

# ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

## 1. Аннотация

Изучение новых упорядоченных и многофункциональных систем, основанных на самосборке из молекулярных мономеров, обеспечивает разработку наноматериалов будущего поколения для потенциального применения в оптоэлектронике, катализе, биомедицине и других областях науки. Преимущество данных материалов проявляется в возможности управлять процессом самоорганизации. Их использование в качестве матрицы, в которую включен металл, позволяет создавать новые комплексы с уникальными магнитными и электронными свойствами. В данной работе были изучены металлорганические двумерные структуры на основе тетраоксо[8]циркулена (ТОС#1) и переходных металлов Co, Cr, Fe, Ni, Pd, Sc и Ti. Результаты показывают, что все системы ТОС#1-Ме являются энергетически стабильными. Формирование металлорганических полимеров с переходными металлами приводит к изменению электронной структуры полимера с полупроводниковой на проводящую. Атомы металла вносят магнетизм в систему, при этом появляется возможность создавать антиферромагнитные (ТОС#1-Sc, ТОС#1-Co и ТОС#1-Ni) и ферромагнитные материалы (ТОС#1-Fe и ТОС#1-Ti) на основе ТОС#1. Кроме того изучена природа магнитных состояний и механизм обмена, который приводит к магнитному упорядочению, рассчитаны параметры обменного взаимодействия между ближайшими соседями.

## 2. Тема работы

Дизайн и исследование свойств низкоразмерных металл-органических каркасных наноматериалов для квантовых приложений.

## 3. Состав коллектива

Куклин Артем Валентинович, младший научный сотрудник НИЧ, Сибирский федеральный университет, руководитель.

Тихонова Людмила Витальевна, инженер-исследователь НИЧ, Сибирский федеральный университет, исполнитель.

Аврамов Павел Вениаминович, ведущий научный сотрудник, Томский государственный университет, исполнитель.

Мельчакова Юлия Антоновна, инженер-исследователь НИЧ, Сибирский федеральный университет, исполнитель.

Ковалева Евгения Андреевна, научный сотрудник НИЧ, Сибирский федеральный университет, исполнитель.

Холтобина Анастасия Сергеевна, аспирант, Сибирский федеральный университет, исполнитель.

## 4. Информация о гранте

Грант РФФИ № 19-73-10015, Сибирский федеральный университет, руководитель Куклин Артем Валентинович, срок выполнения июнь 2022.

## 5. Научное содержание работы

### 5.1. Постановка задачи

Основной фундаментальной научной задачей данной работы является дизайн новых стабильных низкоразмерных металл-органических каркасных наноматериалов на основе полициклических молекул с заданными спин-зависимыми и топологическими свойствами, а также изучение электронных, механических, магнитных и оптических свойств ранее синтезированных, но недостаточно описанных 2D MOF.

## 5.2. Современное состояние проблемы

Двумерные материалы, такие как графен [1] и дихалькогениды переходных металлов [2], демонстрируют большой потенциал в области оптоэлектроники [3-5], аккумулярования и хранения энергии, а также в качестве каталитических и композиционных материалов [3, 6-8]. Однако их стоимость по-прежнему высока, а их свойства сильно зависят от присутствия дефектов в структуре [9-11], что затрудняет их применение в различных областях.

В отличие от традиционных двумерных материалов, металл-органические каркасные материалы (MOFs) состоят из неорганических центров и органических лигандов, и являются одной из горячих тем исследований в материаловедении за последние десятилетия [12]. Свойства и структура MOFs могут легко варьироваться путем подбора активных центров металла и лигандов. Большинство таких материалов может быть приготовлено с помощью обычных химических процедур с низкой стоимостью и высоким выходом [13]. Структурные характеристики MOFs могут быть оптимизированы с помощью различных производных таким образом, чтобы получать заданные свойства в адсорбции и хранении водорода ( $H_2$ ), хранении и преобразовании  $CO_2$ , катализе кислорода ( $O_2$ ), аккумуляторных батареях, суперконденсаторах и солнечных батареях [12].

1. Novoselov, K. S. et al. Proc. Natl. Acad. Sci. 2005, 102, 10451–10453.
2. Manzeli, S. et al. Nat. Rev. Mater. 2017, 2, 17033.
- 3 Choi, W. et al. Mater. Today. 2017, 20, 116–130.
- 4 Wang, Q. H. et al. Nat. Nanotechnol. 2012, 7, 699–712.
- 5 Radisavljevic, B. et al. Nat. Nanotechnol. 2011, 6, 147–150.
6. Wang, H. et al. Small. 2014, 10 (11), 2165-2181.
7. Raccichini, R. et al. Nature Materials. 2015, 14, 271–279.
8. Bonaccorso, F. et al. Science. 2015, 347 (6217), 1246501.
9. Bougouma, M. et al. J. Cryst. Growth. 2013, 363, 122–127.
10. Komsa, H.-P. et al. Phys. Rev. Lett. 2012, 109, 035503.
11. Banhart, F. et al. ACS Nano. 2011, 5 (1), 26–41.
12. Furukawa, H. et al. Science. 2013, 341 (6149), 1230444.
13. N. Stock, N. et al. Chem. Rev., 2012, 112, 933 -969.

## 5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

В настоящей работе исследования проводились с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP (Vienna ab-initio simulation package) [1] в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и PAW (projector augmented wave) формализма [2]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в обобщенном градиентном приближении (GGA) с применением обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [3]. При нахождении равновесной геометрии обратное пространство в первой зоне Брюллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака [4], количество  $k$ -точек вдоль каждого из направлений составляло  $10 \times 10 \times 1$

для элементарной ячейки,  $5 \times 10 \times 1$  для суперячейки  $2 \times 1$  и  $4 \times 4 \times 1$  для суперячейки  $2 \times 2$ . Для отделения соседних образов двумерных структур на основе тетраоксо[8]циркулена при расчете в периодических граничных условиях, задавался вакуумный промежуток  $20 \text{ \AA}$  вдоль нормали к их плоскостям. Энергия обрезания плоских волн  $E_{\text{cutoff}}$  в расчетах была равна  $600 \text{ эВ}$ . При моделировании всех исследуемых структур оптимизация геометрии проводилась до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных  $-0,01 \text{ эВ/\AA}$ . Критерий полной минимизации энергии был равен  $10^{-5} \text{ эВ}$ . Для визуализации атомных структур использовалось программное обеспечение VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [5]. Энергия связи между металлом и тетраоксо[8]циркуленом рассчитывали по формуле

$$E = E_{\text{total}} - E_{\text{circulene}} - E_{\text{Me}}$$

где  $E_{\text{total}}$  – полная энергия полимера тетраоксо[8]циркулена-Ме,  $E_{\text{circulene}}$  – энергия полимера тетраоксо[8]циркулена и  $E_{\text{Me}}$  – энергия изолированного атома металла соответственно.

#### 5.4. Полученные результаты

На начальном этапе была проведена оптимизация элементарной квадратной ячейки полимера ТОС#1. Равновесное значение постоянной решетки  $a = 8,37 \text{ \AA}$  находится в хорошем согласии с предыдущим исследованием [6]. Далее была изучена возможность внедрения атомов переходных металлов, таких как Cd, Co, Cr, Fe, Ni, Pd, Sc, Ti и V, в поры полимера. Для этого в ячейку добавлялся атом переходного металла. Рассматривались два возможных варианта расположения атома: над порой и в плоскости поры. Расчеты показали, что наиболее выгодным положением для локализации атомов Sc, Ti, Fe, Co, Ni является расположение их в плоскости поры, а для локализации атомов V, Cr, Pd, Cd – над плоскостью поры.

Для выявления основного магнитного состояния, реализуемого в изучаемых ТОС#1-Ме полимерах, рассматривались ферромагнитное и антиферромагнитные упорядочения магнитных моментов на атомах переходных металлов. Для моделирования антиферромагнитных состояний использовались суперячейки  $2 \times 1 \times 1$  и  $2 \times 2 \times 1$  ТОС#1-Ме. Для сравнения энергетической стабильности были рассчитаны энергии связи (таблица 1). Все значения приведены к одному атому металла. Результаты расчетов показывают, что антиферромагнитная конфигурация с шахматным расположением магнитных моментов на атомах переходных металлов не реализуется ни в одной из изученных систем. Антиферромагнитное состояние с коллинеарным упорядочением является основным магнитным состоянием для ТОС#1-Sc, ТОС#1-Co и ТОС#1-Ni полимеров, при этом разница по энергии относительно ферромагнитного упорядочения составляет  $-0,004$ ,  $-0,001$  и  $-0,008 \text{ эВ}$  на элементарную ячейку соответственно. Энергетически предпочтительной конфигурацией для ТОС#1-Ti и ТОС#1-Fe является ферромагнитная конфигурация. Для ТОС#1-Ti полимера выявлена большая энергетическая разница для состояний с ферромагнитным и антиферромагнитным упорядочениями, которая составляет  $-0,47 \text{ эВ}$  на элементарную ячейку. Для системы с железом эта разница существенно меньше и равна  $-0,004 \text{ эВ}$  на элементарную ячейку. Значения магнитных моментов на атомах металлов приведены в таблице 2. Локальные магнитные моменты происходят преимущественно от атомов металлов, ближайшие к атомам переходных металлов атомы кислорода несут крошечные магнитные моменты. Энергии связи атомов металлов с полимером ТОС#1 для всех изученных систем отрицательные, что говорит о возможности связывания таких переходных металлов с поверхностью тетраоксо[8]циркулена. Анализ зарядов по Бадеру выявил переход электронов с атомов переходных металлов на поверхность ТОС#1, в результате чего атомы металла приобретают положительный заряд (таблица 3).

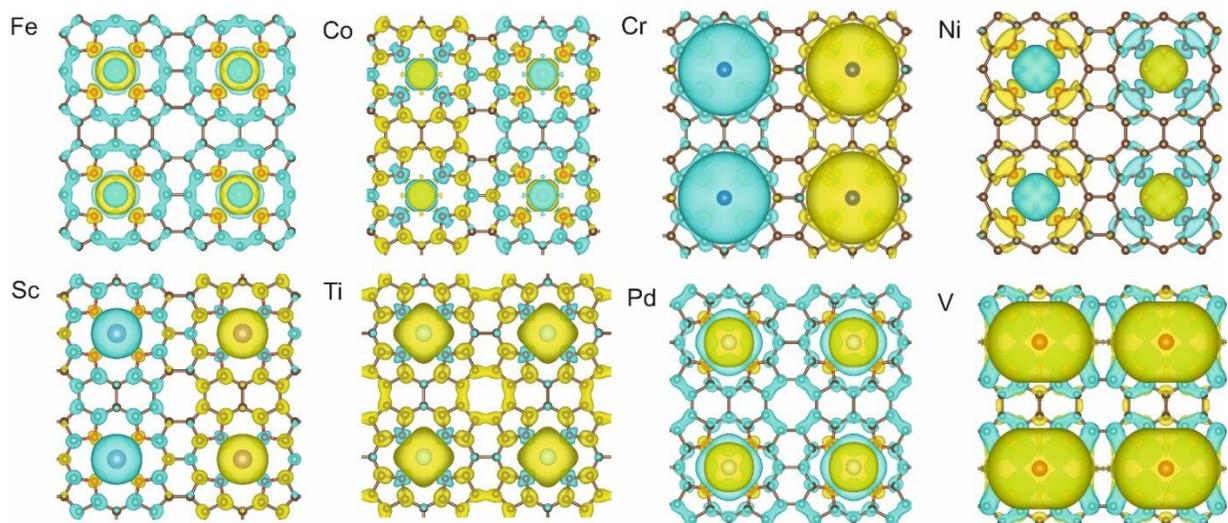


Рисунок 1 – Пространственное распределение спиновой плотности в структурах ТОС#1-Fe, ТОС#1-Co, ТОС#1-Cs, ТОС#1-Ti, ТОС#1-Cr, ТОС#1-Ni, ТОС#1-Pd, ТОС#1-V. Желтые (синие) области соответствуют плотности со спином «вверх» и «вниз».

Таблица 1 – Энергия связи атома металла с поверхностью полимера для разных магнитных состояний системы, взятые с расчетом на один атом металла.

Металл	Энергия связи, эВ/атом		
	ФМ	АФМ-1	АФМ-2
Sc	-2,0311	-2,0351	-2,035
Ti	-2,3887	-1,9189	-1,919
V	-1,6861	-1,6850	4,602
Cr	-1,9527	-1,9530	0,9063
Fe	-0,6687	-0,6648	-0,665
Co	-1,0722	-1,0726	-1,072
Ni	-1,5802	-1,5883	-1,588
Pd	-0,6798	-0,6797	-0,680

Таблица 2 – Значения магнитного момента и заряда на атоме переходного металла для основного магнитного состояния ТОС#1-Ме.

Металл (конфигурация)	Заряд, $e$		Магнитный момент, $\mu_B$	
	Ме	O	Ме	O
Co(AFМ)	0,82	-1,51	$\pm 1,87$	$\pm 0,023$
Cr(FM)	0,39	-1,59	$\pm 04,67$	$\pm 0,007$
Fe(FM)	0,94	-1,54	2,90	0,012
Ni(AFМ)	0,81	-1,49	$\pm 0,92$	$\pm 0,017$
Pd(FM)	0,15	-1,59	0,08	0,000
Sc(AFМ)	1,61	-1,51	$\pm 0,89$	$\pm 0,008$
Ti(FM)	1,35	-1,50	2,14	-0,024
V(FM)	0,94	-1,64	1,01	0,002

Для оценки обменного взаимодействия между атомами переходных металлов были рассчитаны параметры обменного взаимодействия между ближайшими соседями. Оценка обменной связи проводилась в рамках модели Изинга, которая не учитывает магнитную анизотропию и квантовые флуктуации в отличие от модели Гейзенберга (таблица 3).

В таблице 3 представлены значения энергии обменного взаимодействия и параметра обменного взаимодействия для каждого переходного металла.

$$\hat{J} = (1/8) \frac{E_{ex}}{2S^2}$$

где коэффициент 1/8 появляется вследствие того, что в суперячейке 2×2 есть 8 обменных пар. Чтобы исключить двойной учет каждой пары вводится коэффициент 1/2. Обменная энергия рассчитывается, как разница между полными энергиями антиферромагнитного ( $E_{AFM}$ ) и ферромагнитного ( $E_{FM}$ ) состояний:

$$E_{ex} = E_{AFM} - E_{FM}.$$

Отрицательные значения  $J$  показывают антиферромагнитную связь между ближайшими соседями, положительные значения – ферромагнитную.

Таблица 3 – Значения параметра обменного взаимодействия на атом металла и значения энергии обменного взаимодействия на ячейку 2x2.

Металл	$E_{ex}$ (мэВ)	$J$ (мэВ)
Co	-0,70	$1,25 \times 10^{-5}$
Cr	-0,58	$1,66 \times 10^{-6}$
Fe	7,67	$5,70 \times 10^{-5}$
Ni	-6,12	-1,19
Pd	0,19	1,856
Sc	-7,99	-0,63
Ti	939,55	12,82
V	2,30	0,14

Для структуры ТОС#1-Ti получено самое большое значение  $J$ , которое говорит о сильном ферромагнитном взаимодействии между соседними атомами титана, что приводит к ферромагнитному основному состоянию всей системы ТОС#1-Ti. Значения  $J$  для ТОС#1-Co, ТОС#1-Fe и ТОС#1-V на два порядка ниже, при этом в ТОС#1-Fe и ТОС#1-V будет реализовываться ферромагнитное упорядочение, в то время как в ТОС#1-Co – антиферромагнитное. В ТОС#1-Cr, ТОС#1-Ni и ТОС#1-Sc  $J$  еще на порядок ниже. Отрицательные значения говорят о том, что при низких температурах в данных структурах будет реализовываться антиферромагнитное упорядочение. Обменное взаимодействие в ТОС#1-Pd очень мало. Такая структура может проявлять ферромагнитные свойства только при 0 К.

Для изучения электронных свойств были построены плотности состояний (DOS). На рисунке 2 видно, что система без металла ТОС является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,96 эВ. Результат согласуется с предыдущим исследованием [6]. При добавлении металла система переходит в проводящее состояние. Электронная плотность на уровне Ферми образована преимущественно состояниями металла. Вблизи уровня Ферми максимумы вкладов металла в антиферромагнитных системах располагаются на 0,04 эВ, -0,03 эВ и 0,14 эВ для ТОС#1-Sc, ТОС#1-Co и ТОС#1-Ni соответственно. При рассмотрении ферромагнитных систем ТОС#1-Fe и ТОС#1-Ti, видно, что вклад от атомов металла на уровне

Ферми наблюдается только в состоянии одного спина. Железо вносит свой вклад в электронную плотность со спином «вниз», а титан со спином «вверх».

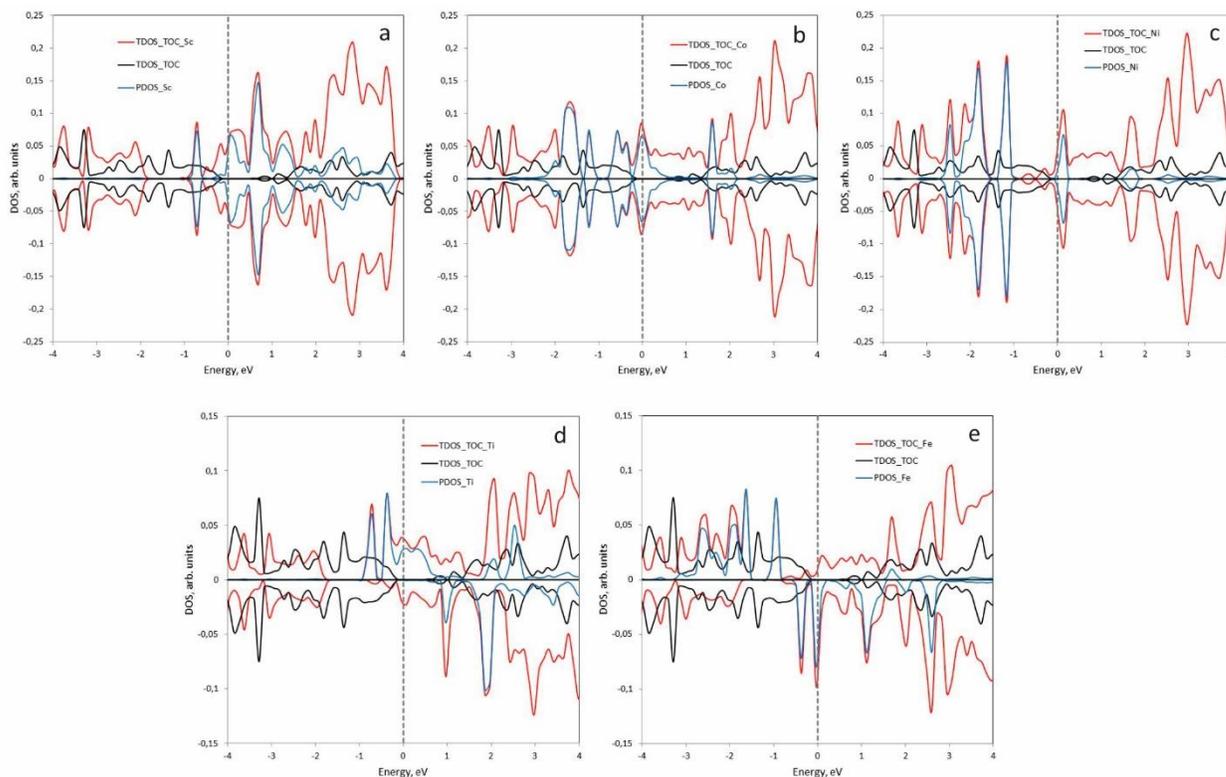


Рисунок 2 – Полная и парциальная плотности состояний (TDOS и PDOS) системы Ме-тетраоксо[8]циркулена (ТОС#1-Ме, где Ме =Sc, Co, Ni, Ti и Fe) и плотности состояний системы без металла тетраокса[8]циркулена (ТОС).

1. Kresse, G.; Furthmuller J 1996 Phys. Rev. B 54 11169–86.
2. Blöchl P E 1994 Phys. Rev. B 50 17953–79.
3. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865–8.
4. Monkhorst H J and Pack J D 1976 Phys. Rev. B 13 5188–92.
5. Momma K and Izumi F 2011 J. Appl. Crystallogr. 44 1272–6.
6. Karaush N. N.; 2015 New Journal of Chemistry. 39 7815-7821.

## 6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

На использовании квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ основана вся данная работа. Доступ к многопроцессорным суперкомпьютерам является обязательным условием, поскольку позволяет проводить вычисления с высокой скоростью. Осуществление квантово-химических расчетов, результаты которых представлены выше, на персональных компьютерах является невозможным.