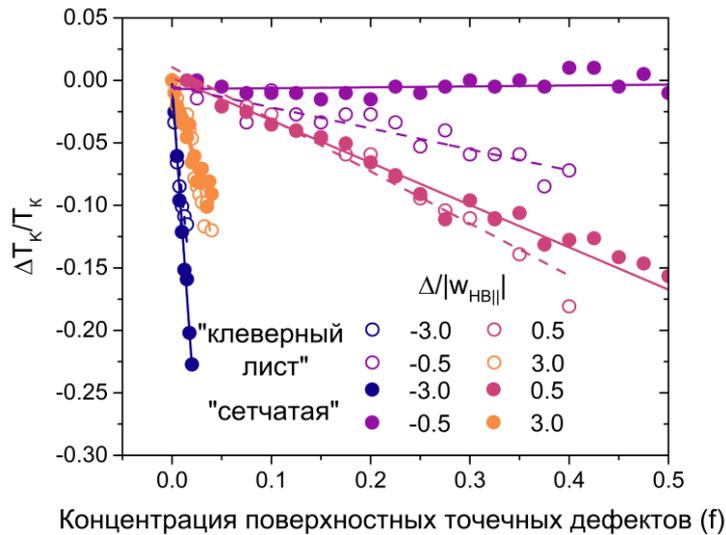


Рисунок 4.58 – Изменение температуры плавления фаз «клеверный лист» и «сетчатая» (ΔT_k) относительно температуры плавления на однородной поверхности $\text{Cu}(100)$ (T_k) в зависимости от доли точечных дефектов поверхности (f). Величина $\Delta/|w_{NB||}$ характеризует тип дефекта: 0.5 – слабый положительный и -0.5 – слабый отрицательный, 3.0 и -3.0 – сильный положительный и сильный отрицательный дефекты. При моделировании химические потенциалы ТФК и Fe были фиксированы и соответствовали области существования фаз на однородной поверхности: $\mu_{\text{ТФК}} = -1.0$, $\mu_{\text{Fe}} = -4.2$ – для структуры «клеверный лист» и $\mu_{\text{ТФК}} = -2.5$, $\mu_{\text{Fe}} = -2.5$ – для «сетчатой» структуры

Выводы

Возможность самосборки ПМОС, стабилизированных водородными, координационными связями и дальними взаимодействиями через подложку, зависит от концентрации и типа случайно распределенных точечных дефектов. Пороговая концентрация сильных дефектов находится в диапазоне 1.5 – 4.0%. Для слабых точечных дефектов эта величина в 10 раз выше.

Резюме о влиянии неоднородности поверхности на фазовое поведение ПМОС

Было рассмотрено влияние энергетической неоднородности поверхности, в том числе проявляющейся в виде поверхностных точечных дефектов, на фазовое поведение ПМОС. Обобщив полученные результаты, можно отметить следующее:

– Энергетическая неоднородность поверхности влияет на соотношение между ключевыми энергиями взаимодействия в системе, определяя набор металлоорганических фаз в адсорбционном слое.

– 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. Даже при невысокой концентрации точечных дефектов, характеризующихся сильным отличием в энергии адсорбции по сравнению с недефектными центрами поверхности, структура может не образоваться. Максимальная концентрация точечных дефектов, при которой возможна самосборка ПМОС находится в диапазоне 1.5 – 4% для сильных дефектов, для слабых дефектов этот порог в 10 раз выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая диссертация посвящена прогнозируемому моделированию фазового поведения поверхностных металлоорганических слоев, отличающихся симметрией молекулы–линкера, типом функциональной группы молекулы, координирующим металлическим центром и неоднородностью поверхности.

Разработана серия решеточных моделей реальных ПМОС. В качестве прототипов молекул с C_2 -симметрией рассмотрены линейные молекулы, содержащие функциональные группы разного размера, с разными количеством и типом электронно-донорных атомов: депротонированная молекула терефталевой кислоты и молекулы с азотсодержащими нитрильной, пиридинной и дииминной функциональными группами. Молекула 1,3,5-трис(пиридил)бензола и пиридил-производные порфирина с разным числом функциональных групп были выбраны в качестве модельных молекул с C_3 - и C_4 -симметрией, соответственно. В роли металлического центра выступают переходные металлы (Fe, Co, Ni, Cu, Ag), в качестве субстрата – поверхности металлических монокристаллов (медь, золото) и терминируемая кислородом поверхность карбида титана (Ti_2CO_2). Кроме того, эти модели отличаются набором межмолекулярных взаимодействий в слое: разные типы координационных взаимодействий металл–лиганд, лиганд–лиганд и дальние взаимодействия через подложку.

Параметры решеточных моделей были определены с помощью методов теории функционала плотности и/или на основе имеющихся экспериментальных данных. С помощью моделирования методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля изучена структура и термодинамические свойства решеточных моделей ПМОС. Разработанные модели качественно воспроизводят фазовое поведение реальных адсорбционных монослоев и, поэтому, могут быть использованы для более глубокого понимания физико-химических процессов, протекающих в подобных системах.

В этой работе получены следующие основные результаты:

– 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 металлорганические сети), линейные и дискретные структуры.

– Обнаружено, что с повышением симметрии молекулы–линкера снижается соотношение линкер/металл, при котором образуются непрерывные металлорганические 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 металлорганических 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.

Результаты этого исследования важны для развития физической и супрамолекулярной химии поверхности и 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.

Дальнейшее развитие этой работы состоит в исследовании физико-химических свойств обнаруженных металлоорганических структур методами квантовой химии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Gangu, K. K. A review on contemporary Metal–Organic Framework materials / K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2016. – Vol. 446, no. – P. 61-74.
2. Farha, O. K. Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal–Organic Framework Materials / O. K. Farha, J. T. Hupp // *Accounts of Chemical Research*. – 2010. – Vol. 43, no. 8. – P. 1166-1175.
3. Zhu, Q.-L. Metal–organic framework composites / Q.-L. Zhu, Q. Xu // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43, no. 16. – P. 5468-5512.
4. Geng, Y. STM probing the supramolecular coordination chemistry on solid surface: Structure, dynamic, and reactivity / Y. Geng, P. Li, J. Li [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – Vol. 337, no. – P. 145-177.
5. Goronzy, D. P. Supramolecular Assemblies on Surfaces: Nanopatterning, Functionality, and Reactivity / D. P. Goronzy, M. Ebrahimi, F. Rosei [et al.] // *ACS Nano*. – 2018. – Vol. 12, no. 8. – P. 7445-7481.
6. 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.
7. Zhang, X. On-surface single molecule synthesis chemistry: a promising bottom-up approach towards functional surfaces / X. Zhang, Q. Zeng, C. Wang // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5, no. 18. – P. 8269.
8. Stepanow, S. Modular assembly of low-dimensional coordination architectures on metal surfaces / S. Stepanow, N. Lin, J. V. Barth // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – T. 20, no. 18. – P. 184002.
9. Ammon, M. On-Surface Synthesis of Porous Carbon Nanoribbons on Silver: Reaction Kinetics and the Influence of the Surface Structure / M. Ammon, M. Haller, S. Sorayya [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2019. – Vol. 20, no. 18. – P. 2333-2339.
10. 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.

11. 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.
12. Nowakowska, S. Interplay of weak interactions in the atom-by-atom condensation of xenon within quantum boxes / S. Nowakowska, A. Wäckerlin, S. Kawai [et al.] // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6, no. 1. – P. 6071.
13. 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.
14. Hua, M. Highly Degenerate Ground States in a Frustrated Antiferromagnetic Kagome Lattice in a Two-Dimensional Metal–Organic Framework / M. Hua, B. Xia, M. Wang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. – Vol. 12, no. 15. – P. 3733-3739.
15. 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.
16. Grumelli, D. Bio-inspired nanocatalysts for the oxygen reduction reaction / D. Grumelli, B. Wurster, S. Stepanow [et al.] // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4, no. 1. – P. 2904.
17. Nieckarz, K. Monte Carlo simulations of the self-assembly of hierarchically organized metal-organic networks on solid surfaces / K. Nieckarz, P. Szabelski, D. Nieckarz // *Surface Science*. – 2022. – Vol. 719, no. – P. 122041.
18. 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.
19. De Marchi, F. Room-temperature surface-assisted reactivity of a melanin precursor: silver metal–organic coordination *versus* covalent dimerization on gold / F. De Marchi, G. Galeotti, M. Simenas [et al.] // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10, no. 35. – P. 16721-16729.

20. Akimenko, S. S. Triangles on a triangular lattice: Insights into self-assembly in two dimensions driven by shape complementarity / S. S. Akimenko, A. V. Myshlyavtsev, M. D. Myshlyavtseva [et al.] // *Physical Review E*. – 2022. – Vol. 105, no. 4. – P. 044104.
21. Lisiecki, J. Halogenated Anthracenes as Building Blocks for the On-Surface Synthesis of Covalent Polymers: Structure Prediction with the Lattice Monte Carlo Method / J. Lisiecki, P. Szabelski // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125, no. 29. – P. 15934-15949.
22. Nieckarz, D. Self-assembly of conformationally flexible molecules under 2D confinement: structural analysis from computer simulations / D. Nieckarz, P. Szabelski // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54, no. 63. – P. 8749-8752.
23. 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.
24. Lin, T. Multicomponent Assembly of Supramolecular Coordination Polygons on a Au(111) Surface / T. Lin, X. S. Shang, P. N. Liu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117, no. 44. – P. 23027-23033.
25. Baxter, R. J. Exactly solved models in statistical mechanics / R. J. Baxter. – Mineola, N.Y: Dover Publications, 2007. – 498 p.
26. Fadeeva, A. I. Model of Fe-Terephthalate Ordering on Cu(100) / A. I. Fadeeva, V. A. Gorbunov, P. V. Stishenko [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123, no. 28. – P. 17265-17272.
27. 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.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, no. 21. – P. 11506-11515.
28. 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, V. A. Gorbunov, A. V. Myshlyavtsev // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 23, no. 36. – P. 20365-20378.

29. 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, no. – P. 148989.
30. 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 [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 598, no. – P. 153834.
31. 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, no. 3. – P. 349-357.
32. Classen, T. Hydrogen and Coordination Bonding Supramolecular Structures of Trimesic Acid on Cu(110) / T. Classen, M. Lingenfelder, Y. Wang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol. 111, no. 49. – P. 12589-12603.
33. Björk, J. STM fingerprint of molecule–adatom interactions in a self-assembled metal–organic surface coordination network on Cu(111) / J. Björk, M. Matena, M. S. Dyer [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12, no. 31. – P. 8815.
34. Wang, W. Selective supramolecular assembly of multifunctional ligands on a Cu(111) surface: metallacycles, propeller trimers and linear chains / W. Wang, S. Wang, Y. Hong [et al.] // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47, no. 36. – P. 10073.
35. Knor, M. Stereoselective formation of coordination polymers with 1,4-diaminonaphthalene on various Cu substrates / M. Knor, H.-Y. Gao, S. Amirjalayer [et al.] // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51, no. 54. – P. 10854-10857.
36. Kley, C. S. Highly Adaptable Two-Dimensional Metal–Organic Coordination Networks on Metal Surfaces / C. S. Kley, J. Čechal, T. Kumagai [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134, no. 14. – P. 6072-6075.
37. Umbach, T. R. Ferromagnetic Coupling of Mononuclear Fe Centers in a Self-Assembled Metal-Organic Network on Au(111) / T. R. Umbach, M. Bernien, C. F. Hermanns [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2012. – Vol. 109, no. 26. – P. 267207.

38. Álvarez, L. Metal-organic extended 2D structures: Fe-PTCDA on Au(111) / L. Álvarez, S. Peláez, R. Caillard [et al.] // *Nanotechnology*. – 2010. – T. 21, no. 30. – P. 305703.
39. Dmitriev, A. Modular Assembly of Two-Dimensional Metal–Organic Coordination Networks at a Metal Surface / A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – T. 42, no. 23. – P. 2670-2673.
40. Clair, S. Monitoring Two-Dimensional Coordination Reactions: Directed Assembly of Co–Terephthalate Nanosystems on Au(111) / S. Clair, S. Pons, S. Fabris [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110, no. 11. – P. 5627-5632.
41. Schlickum, U. Metal–Organic Honeycomb Nanomeshes with Tunable Cavity Size / U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger [et al.] // *Nano Letters*. – 2007. – Vol. 7, no. 12. – P. 3813-3817.
42. Urgel, J. I. Five-Vertex Lanthanide Coordination on Surfaces: A Route to Sophisticated Nanoarchitectures and Tessellations / J. I. Urgel, D. Ecija, W. Auwärter [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118, no. 24. – P. 12908-12915.
43. Urgel, J. I. Quasicrystallinity expressed in two-dimensional coordination networks / J. I. Urgel, D. Ecija, G. Lyu [et al.] // *Nature Chemistry*. – 2016. – Vol. 8, no. 7. – P. 657-662.
44. Urgel, J. I. Surface-Supported Robust 2D Lanthanide-Carboxylate Coordination Networks / J. I. Urgel, B. Cirera, Y. Wang [et al.] // *Small*. – 2015. – Vol. 11, no. 47. – P. 6358-6364.
45. Zhang, C. Solventless Formation of G-Quartet Complexes Based on Alkali and Alkaline Earth Salts on Au(111) / C. Zhang, L. Wang, L. Xie [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2015. – Vol. 16, no. 10. – P. 2099-2105.
46. Zhou, K. Fine-tuning of two-dimensional metal–organic nanostructures *via* alkali–pyridyl coordination / K. Zhou, H. Liang, M. Wang [et al.] // *Nanoscale Advances*. – 2020. – Vol. 2, no. 5. – P. 2170-2176.
47. Yuan, C. Controlling Metal-Organic Structure by Tuning Molecular Size, Supported Substrate, and Type of Metal / C. Yuan, N. Xue, Y. Zhang [et al.] // *Journal of Cluster Science*. – 2021. – Vol. 32, no. 2. – P. 327-330.

48. 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.
49. Ahmadi, G. Self-assembly of tetracyanonaphtho-quinodimethane (TNAP) based metal–organic networks on Pb(111): Structural, electronic, and magnetic properties / G. Ahmadi, K. J. Franke // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 373, no. – P. 2-7.
50. Lin, T. Two-Dimensional Lattice of Out-of-Plane Dinuclear Iron Centers Exhibiting Kondo Resonance / T. Lin, G. Kuang, W. Wang [et al.] // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8, no. 8. – P. 8310-8316.
51. Baker Cortés, B. D. Coverage-Dependent Structural Transformation of Cyano-Functionalized Porphyrin Networks on Au(111) via Addition of Cobalt Atoms / B. D. Baker Cortés, N. Schmidt, M. Enache [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123, no. 32. – P. 19681-19687.
52. Li, Y. Coordination and Metalation Bifunctionality of Cu with 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin: Toward a Mixed-Valence Two-Dimensional Coordination Network / Y. Li, J. Xiao, T. E. Shubina [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134, no. 14. – P. 6401-6408.
53. Shi, Z. Porphyrin-Based Two-Dimensional Coordination Kagome Lattice Self-Assembled on a Au(111) Surface / Z. Shi, N. Lin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131, no. 15. – P. 5376-5377.
54. Urgel, J. I. Controlled Manipulation of Gadolinium-Coordinated Supramolecules by Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy / J. I. Urgel, D. Ecija, W. Auwärter [et al.] // *Nano Letters*. – 2014. – Vol. 14, no. 3. – P. 1369-1373.
55. Tait, S. L. One-Dimensional Self-Assembled Molecular Chains on Cu(100): Interplay between Surface-Assisted Coordination Chemistry and Substrate Commensurability / S. L. Tait, A. Langner, N. Lin [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, no. 29. – P. 10982-10987.
56. Stepanow, S. Surface-Template Assembly of Two-Dimensional Metal–Organic Coordination Networks / S. Stepanow, N. Lin, J. V. Barth [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110, no. 46. – P. 23472-23477.

57. Tait, S. L. Assembling Isostructural Metal-Organic Coordination Architectures on Cu(100), Ag(100) and Ag(111) Substrates / S. L. Tait, A. Langner, N. Lin [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2008. – Vol. 9, no. 17. – P. 2495-2499.
58. 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.
59. Messina, P. Direct Observation of Chiral Metal-Organic Complexes Assembled on a Cu(100) Surface / P. Messina, A. Dmitriev, N. Lin [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124, no. 47. – P. 14000-14001.
60. 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.
61. Wang, S. Tuning two-dimensional band structure of Cu(111) surface-state electrons that interplay with artificial supramolecular architectures / S. Wang, W. Wang, L. Z. Tan [et al.] // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 88, no. 24. – P. 245430.
62. Urgel, J. I. Controlling Coordination Reactions and Assembly on a Cu(111) Supported Boron Nitride Monolayer / J. I. Urgel, M. Schwarz, M. Garnica [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137, no. 7. – P. 2420-2423.
63. Lin, T. Steering On-Surface Polymerization with Metal-Directed Template / T. Lin, X. S. Shang, J. Adisojoso [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135, no. 9. – P. 3576-3582.
64. 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.
65. Sun, Q. On-surface construction of a metal–organic Sierpiński triangle / Q. Sun, L. Cai, H. Ma [et al.] // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51, no. 75. – P. 14164-14166.

66. Eichberger, M. Dimerization Boosts One-Dimensional Mobility of Conformationally Adapted Porphyrins on a Hexagonal Surface Atomic Lattice / M. Eichberger, M. Marschall, J. Reichert [et al.] // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8, no. 12. – P. 4608-4613.
67. Schlickum, U. Surface-Confined Metal–Organic Nanostructures from Co-Directed Assembly of Linear Terphenyl-dicarbonitrile Linkers on Ag(111) / U. Schlickum, F. Klappenberger, R. Decker [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, no. 37. – P. 15602-15606.
68. Matena, M. Aggregation and Contingent Metal/Surface Reactivity of 1,3,8,10-Tetraazaperopyrene (TAPP) on Cu(111) / M. Matena, M. Stöhr, T. Riehm [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2010. – Vol. 16, no. 7. – P. 2079-2091.
69. Classen, T. Templated Growth of Metal–Organic Coordination Chains at Surfaces / T. Classen, G. Fratesi, G. Costantini [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44, no. 38. – P. 6142-6145.
70. Le, D. Pt–dipyridyl tetrazine metal–organic network on the Au(100) surface: insights from first principles calculations / D. Le, T. S. Rahman // *Faraday Discussions*. – 2017. – Vol. 204, no. – P. 83-95.
71. Abdurakhmanova, N. Stereoselectivity and electrostatics in charge-transfer Mn- and Cs-TCNQ4 networks on Ag(100) / N. Abdurakhmanova, A. Floris, T.-C. Tseng [et al.] // *Nature Communications*. – 2012. – Vol. 3, no. 1. – P. 940.
72. Kumar, A. Two-Dimensional Band Structure in Honeycomb Metal–Organic Frameworks / A. Kumar, K. Banerjee, A. S. Foster [et al.] // *Nano Letters*. – 2018. – Vol. 18, no. 9. – P. 5596-5602.
73. Li, J. Low-Dimensional Metal–Organic Coordination Structures on Graphene / J. Li, L. Solianyik, N. Schmidt [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123, no. 20. – P. 12730-12735.
74. Ozawa, H. Soft nano-wrapping on graphene oxide by using metal–organic network films composed of tannic acid and Fe ions / H. Ozawa, M. Haga // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17, no. 14. – P. 8609-8613.

75. Carrera, A. Controlling Carboxyl Deprotonation on Cu(001) by Surface Sn Alloying / A. Carrera, L. J. Cristina, S. Bengiό [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117, no. 33. – P. 17058-17065.
76. Fuhr, J. D. 2D Cu-TCNQ Metal–Organic Networks Induced by Surface Alloying / J. D. Fuhr, L. I. Robino, L. M. Rodríguez [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, no. 1. – P. 416-424.
77. Barth, J. V. Molecular Architectonic on Metal Surfaces / J. V. Barth // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2007. – Vol. 58, no. 1. – P. 375-407.
78. 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.
79. Stepanow, S. Rational Design of Two-Dimensional Nanoscale Networks by Electrostatic Interactions at Surfaces / S. Stepanow, R. Ohmann, F. Leroy [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4, no. 4. – P. 1813-1820.
80. Skomski, D. Robust Surface Nano-Architecture by Alkali–Carboxylate Ionic Bonding / D. Skomski, S. Abb, S. L. Tait // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134, no. 34. – P. 14165-14171.
81. Wang, L. Formation of a G-Quartet-Fe Complex and Modulation of Electronic and Magnetic Properties of the Fe Center / L. Wang, H. Kong, C. Zhang [et al.] // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8, no. 11. – P. 11799-11805.
82. Bouju, X. Bicomponent Supramolecular Architectures at the Vacuum–Solid Interface / X. Bouju, C. Mattioli, G. Franc [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117, no. 3. – P. 1407-1444.
83. Goiri, E. Multi-Component Organic Layers on Metal Substrates / E. Goiri, P. Borghetti, A. El-Sayed [et al.] // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28, no. 7. – P. 1340-1368.
84. Hammer, B. Why gold is the noblest of all the metals / B. Hammer, J. K. Norskov // *Nature*. – 1995. – Vol. 376, no. 6537. – P. 238-240.

85. Yan, L. On-Surface Assembly of Au-Dicyanoanthracene Coordination Structures on Au(111) / L. Yan, I. Pohjavirta, B. Alldritt [et al.] // *ChemPhysChem*. – 2019. – Vol. 20, no. 18. – P. 2297-2300.
86. Hötger, D. Polymorphism and metal-induced structural transformation in 5,5'-bis(4-pyridyl)(2,2'-bispyrimidine) adlayers on Au(111) / D. Hötger, P. Carro, R. Gutzler [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20, no. 23. – P. 15960-15969.
87. Rodríguez, L. M. Building two-dimensional metal–organic networks with tin / L. M. Rodríguez, J. D. Fuhr, P. Macháin [et al.] // *Chemical Communications*. – 2019. – Vol. 55, no. 3. – P. 345-348.
88. Wang, Y. Varying molecular interactions by coverage in supramolecular surface chemistry / Y. Wang, S. Fabris, T. W. White [et al.] // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48, no. 4. – P. 534-536.
89. Wang, Y. Programming Hierarchical Supramolecular Nanostructures by Molecular Design / Y. Wang, M. Lingenfelder, S. Fabris [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117, no. 7. – P. 3440-3445.
90. Lin, N. Real-Time Single-Molecule Imaging of the Formation and Dynamics of Coordination Compounds / N. Lin, A. Dmitriev, J. Weckesser [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – Vol. 41, no. 24. – P. 4779-4783.
91. Cañas-Ventura, M. E. Coexistence of one- and two-dimensional supramolecular assemblies of terephthalic acid on Pd(111) due to self-limiting deprotonation / M. E. Cañas-Ventura, F. Klappenberger, S. Clair [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 125, no. 18. – P. 184710.
92. Tseng, T.-C. Two-dimensional metal-organic coordination networks of Mn-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane assembled on Cu(100): Structural, electronic, and magnetic properties / T.-C. Tseng, C. Lin, X. Shi [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80, no. 15. – P. 155458.
93. 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.

94. Meng, X. Tunable Thiolate Coordination Networks on Metal Surfaces / X. Meng, E. Kolodzeiski, X. Huang [et al.] // *ChemNanoMat*. – 2020. – Vol. 6, no. 10. – P. 1479-1484.
95. Baker Cortés, B. D. Structural Transformation of Surface-Confined Porphyrin Networks by Addition of Co Atoms / B. D. Baker Cortés, M. Enache, K. Küster [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – Vol. 27, no. 48. – P. 12430-12436.
96. Skomski, D. Redox-Active On-Surface Assembly of Metal–Organic Chains with Single-Site Pt(II) / D. Skomski, C. D. Tempas, K. A. Smith [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136, no. 28. – P. 9862-9865.
97. Shchyrba, A. Controlling the Dimensionality of On-Surface Coordination Polymers via Endo- or Exoligation / A. Shchyrba, C. Wäckerlin, J. Nowakowski [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136, no. 26. – P. 9355-9363.
98. Gambardella, P. Supramolecular control of the magnetic anisotropy in two-dimensional high-spin Fe arrays at a metal interface / P. Gambardella, S. Stepanow, A. Dmitriev [et al.] // *Nature Materials*. – 2009. – Vol. 8, no. 3. – P. 189-193.
99. Matena, M. On-surface synthesis of a two-dimensional porous coordination network: Unraveling adsorbate interactions / M. Matena, J. Björk, M. Wahl [et al.] // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90, no. 12. – P. 125408.
100. Palma, C.-A. Visualization and thermodynamic encoding of single-molecule partition function projections / C.-A. Palma, J. Björk, F. Klappenberger [et al.] // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6, no. 1. – P. 6210.
101. Palma, C.-A. Topological Dynamics in Supramolecular Rotors / C.-A. Palma, J. Björk, F. Rao [et al.] // *Nano Letters*. – 2014. – Vol. 14, no. 8. – P. 4461-4468.
102. Seitsonen, A. P. Density Functional Theory Analysis of Carboxylate-Bridged Diiron Units in Two-Dimensional Metal–Organic Grids / A. P. Seitsonen, M. Lingensfelder, H. Spillmann [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128, no. 17. – P. 5634-5635.
103. Gao, Z. Design and Synthesis of a Single-Layer Ferromagnetic Metal–Organic Framework with Topological Nontrivial Gaps / Z. Gao, Y. Gao, M. Hua [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, no. 49. – P. 27017-27023.

104. Piquero-Zulaica, I. Electron Transmission through Coordinating Atoms Embedded in Metal-Organic Nanoporous Networks / I. Piquero-Zulaica, A. Sadeghi, M. Kherelden [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2019. – Vol. 123, no. 26. – P. 266805.
105. Nazarian, D. Large-Scale Refinement of Metal–Organic Framework Structures Using Density Functional Theory / D. Nazarian, J. S. Camp, Y. G. Chung [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29, no. 6. – P. 2521-2528.
106. 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.
107. Nieckarz, D. Understanding Pattern Formation in 2D Metal–Organic Coordination Systems on Solid Surfaces / D. Nieckarz, P. Szabelski // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117, no. 21. – P. 11229-11241.
108. Zhang, Q. Switching Molecular Kondo Effect *via* Supramolecular Interaction / Q. Zhang, G. Kuang, R. Pang [et al.] // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9, no. 12. – P. 12521-12528.
109. Feng, M. Self-Catalyzed Carbon Dioxide Adsorption by Metal–Organic Chains on Gold Surfaces / M. Feng, H. Sun, J. Zhao [et al.] // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8, no. 8. – P. 8644-8652.
110. Fabris, S. Oxygen Dissociation by Concerted Action of Di-Iron Centers in Metal–Organic Coordination Networks at Surfaces: Modeling Non-Heme Iron Enzymes / S. Fabris, S. Stepanow, N. Lin [et al.] // *Nano Letters*. – 2011. – Vol. 11, no. 12. – P. 5414-5420.
111. Kühne, D. Rotational and constitutional dynamics of caged supramolecules / D. Kühne, F. Klappenberger, W. Krenner [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2010. – Vol. 107, no. 50. – P. 21332-21336.
112. Zhang, R. Two-Dimensional Superlattices of Bi Nanoclusters Formed on a Au(111) Surface Using Porous Supramolecular Templates / R. Zhang, G. Lyu, C. Chen [et al.] // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9, no. 8. – P. 8547-8553.

113. Kim, H.-J. Competing magnetic orderings and tunable topological states in two-dimensional hexagonal organometallic lattices / H.-J. Kim, C. Li, J. Feng [et al.] // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93, no. 4. – P. 041404.
114. Wang, Z. F. Organic topological insulators in organometallic lattices / Z. F. Wang, Z. Liu, F. Liu // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4, no. 1. – P. 1471.
115. Zhang, J. Topologically trivial states induced by strong spin-orbit coupling and Chern insulators in doped $X(C_{21}N_3H_{15})$ ($X = Ta, Hf$) metal-organic frameworks / J. Zhang, B. Zhao, T. Zhou [et al.] // *Physical Review B*. – 2019. – Vol. 99, no. 3. – P. 035409.
116. Zhao, B. Quantum spin Hall and Z_2 metallic states in an organic material / B. Zhao, J. Zhang, W. Feng [et al.] // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90, no. 20. – P. 201403.
117. Zhao, M. Half-metallicity of a kagome spin lattice: the case of a manganese bis-dithiolene monolayer / M. Zhao, A. Wang, X. Zhang // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5, no. 21. – P. 10404.
118. Zhang, X. Tunable topological states in electron-doped HTT-Pt / X. Zhang, Z. Wang, M. Zhao [et al.] // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93, no. 16. – P. 165401.
119. Fan, Q. Organometallic Structures and Intermediates in Surface Ullmann Coupling // *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* / Q. Fan, J. Zhu, J. M. Gottfried. – Elsevier, 2018. – P. 343-353.
120. Fan, Q. Topology-Selective Ullmann Coupling on Metal Surfaces by Precursor Design and Adsorbate-Substrate Interaction: Towards the Control over Polymer versus Macrocyclic Formation / Q. Fan, J. M. Gottfried // *ChemPhysChem*. – 2019. – Vol. 20, no. 18. – P. 2311-2316.
121. Lisiecki, J. Monte Carlo simulation of the surface-assisted self-assembly of metal-organic precursors comprising phenanthrene building blocks / J. Lisiecki, P. Szabelski // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – Vol. 648, no. – P. 129177.
122. Albers, B. J. Combined low-temperature scanning tunneling/atomic force microscope for atomic resolution imaging and site-specific force spectroscopy / B. J.

Albers, M. Liebmann, T. C. Schwendemann [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2008. – Vol. 79, no. 3. – P. 033704.

123. Ibenskas, A. Modeling of Different Ordering Schemes for Halogen-Functionalized Molecules with Triazine and Benzene Core / A. Ibenskas, E. E. Tornau // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2022. – Vol. 126, no. 18. – P. 8079-8089.

124. Papanikolaou, K. G. Adlayer structure and lattice size effects on catalytic rates predicted from KMC simulations: NO oxidation on Pt(111) / K. G. Papanikolaou, M. T. Darby, M. Stamatakis // *The Journal of Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 149, no. 18. – P. 184701.

125. Akimenko, S. S. SuSMoST: Surface Science Modeling and Simulation Toolkit / S. S. Akimenko, G. D. Anisimova, A. I. Fadeeva [et al.] // *Journal of Computational Chemistry*. – 2020. – Vol. 41, no. 23. – P. 2084-2097.

126. Frenkel, D. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications : Computational science series. Understanding molecular simulation / D. Frenkel, B. Smit. – 2nd ed. – San Diego: Academic Press, 2002. – 638 p.

127. Gorbunov, V. A. Cross-impact of surface and interaction anisotropy in the self-assembly of organic adsorption monolayers: a Monte Carlo and transfer-matrix study / V. A. Gorbunov, S. S. Akimenko, A. V. Myshlyavtsev // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19, no. 26. – P. 17111-17120.

128. Newman, M. E. J. Monte Carlo methods in statistical physics / M. E. J. Newman, G. T. Barkema. – Oxford : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1999. – 475 p.

129. Ibenskas, A. Multiorientation Model for Planar Ordering of Trimesic Acid Molecules / A. Ibenskas, M. Šimėnas, E. E. Tornau // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122, no. 13. – P. 7344-7352.

130. Myshlyavtsev, A. V. Potential of lateral interactions of CO on Pt (111) fitted to recent STM images / A. V. Myshlyavtsev, P. V. Stishenko // *Surface Science*. – 2015. – Vol. 642, no. – P. 51-57.

131. Rogowska, J. M. On the importance of long range summation of oscillatory interactions in Monte Carlo modeling / J. M. Rogowska // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 254, no. 14. – P. 4370-4374.
132. Earl, D. J. Parallel tempering: Theory, applications, and new perspectives / D. J. Earl, M. W. Deem // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 7, no. 23. – P. 3910.
133. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. / В. Г. Цирельсон. – 3-е изд.– М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 522 с.
134. Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals / W. Kohn // *Reviews of Modern Physics*. – 1999. – Vol. 71, no. 5. – P. 1253-1266.
135. Burke, K. Perspective on density functional theory / K. Burke // *The Journal of Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 136, no. 15. – P. 150901.
136. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77, no. 18. – P. 3865-3868.
137. Rappoport, D. Approximate Density Functionals: Which Should I Choose? // *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* / D. Rappoport, N. Crawford, F. Furche, K. Burke. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. – P. ia615.
138. Goerigk, L. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions / L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19, no. 48. – P. 32184-32215.
139. Johnson, E. R. Dispersion interactions in density-functional theory / E. R. Johnson, I. D. Mackie, G. A. DiLabio // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2009. – Vol. 22, no. 12. – P. 1127-1135.
140. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // *Journal of Computational Chemistry*. – 2006. – Vol. 27, no. 15. – P. 1787-1799.

141. Grimme, S. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 132, no. 15. – P. 154104.
142. Caldeweyher, E. Extension of the D3 dispersion coefficient model / E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme // *The Journal of Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 147, no. 3. – P. 034112.
143. Tkatchenko, A. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data / A. Tkatchenko, M. Scheffler // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102, no. 7. – P. 073005.
144. Dublenych, Yu. I. Exact ground-state diagrams for the generalized Blume-Emery-Griffiths model / Yu. I. Dublenych // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71, no. 1. – P. 012411.
145. Dublenych, Yu. I. Ground states of lattice-gas models on the triangular and honeycomb lattices: Devil's step and quasicrystals / Yu. I. Dublenych // *Physical Review E*. – 2009. – Vol. 80, no. 1. – P. 011123.
146. Dublenych, Yu. I. Ground states of the lattice-gas model on the triangular lattice with nearest- and next-nearest-neighbor pairwise interactions and with three-particle interaction: Ground states at boundaries of full-dimensional regions / Yu. I. Dublenych // *Physical Review E*. – 2011. – Vol. 84, no. 6. – P. 061102.
147. Dublenych, Yu. I. Structures on lattices: Some useful relations / Yu. I. Dublenych // *Physical Review E*. – 2011. – Vol. 83, no. 2. – P. 022101.
148. Bischoff, F. Tailoring Large Pores of Porphyrin Networks on Ag(111) by Metal-Organic Coordination / F. Bischoff, Y. He, K. Seufert [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2016. – Vol. 22, no. 43. – P. 15298-15306.
149. Martín-Fuentes, C. On-Surface Design of a 2D Cobalt-Organic Network Preserving Large Orbital Magnetic Moment / C. Martín-Fuentes, S. O. Parreiras, J. I. Urgel [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2022. – Vol. 144, no. 35. – P. 16034-16041.

150. Stepanow, S. Surface-Assisted Assembly of 2D Metal–Organic Networks That Exhibit Unusual Threefold Coordination Symmetry / S. Stepanow, N. Lin, D. Payer [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol. 46, no. 5. – P. 710-713.
151. Blanco-Rey, M. Magnetic Properties of Metal–Organic Coordination Networks Based on 3d Transition Metal Atoms / M. Blanco-Rey, A. Sarasola, C. Nistor [et al.] // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23, no. 4. – P. 964.
152. Jakub, Z. Remarkably stable metal–organic frameworks on an inert substrate: M-TCNQ on graphene (M = Ni, Fe, Mn) / Z. Jakub, A. Kurowská, O. Herich [et al.] // *Nanoscale*. – 2022. – Vol. 14, no. 26. – P. 9507-9515.
153. Abdurakhmanova, N. Superexchange-Mediated Ferromagnetic Coupling in Two-Dimensional Ni-TCNQ Networks on Metal Surfaces / N. Abdurakhmanova, T.-C. Tseng, A. Langner [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2013. – Vol. 110, no. 2. – P. 027202.
154. Nieckarz, K. Monte Carlo Simulations of the Metal-Directed Self-Assembly of Y-Shaped Positional Isomers / K. Nieckarz, D. Nieckarz // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12, no. 4. – P. 492.
155. Pacchioni, G. E. Competing Interactions in the Self-Assembly of NC-Ph₃-CN Molecules on Cu(111) / G. E. Pacchioni, M. Pivetta, H. Brune // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, no. 45. – P. 25442-25448.
156. Krotzky, S. Thermodynamics of the Segregation of a Kinetically Trapped Two-Dimensional Amorphous Metal–Organic Network / S. Krotzky, C. Morchutt, V. S. Vyas [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120, no. 8. – P. 4403-4409.
157. 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.
158. Vijayaraghavan, S. Supramolecular Assembly of Interfacial Nanoporous Networks with Simultaneous Expression of Metal-Organic and Organic-Bonding Motifs / S. Vijayaraghavan, D. Eciija, W. Auwärter [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2013. – Vol. 19, no. 42. – P. 14143-14150.

159. Neese, F. The ORCA quantum chemistry program package / F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 152, no. 22. – P. 224108.
160. Hammer, B. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals / B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59, no. 11. – P. 7413-7421.
161. Caldeweyher, E. Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems / E. Caldeweyher, J.-M. Mewes, S. Ehlert [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 22, no. 16. – P. 8499-8512.
162. Wang, Y. Tertiary Chiral Domains Assembled by Achiral Metal–Organic Complexes on Cu(110) / Y. Wang, S. Fabris, G. Costantini [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, no. 30. – P. 13020-13025.
163. Stepanow, S. Steering molecular organization and host–guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems / S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev [et al.] // *Nature Materials*. – 2004. – Vol. 3, no. 4. – P. 229-233.
164. Suzuki, T. Substrate effect on supramolecular self-assembly: from semiconductors to metals / T. Suzuki, T. Lutz, D. Payer [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 11, no. 30. – P. 6498.
165. Langner, A. Ordering and Stabilization of Metal-Organic Coordination Chains by Hierarchical Assembly through Hydrogen Bonding at a Surface / A. Langner, S. L. Tait, N. Lin [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47, no. 46. – P. 8835-8838.
166. Stepanow, S. Deprotonation-Driven Phase Transformations in Terephthalic Acid Self-Assembly on Cu(100) / S. Stepanow, T. Strunskus, M. Lingenfelder [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108, no. 50. – P. 19392-19397.
167. 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.

168. Ruben, M. Squaring the Interface: ?Surface-Assisted? Coordination Chemistry / M. Ruben // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44, no. 11. – P. 1594-1596.
169. Ge, Y. Adsorption and Bonding of First Layer and Bilayer Terephthalic Acid on the Cu(100) Surface by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy / Y. Ge, H. Adler, A. Theertham [et al.] // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, no. 21. – P. 16325-16329.
170. White, T. W. Quantifying the “Subtle Interplay” between Intermolecular and Molecule–Substrate Interactions in Molecular Assembly on Surfaces / T. W. White, N. Martsinovich, A. Troisi [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122, no. 31. – P. 17954-17962.
171. Zhang, X. P. Atomic superlattice formation mechanism revealed by scanning tunneling microscopy and kinetic Monte Carlo simulations / X. P. Zhang, B. F. Miao, L. Sun [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81, no. 12. – P. 125438.
172. Stepanyuk, V. Magnetic nanostructures stabilized by surface-state electrons / V. Stepanyuk, L. Niebergall, R. Longo [et al.] // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70, no. 7. – P. 075414.
173. Negulyaev, N. N. Effect of strain relaxations on heteroepitaxial metal-on-metal island nucleation and superlattice formation: Fe on Cu(111) / N. N. Negulyaev, V. S. Stepanyuk, L. Niebergall [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79, no. 19. – P. 195411.
174. Hu, J. Fe nanostructures stabilized by long-range interactions on Cu(111): kinetic Monte Carlo simulations / J. Hu, B. Teng, F. Wu [et al.] // *New Journal of Physics*. – 2008. – T. 10, no. 2. – P. 023033.
175. Delley, B. From molecules to solids with the DMol3 approach / B. Delley // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 113, no. 18. – P. 7756-7764.
176. Ernzerhof, M. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional / M. Ernzerhof, G. E. Scuseria // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – Vol. 110, no. 11. – P. 5029-5036.

177. Yan, L. Self-assembly of a binodal metal–organic framework exhibiting a demiregular lattice / L. Yan, G. Kuang, Q. Zhang [et al.] // *Faraday Discussions*. – 2017. – Vol. 204, no. – P. 111-121.
178. Shi, Z. Regulating a two-dimensional metallo-supramolecular self-assembly of multiple outputs / Z. Shi, T. Lin, J. Liu [et al.] // *CrystEngComm*. – 2011. – Vol. 13, no. 18. – P. 5532.
179. Zhang, X. Robust half-metallicity and topological aspects in two-dimensional Cu-TPyB / X. Zhang, M. Zhao // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5, no. 1. – P. 14098.
180. Zhang, J. Prediction of intrinsic two-dimensional non-Dirac topological insulators in triangular metal-organic frameworks / J. Zhang, B. Zhao, C. Ma [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2019. – Vol. 114, no. 4. – P. 043102.
181. Han, P. Electronic substrate-mediated interactions / P. Han, P. S. Weiss // *Surface Science Reports*. – 2012. – Vol. 67, no. 2. – P. 19-81.
182. 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.
183. Ibenskas, A. Statistical model for self-assembly of trimesic acid molecules into homologous series of flower phases / A. Ibenskas, E. E. Tornau // *Physical Review E*. – 2012. – Vol. 86, no. 5. – P. 051118.
184. Akimenko, S. S. Tensor renormalization group study of hard-disk models on a triangular lattice / S. S. Akimenko, V. A. Gorbunov, A. V. Myshlyavtsev [et al.] // *Physical Review E*. – 2019. – Vol. 100, no. 2. – P. 022108.
185. Chen, X. Conformational adaptation and manipulation of manganese tetra(4-pyridyl)porphyrin molecules on Cu(111) / X. Chen, S. Lei, C. Lotze [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 146, no. 9. – P. 092316.
186. Adisoejoso, J. Two-Dimensional Metallo-supramolecular Polymerization: Toward Size-Controlled Multi-strand Polymers / J. Adisoejoso, Y. Li, J. Liu [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134, no. 45. – P. 18526-18529.
187. 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.

188. Shi, Z. Self-Assembly of a Two-Dimensional Bimetallic Coordination Framework and Dynamic Control of Reversible Conversions to Homo-Metallic Hydrogen-Bond Arrays / Z. Shi, N. Lin // *ChemPhysChem*. – 2010. – Vol. 11, no. 1. – P. 97-100.

189. Urgel, J. I. Orthogonal Insertion of Lanthanide and Transition-Metal Atoms in Metal-Organic Networks on Surfaces / J. I. Urgel, D. Eciija, W. Auwärter [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54, no. 21. – P. 6163-6167.

190. Adhikari, R. Formation of Highly Ordered Molecular Porous 2D Networks from Cyano-Functionalized Porphyrins on Cu(111) / R. Adhikari, G. Siglreithmaier, M. Gurrath [et al.] // *Chemistry – A European Journal*. – 2020. – Vol. 26, no. 59. – P. 13408-13418.

191. Giannozzi, P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – T. 21, no. 39. – P. 395502.

192. Adisoejoso, J. A Single-Molecule-Level Mechanistic Study of Pd-Catalyzed and Cu-Catalyzed Homocoupling of Aryl Bromide on an Au(111) Surface / J. Adisoejoso, T. Lin, X. S. Shang [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. – 2014. – Vol. 20, no. 14. – P. 4111-4116.

193. Klappenberger, F. Temperature dependence of conformation, chemical state, and metal-directed assembly of tetrapyrridyl-porphyrin on Cu(111) / F. Klappenberger, A. Weber-Bargioni, W. Auwärter [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 129, no. 21. – P. 214702.

194. Li, B. Revealing the Evolution of Hybridized Electronic States with the Coordination Number in Surface-Supported Metal–Organic Frameworks / B. Li, X. Zhao, J. Guo [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2022. – Vol. 126, no. 15. – P. 6662-6667.

195. Kröger, J. Self-organization of cobalt-phthalocyanine on a vicinal gold surface revealed by scanning tunnelling microscopy / J. Kröger, H. Jensen, N. Néel [et al.] // *Surface Science*. – 2007. – Vol. 601, no. 18. – P. 4180-4184.

196. Schnadt, J. Extended One-Dimensional Supramolecular Assembly on a Stepped Surface / J. Schnadt, E. Rauls, W. Xu [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 100, no. 4. – P. 046103.
197. Koepf, M. 1D and 3D surface-assisted self-organization / M. Koepf, F. Chérioux, J. A. Wytko [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – Vol. 256, no. 23-24. – P. 2872-2892.
198. Yu, M. From zero to two dimensions: supramolecular nanostructures formed from perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PTCDI) and Ni on the Au(111) surface through the interplay between hydrogen-bonding and electrostatic metal-organic interactions / M. Yu, W. Xu, N. Kalashnyk [et al.] // *Nano Research*. – 2012. – Vol. 5, no. 12. – P. 903-916.
199. Roussel, T. J. Predicting supramolecular self-assembly on reconstructed metal surfaces / T. J. Roussel, E. Barrena, C. Ocal [et al.] // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6, no. 14. – P. 7991-8001.
200. Zając, Ł. Ordered heteromolecular overlayers formed by metal phthalocyanines and porphyrins on rutile titanium dioxide surface studied at room temperature / Ł. Zając, P. Olszowski, S. Godlewski [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 143, no. 22. – P. 224702.
201. Gorbunov, V. A. Adsorption thermodynamics of cross-shaped molecules with one attractive arm on random heterogeneous square lattice / V. A. Gorbunov, S. S. Akimenko, A. V. Myshlyavtsev // *Adsorption*. – 2016. – Vol. 22, no. 4-6. – P. 621-630.
202. Bragança, A. M. The impact of grafted surface defects and their controlled removal on supramolecular self-assembly / A. M. Bragança, J. Greenwood, O. Ivasenko [et al.] // *Chemical Science*. – 2016. – Vol. 7, no. 12. – P. 7028-7033.
203. Peköz, R. Selective adsorption of a supramolecular structure on flat and stepped gold surfaces / R. Peköz, D. Donadio // *Surface Science*. – 2018. – Vol. 670, no. – P. 44-50.
204. Alvarez, S. A cartography of the van der Waals territories / S. Alvarez // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42, no. 24. – P. 8617.

205. Soler, J. M. The SIESTA method for *ab initio* order- N materials simulation / J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – T. 14, no. 11. – P. 2745-2779.
206. Patrykiewicz, A. Monte Carlo studies of adsorption III: Localized monolayers on randomly heterogeneous surfaces / A. Patrykiewicz // Thin Solid Films. – 1992. – Vol. 208, no. 2. – P. 189-196.
207. Nitta, T. Monte Carlo Simulation Study for Adsorption of Dimers on Random Heterogeneous Surfaces / T. Nitta, H. Kiriya, T. Shigeta // Langmuir. – 1997. – Vol. 13, no. 5. – P. 903-908.
208. Ramirez-Pastor, A. J. Adsorption of Linear k -mers on Heterogeneous Surfaces with Simple Topographies / A. J. Ramirez-Pastor, J. L. Riccardo, V. Pereyra // Langmuir. – 2000. – Vol. 16, no. 2. – P. 682-689.
209. Cabral, V. F. Monte Carlo Simulations of the Adsorption of Chainlike Molecules on Two-Dimensional Heterogeneous Surfaces / V. F. Cabral, C. R. A. Abreu, M. Castier [et al.] // Langmuir. – 2003. – Vol. 19, no. 4. – P. 1429-1438.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Документы об использовании результатов диссертационной работы

