

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Сызганцева Мария Алексеевна**

**Влияние модификации электронной структуры  
металл-органических каркасов на времена излучательной и  
безызлучательной электрон-дырочной рекомбинации**

1.4.4. — Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва — 2022

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

- Научный руководитель** — **Степанов Николай Фёдорович**  
доктор физико-математических наук, профессор
- Официальные оппоненты** — **Витковская Надежда Моисеевна**  
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», Зав. лабораторией квантовой химии, профессор
- Исаева Вера Ильинична**  
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14, ведущий научный сотрудник
- Колесников Сергей Владимирович**  
доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Физический факультет, отделение экспериментальной и теоретической физики, кафедра общей физики, доцент

Защита диссертации состоится «9» декабря 2022 г. в 17:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.3(МГУ.02.04) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: [mish@kinet.chem.msu.ru](mailto:mish@kinet.chem.msu.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/505784537/>

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
МГУ.014.3(МГУ.02.04),  
кандидат химических наук, доцент



М.И. Шилина

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследования

Металл-органические каркасы (МОК) относятся к классу координационных полимеров, состоящих из структурных блоков двух типов – металлических узлов и органических лигандов, связанных между собой в рамках определенной пространственной топологии. Изменение химического состава этих структурных блоков и геометрической структуры МОК открывает широкие перспективы настройки их свойств с целью применения в различных практических областях, включая адсорбцию газов, разделение газовых и жидких смесей, катализ, экстракцию ионов и металлов из водных растворов и другие процессы разделения и химические превращения, где традиционно необходимы сетчатые и пористые соединения. Кроме того, в последнее время МОК стали рассматриваться в качестве кандидатов в новых для них областях, таких как фотовольтаика, сенсорика, оптоэлектроника и фотокатализ. В этой связи, понимание принципов формирования их электронной структуры как функции состава и геометрии является принципиально важным.

Несмотря на широкое исследование механических свойств МОК, их физико-химические свойства, обусловленные электронной структурой, изучены недостаточно. В основном МОК представлялись как механо-потенциальные пористые изделия с большим соотношением объёма и внутренней поверхности. А теоретическая база сводилась к компьютерному перебору тысяч различных МОК с использованием силовых полей классической механики без понимания функционала электронной структуры. Порой вновь синтезируемый МОК демонстрировал уникальные физико-химические свойства, но их природа не находила объяснения из-за недостаточной проработанности теории. Поэтому для полноты понимания соответствующих явлений и целенаправленного дизайна МОК необходимы систематические теоретические исследования по методологии формирования электронной структуры МОК и разработке способов определения методами квантовой химии их физико-химических характеристик.

Среди характеристик подобного рода, целевая модификация которых до недавнего времени не исследовалась, – абсолютное и относительное положение электронных уровней в зонной структуре МОК, потенциалы ионизации, оптические спектры поглощения и испускания, электрическая и

тепловая проводимость, магнитные свойства, а также показатели типа и степени разделения заряда в возбужденном состоянии.

Кроме того, важнейшими параметрами, которые необходимо контролировать, являются времена жизни носителей заряда и пути их рекомбинации в структуре МОК. В действительности, фундаментальные исследования динамики носителей заряда на данный момент играют важнейшую роль в различных прикладных областях химических наук и материаловедения. Например, эффективность материалов, созданных для преобразования солнечной энергии, сильно зависит от динамического поведения электронов и дырок, сгенерированных за счёт фотовозбуждения. Для фотовольтаики и фотокатализа требуется увеличение времени существования электрон-дырочных пар, чтобы поглощенная энергия могла эффективно преобразовываться в электрическую энергию или энергию химической реакции. При разработке светоизлучающих устройств (LED) необходимо обеспечить высокие значения квантового выхода, для чего, в частности, требуется подавлять безызлучательную электрон-дырочную рекомбинацию. В противоположность указанным выше примерам при разработке оптических переключателей необходимо относительно короткое время жизни носителей заряда, а отклик – максимально быстрый.

Для эффективного применения МОК во всех перечисленных направлениях важно понимать ключевые факторы, которые влияют на механизм и время рекомбинации электрон-дырочных пар, а также иметь возможность контролировать динамику носителей заряда с помощью химической модификации исследуемого материала. Поэтому основная часть данной диссертационной работы посвящена выявлению закономерностей электрон-дырочной рекомбинации в МОК. Эта проблематика до выполнения настоящей диссертационной работы в литературе не была исследована. Ввиду большой трудозатратности и высоких требований к квалификации исследователя-вычислителя, отсутствовала отработанная методология вычисления времен жизни и путей рекомбинации носителей заряда для таких протяженных систем как МОК, и подобного рода расчёты до недавнего времени оставались недоступными для широкого круга исследователей.

Пути рекомбинации в материалах, в частности в МОК, можно классифицировать на излучательные и безызлучательные. Излучательная рекомбинация определяет верхний предел времен жизни носителей заряда, который может быть снижен за счет безызлучательной рекомбинации, вызванной электрон-фононными взаимодействиями. В настоящей работе по

электрон-дырочной рекомбинации в МОК были предложены и отработаны подходы для вычисления времен рекомбинации, в том числе и безызлучательной.

#### Степень разработанности темы исследования

Анализ литературных данных показывает, что процессы электрон-дырочной рекомбинации в металл-органических каркасах ранее теоретически не исследовались. Времена жизни носителей заряда изучались экспериментально с помощью нестационарных флуоресцентной и зондовой спектроскопии, однако существовали и существуют трудности в интерпретации этого типа экспериментов, в частности, отнесения наблюдаемого сигнала к тому или иному эмиссионному процессу и безызлучательному каналу, разрешить которые можно только теоретически. Однако, теоретическая и вычислительная база для систематического моделирования динамики заряда в возбужденном состоянии и процессов электрон-дырочной рекомбинации в таких протяженных системах как МОК не была проработана. Кроме того, отсутствовали теоретически обоснованные подходы к увеличению времен жизни носителей заряда и влиянию на рекомбинационные пути в металл-органических каркасах.

#### Цель диссертационной работы:

Теоретически установить закономерности процессов электрон-дырочной рекомбинации в металл-органических каркасах и выявить механизмы, позволяющие влиять на этот процесс.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Отработать теоретический подход, позволяющий моделировать процессы излучательной и безызлучательной рекомбинации в металл-органических каркасах, включая нахождение времен жизни носителей заряда и основные рекомбинационные пути.
2. Предложить подходы к целевой модификации электронной структуры МОК, с помощью изменения состава органических лигандов и металлических узлов.
3. Смоделировать влияние замещения металла в узле МОК на времена излучательной и безызлучательной рекомбинации, выявить доминирующие рекомбинационные каналы и ассоциированные фононные моды.

4. Смоделировать влияние замещения лиганда в МОК на рекомбинационные процессы и найти закономерности изменения резонансных фононных мод, отвечающих за безызлучательную рекомбинацию.
5. Выявить основные пути рекомбинации электронов и дырок в МОК и предложить химические и структурные подходы к целенаправленному их регулированию.

Объектами исследования являются металл-органические каркасы двух семейств: UiO-66 и MIL-125, включая их производные. Предметом исследования являются качественные и количественные характеристики электронной структуры и механизмов процессов рекомбинации электрон-дырочных пар в МОК.

#### Методология и методы исследования

Все вычисления для нахождения волновых функций и геометрических параметров изучаемых систем проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием атомных базисов локализованных гауссовых функций и плосковолновых базисов, а также псевдопотенциалов для описания внутренней электронной оболочки и взаимодействия между внутренней и внешней электронными оболочками.

В рамках диссертационного исследования была разработана методология расчёта характеристических параметров процесса излучательной и безызлучательной электрон-дырочной рекомбинации в МОК, которая основана на нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) и первопринципной неадиабатической молекулярной динамике (NAMO), соответственно. Для исследования влияния электрон-фононного взаимодействия использовались современные варианты динамики прыжков между состояниями (surface hopping, SH), учитывающие процессы декогеренции (Decoherence Induced Surface Hopping, DISH). Для вычислений неадиабатических коэффициентов был разработан подход с использованием представления волновых функций на сетке и библиотек Python и Numpy. Моделирование оптических спектров проводилось в рамках TDDFT. Вычисление колебательных спектров осуществлялось в гармоническом приближении с помощью метода конечных разностей. При моделировании

использовались программные пакеты CP2K, Quantum Espresso, VASP, ASE и Phonopy.

### Научная новизна

1. Впервые на основе теоретического исследования рекомбинационных процессов в металл-органических каркасах вычислены времена жизни носителей заряда и выявлены основные рекомбинационные пути.
2. Показан доминирующий вклад безызлучательной рекомбинации при переходе из возбужденного в основное электронное состояние в репрезентативных металл-органических каркасах семейств MIL-125 и UiO-66.
3. Предложен и апробирован подход к целевой модификации электронной структуры за счёт замещения металла и функционализации лигандов, позволяющий изменять различные электронные свойства МОК, включая зонную структуру, оптические свойства, степень разделения заряда, проводимость, времена жизни носителей заряда и пути их рекомбинации при переходе из возбужденного электронного состояния в основное.
4. Установлено влияние замещения металла в цериево-замещенном металл-органическом каркасе UiO-66 на основные колебательные каналы безызлучательной рекомбинации, среди которых обнаружены мягкие фононные моды решетки. Теоретически обоснован подход к увеличению времен жизни носителей заряда посредством усиления жесткости решетки.
5. Показаны возможности замещения лигандов в структуре металл-органического каркаса для изменения времен жизни носителей заряда и рекомбинационных каналов на примере производных МОК MIL-125. Установлено, что введение боковых заместителей в лиганде осуществляет тонкую настройку скоростей рекомбинации за счёт изменения резонансного фононного спектра, отвечающего за переход из возбужденного в основное электронное состояние.
6. Разработан вычислительный протокол для нахождения неадиабатических коэффициентов для молекулярно-динамического моделирования, позволяющий значительно ускорить вычисления и снизить их ресурсозатратность, что открывает возможность для

систематического применения данного подхода при моделировании динамики возбужденного состояния в протяженных гибридных органо-неорганических соединениях типа МОК.

#### Теоретическая и практическая значимость работы

В данной диссертационной работе впервые показана возможность оценки времен жизни носителей заряда в МОК из первых принципов. Выявленные закономерности, связывающие структуру МОК и рекомбинационные характеристики, позволяют предлагать качественные решения для целевой модуляции времен жизни носителей заряда и квантовой эффективности путём модификации структурных элементов металл-органических каркасов в приложении к фотовольтаике, фотокатализу, оптоэлектронике и сенсорике. Характеристические времена жизни, рассчитанные из первых принципов, являются необходимыми параметрами для дальнейшего моделирования кинетики процессов рекомбинации и детального понимания транспортных и оптических свойств МОК. Предложенный общий метод позволяет целенаправленно изменять электронную структуру и свойства МОК для конкретных практических приложений. Разработан вычислительный протокол для незатратного моделирования рекомбинации и динамики возбужденных состояний в протяженных гибридных системах, таких как МОК, позволяющий систематически осуществлять подобные расчеты широкому кругу исследователей.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Методы *ab initio* квантовой химии, в том числе, нестационарная и стационарная теория функционала плотности, а также неадиабатическая молекулярная динамика, позволяют адекватно описать процессы излучательной и безызлучательной электрон-дырочной рекомбинации в металл-органических каркасных соединениях.

2. Доминирующим каналом рекомбинации в МОК MIL-125 и UiO-66, а также в их замещённых аналогах, является безызлучательная электрон-дырочная рекомбинация.

3. Передача энергии электронного возбуждения на колебательные степени свободы происходит как посредством высокочастотных колебаний, так и за счёт низкочастотных или мягких колебаний, причём низкочастотные колебания могут иметь больший вклад.

### Личный вклад автора

Все представленные в работе данные получены лично автором или при непосредственном участии автора на всех этапах комплексного исследования. Автор самостоятельно изучил литературные данные и составил литературный обзор. Автор самостоятельно или совместно с соавторами публикаций выполнил все квантово-химические расчёты, самостоятельно обработал и проанализировал полученные результаты, принимал непосредственное участие при подготовке всех публикаций по материалам работы, оформлении статей и тезисов докладов. Экспериментальная валидация проводилась в лаборатории молекулярного моделирования Лозаннской политехнической школы профессором Б. Смитом, доктором К. П. Айреландом и Ф. М. Ибрагим. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю.

### Степень достоверности и апробация результатов

Надежность представленных в диссертации результатов обеспечена тщательной проработкой методологии расчётов, адекватностью выбора квантово-химических методов расчёта решаемым задачам и сопоставлением полученных на различных этапах данных с теоретическими и экспериментальными результатами других исследователей, а также публикациями в рецензируемых научных журналах и обсуждением на российских и международных научных конференциях.

Основные результаты исследования представлены в виде стендовых и устных докладов на шести международных и всероссийских конференциях и симпозиумах: XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (2020), Inaugural Symposium for Computational Materials Program of Excellence: CMP Symposium (2019), XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (2021), IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (2022), XXXIV Симпозиум «Современная химическая физика» (2022), XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (2022).

### Публикации

Основное содержание работы в полной мере изложено в 6 печатных публикациях (общим объёмом 2,623 печатных листов), из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых базами данных Web of

Science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (физико-математические науки).

### Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, приложения. Полный объём диссертации равен 146 страницам, включая 39 рисунков и 10 таблиц. Список литературы включает 127 наименований.

## **Основное содержание работы**

### **Введение**

Во введении дано обоснование актуальности выбранной тематики, указано общее место работы в данной области исследования и степень проработанности темы, описаны методы, объекты и предмет исследования, сформулирована цель и поставлены основные задачи, обозначена научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость исследования.

### **Литературный обзор**

Литературный обзор содержит описание основных структурных особенностей металл-органических каркасных полимеров [1-3]. Приведены методы предсказания строения МОК, указаны характерные особенности их электронной структуры. В этой части помимо прочего обсуждаются актуальные задачи, стоящие в области исследования электронных свойств металл-органических каркасов и возможные перспективные направления использования МОК в области фотовольтаики, фотокатализа и микроэлектроники. Рассмотрены работы различных исследователей по подбору электронной структуры и свойств МОК. В качестве основных объектов исследования были выбраны MIL-125 ( $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4-(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_6]_n$ ) и UiO-66 ( $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4-(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_6]_n$ ) (рисунки 1 и 2).

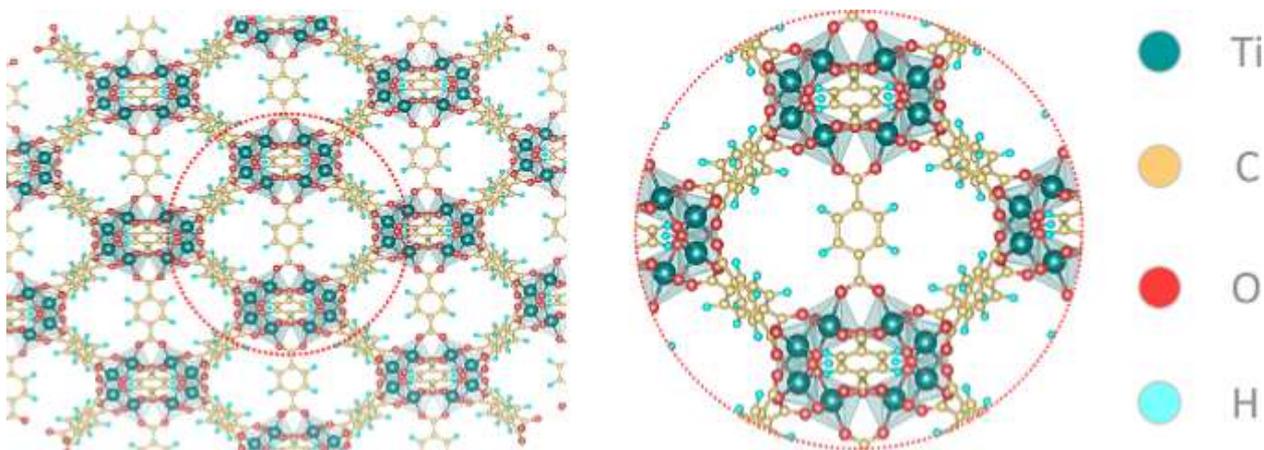


Рисунок 1. Кристаллическая структура MIL-125.

Также в этом разделе описаны теоретические основы процессов рекомбинации заряженных носителей – электрон-дырочных пар в полупроводниковых структурах [4,5]. В том числе, приведен перечень физических и квантово-химических подходов, в общем случае, позволяющих получить численную оценку таких параметров электрон-дырочной рекомбинации, как излучательное и безызлучательное время жизни, квантовой выход, а также описать предпочтительные пути, по которым происходит процесс безызлучательной рекомбинации [6,7]. Теоретической основой для описания процессов электрон-дырочной рекомбинации является взаимодействие электронов и так называемых фононов, то есть электронных и колебательных степеней свободы. На настоящий момент теоретические подходы, которые предлагаются в отечественной и зарубежной литературе для исследования электрон-колебательного и, соответственно, электрон-фононного взаимодействия, можно подразделить на статические и динамические. В данной работе был выбран динамический подход, обладающий рядом преимуществ [7].

### **Расчётная часть**

В данном разделе описаны теоретические и вычислительные аспекты проведенной работы, включающие создание кристаллических структур, детализацию использованной методологии и расчетных параметров. Первоначальные геометрические структуры МОК UiO-66(Zr) и MIL-125 были взяты из экспериментальных работ и кристаллохимических банков данных. В дальнейшем, с использованием программ-визуализаторов были сгенерированы варианты UiO-66(Zr) и MIL-125 с замещёнными металлами в различной концентрации и различными лигандами. Структуры всех изучаемых МОК были оптимизированы по энергии, в рамках оптимизации

проводилось варьирование как положений атомов в элементарной ячейке, так и параметров этой ячейки.

Основная часть вычислений в рамках теории функционала плотности (DFT) проводилась в программных пакетах CP2K [8] и Quantum ESPRESSO [9]. В качестве основного квантово-химического метода оптимизации и расчёта электронной структуры была выбрана теория функционала плотности, использовались обобщённо-градиентный (GGA) функционал Пердю-Бёрка-Эрнцерхофа (PBE) [10], гибридный функционал PBE0, учитывающий 25% обменной энергии по теории Хартри-Фока [11], а также функционал с пространственным разделением HSE06 [12]. В качестве базисных наборов для описания волновой функции использовались наборы плоских волн и двухэкспоненциальные базисные наборы, учитывающие поляризационные функции (MOLOPT-DZVP) [13]. Для описания остовной электронной оболочки, а также взаимодействия между остовной и валентной электронными оболочками применялись сохраняющие норму псевдопотенциалы и ультрамягкие псевдопотенциалы [14]. Во всех случаях использовались периодические граничные условия.

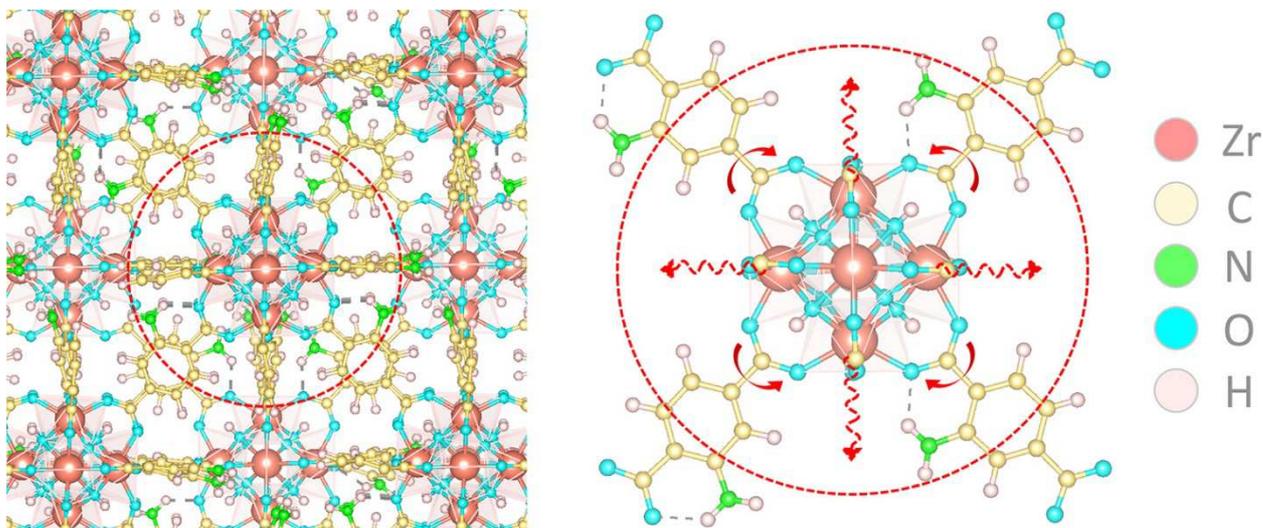


Рисунок 2. Структура UiO-66-NH<sub>2</sub> и детальное строение строительного блока МОК – оксидного узла, содержащего атомы циркония.

Излучательное время жизни оценивалось как величина обратная коэффициенту спонтанного испускания [15].

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_{if} A_{if}}$$

$$A_{if} = \frac{4\varepsilon_{if}^3}{3\hbar^4 c^3} |M_{if}|^2$$

где  $|M_{if}|^2$  квадрат модуля дипольного момента перехода между исходным и конечным состоянием и  $\varepsilon_{if}$  - энергии переходов.

$$M_{if} = \langle \varphi_i | \hat{\mu} | \varphi_f \rangle$$

Для расчёта дипольных моментов и энергий переходов использовался метод TDDFT в формализме теории линейного отклика, с учётом различного числа возбуждённых состояний [16].

Безызлучательное время жизни в МОК рассчитывалось с использованием динамики прыжков по состояниям, введённой Талли, с учётом процесса декогеренции [17-19] с использованием программы RYXAID [17-18]. Динамическая траектория, как для основного, так и для возбуждённого состояния рассчитывалась с использованием динамики Борна-Оппенгеймера при температуре 300К, поддерживаемой с помощью термостата цепей Нозе-Гувера в среднем в течение нескольких десятков пикосекунд с учётом времени на термализацию системы.

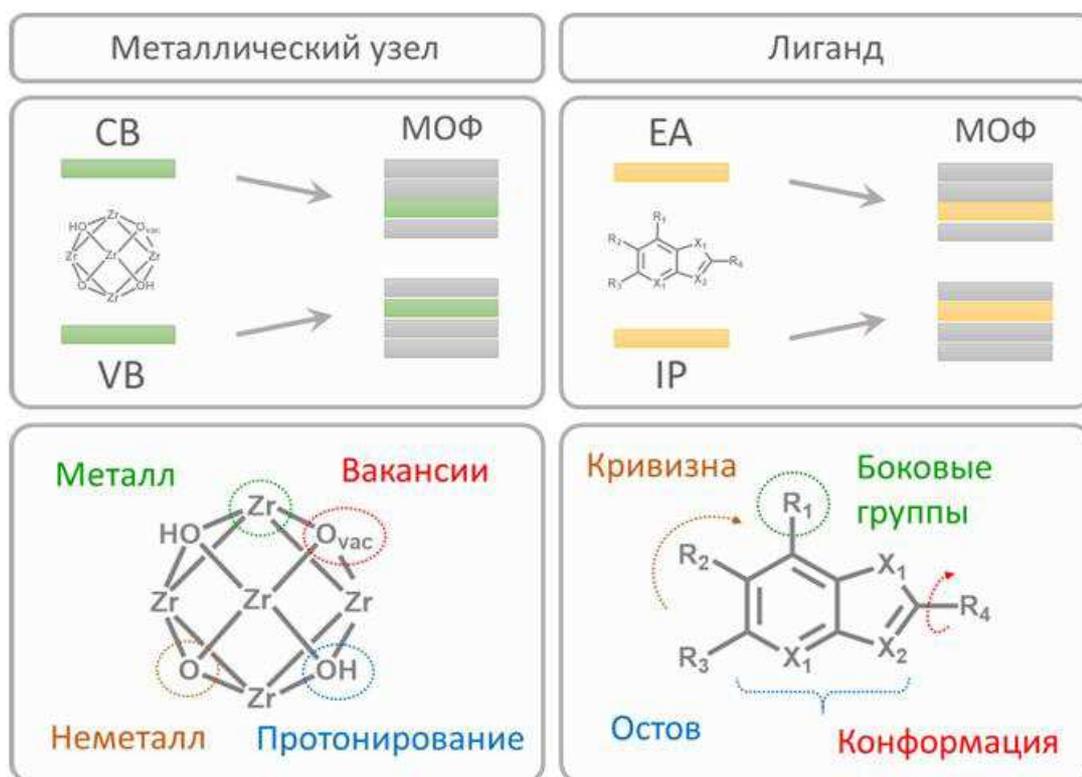
Лимитирующей стадией в существовавшей ранее для других классов соединений схеме расчёта, является вычисление неадиабатических коэффициентов связи. Поэтому для ускоренного нахождения неадиабатических коэффициентов был разработан и реализован на языке Python алгоритм их расчёта с использованием представления волновых функций на сетке точек. При этом наблюдаемое ускорение расчёта для MIP-125 и UiO-66 варьировалось от 1,5 до 8,8 раз. Для исследования колебаний в МОК использовались программы Phonopy [20] и CP2K. При вычислении силового поля применялся один из стандартных методов конечных смещений и гармоническое приближение.

## **Обсуждение результатов**

### Методология целевой модификации электронной структуры и свойств металл-органических каркасов

Ключевые характеристики электронной структуры, необходимые для оптимизации фотокаталитических, фотовольтаических, оптоэлектронных и сенсорных свойств, включают ширину запрещённой зоны ( $E_{\text{gap}}$ ), абсолютные положения краёв валентной зоны ( $E_{\text{VB}}$ ) и зоны проводимости ( $E_{\text{CB}}$ ), относительные положения энергетических уровней, локализованные на различных структурных фрагментах МОК, оптические спектры, транспортные свойства, степень разделения зарядов между лигандом и узлом в возбужденном состоянии, время жизни носителей заряда.

Одним из способов настройки электронных свойств МОК является позиционирование и упорядочение металл-центрированных и лиганд-центрированных состояний в их зонной структуре, что может быть достигнуто путем изменения химического состава металлических узлов и органических лигандов (рисунок 3). В первом приближении в качестве начального предположения можно принять энергетические уровни в веществах, формирующих металлический узел, и в изолированных лигандах.



**Рисунок 3.** Рычаги для изменения электронной структуры в МОК: модификация металлического узла и органического лиганда.

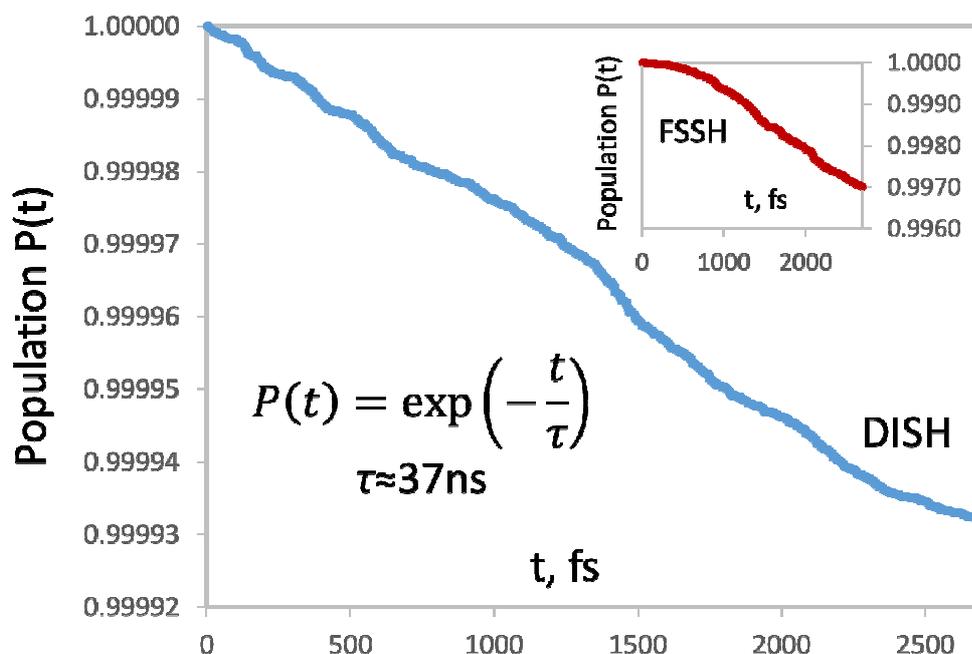
В данной работе показано, что допирование металлических узлов является эффективной стратегией для изменения ширины зоны и положения края полосы в спектре, а также для создания локализованных на металле состояний и изменения степени гибридизации лиганд-металл. При этом  $E_{\text{gap}}$  и  $E_{\text{CB}}$  соответствующих оксидов являются критериями для предварительного отбора легирующей примеси. В частности, для достижения эффективного разделения зарядов за счет создания электронных ловушек с металлическим центром легирующий металл должен образовывать более восстановимый оксид металла, чем металл-хозяин, что приводит к меньшей ширине запрещенной зоны и более низкому абсолютному положению края зоны проводимости. Показано также, что электронная структура изолированных лигандов полезна для априорной оценки положения лиганд-центрированных

состояний в зонной структуре МОК. Одни и те же лиганды в разных МОК приводят к электронным состояниям в данной области энергий, однако их точное положение может различаться. Качественно введение боковых групп оказывает аналогичное влияние на электронную структуру МОК, однако количественное влияние может быть различным и должно оцениваться прямым расчетом всей электронной структуры МОК. Причем, может потребоваться выравнивание по абсолютному вакуумному потенциалу вдали от поверхности МОК при наличии объемных боковых групп в лиганде. Добавление химически мягких боковых групп или увеличение мягкости лиганда за счет уменьшения его  $IP$  и увеличения  $EA$  позволяет поднять лиганд-центрированную позицию  $E_{VB}$  и уменьшить энергию  $E_{CB}$ , и наоборот.

В целом следование этим критериям позволяет добиться благоприятного изменения электронной структуры во всех случаях, когда решающим фактором является выравнивание энергетических уровней, открывая новые возможности для создания передовых функциональных материалов с заранее определенными характеристиками. Описанные общие принципы применимы для МОК с различной топологией и могут использоваться для целенаправленной тонкой настройки электронных свойств существующих МОК.

#### Разработка методики моделирования и изучение соотношения излучательного и безызлучательного каналов рекомбинации

В рамках данной диссертационной работы была разработана методология моделирования излучательной и безызлучательной рекомбинации в металл-органических каркасах, открывающая возможность систематического моделирования подобного рода в протяженных гибридных органо-неорганических системах. С помощью этой методологии были проведены расчёты излучательного и безызлучательного времени рекомбинации в  $UiO-66-NH_2$  для того, чтобы разрешить имеющиеся в литературе противоречия относительно этой системы. Оценка безызлучательного времени жизни с учётом минимального активного пространства даёт 37 нс (рисунок 4).



**Рисунок 4.** Смоделированное с помощью DISH и FSSH затухание возбужденного состояния в UiO-66-NH<sub>2</sub>.

При увеличении активного пространства, время рекомбинации увеличивается, то есть 37 нс – это нижняя граница, получаемая в расчёте. Два различных известных из литературы эксперимента дают эффективные времена рекомбинации 1,5 пикосекунды [21] и 3,6 наносекунд [22], и не согласуются между собой. Поскольку даже для метода FSSH, обычно предсказывающего слишком быструю рекомбинацию, расчётное время на порядок больше 1,5 пс, наши расчёты с помощью DISH и FSSH подтверждают наносекундный диапазон времен собственной электрон-дырочной рекомбинации в UiO-66-NH<sub>2</sub> и позволяют исключить пикосекундный диапазон. Разница между предсказанным нами эффективным временем и вторым экспериментом составляет порядок и может объясняться эффектом растворителя, присутствующем в системе при измерении времени жизни носителей, а также наличием дефектов, ускоряющих рекомбинацию. При рассмотрении только низших возбужденных состояний излучательное время жизни, оцененное из оптического спектра, составляет 2500 нс. Это на два порядка отличается от оценки безызлучательного времени – 37 нс. Оценка квантового выхода по формуле

$$\eta = \frac{\tau_{\text{эфф}}}{\tau_r} = \frac{\left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}\right)^{-1}}{\tau_r} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}}$$

даёт примерно 1,5%, что отлично согласуется и с экспериментальным значением квантового выхода фотолюминесценции – 1%, и с наблюдаемым преобладанием безызлучательного канала рекомбинации.

### Влияние замещения металла на электрон-дырочную рекомбинацию

Для исследования влияния замещения металла в структуре МОК на параметры рекомбинации использовалась структура UiO-66, исходно содержащая цирконий в оксидных узлах и замещенная геометрия, содержащая атомы церия. В литературе выдвигалась гипотеза о том, что замещение циркония церием удлинит время рекомбинации. Этот вопрос был детально исследован.

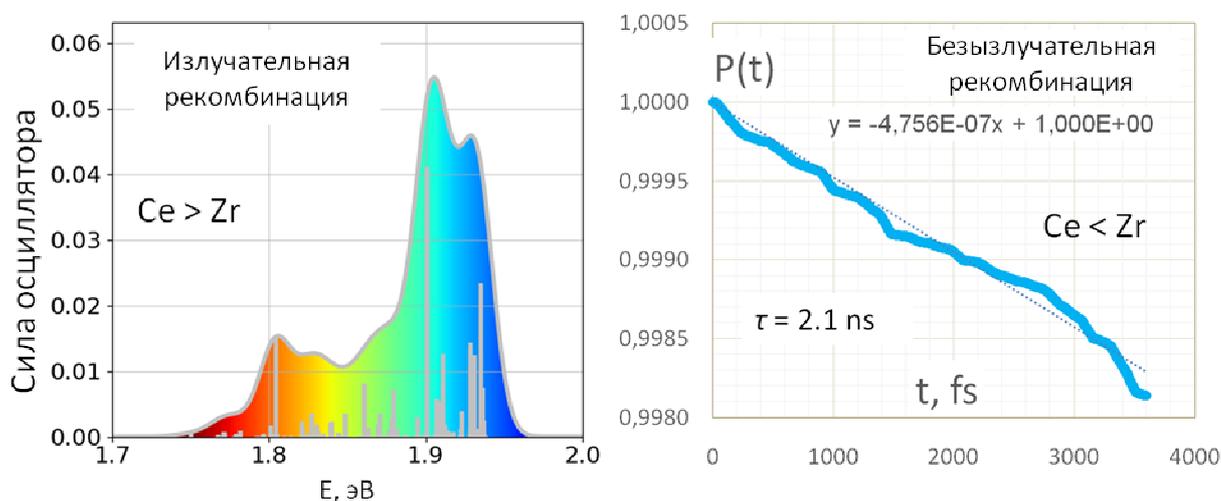


Рисунок 5. Оптический спектр возбуждения UiO-66 и убывание заселённости возбужденного состояния.

Замещение циркония церием в металл-органическом каркасе UiO-66 может приводить к удлинению излучательного времени рекомбинации за счёт увеличения степени разделения заряда в возбужденном состоянии, проявляющемся в меньшем перекрывании электрон-дырочных волновых функций, и как следствие меньшем дипольном моменте перехода, который определяет вероятность спонтанной излучательной рекомбинации. Однако, как было показано в нашем исследовании, это время может уменьшаться за счёт электрон-фононного взаимодействия, обусловленного возникновением мягких низкочастотных фононов при замещении циркония церием в структуре UiO-66. Таким образом, при оценке времен рекомбинации необходимо принимать во внимание не только степень перекрывания атомных орбиталей, но и учитывать электрон-фононное взаимодействие,

возникающее вследствие замещения металла. Так данный учет позволяет получить теоретические оценки эффективных скоростей электрон-дырочной рекомбинации, адекватные эксперименту: 2,1 нс в теории vs. 1,7 нс в эксперименте (рисунок 5).

### Влияние замещения лиганда на электрон-дырочную рекомбинацию

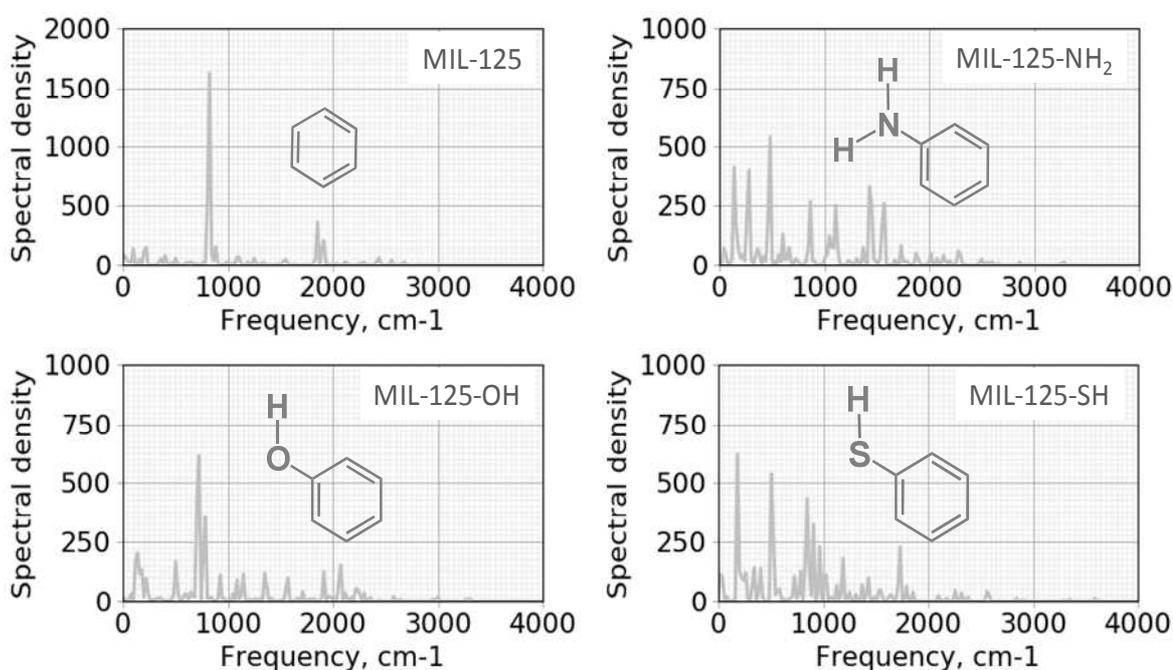
Для изучения влияния замещения лиганда в МОК на процессы безызлучательной рекомбинации выбраны четыре МОК из семейства MIL-125: сам MIL-125 и его замещённые варианты MIL-125-NH<sub>2</sub>, MIL-125-OH, MIL-125-SH. Согласно результатам DFT расчёта верхняя часть валентной зоны в исходном соединении MIL-125 образована лиганд-центрированными орбиталями, в основном построенными за счет вкладов атомов С и О. Замена водорода в бензольном кольце на NH<sub>2</sub>-, OH- или SH-группы приводит к появлению дополнительных лиганд-центрированных полос со значительным вкладом N, O или S атомов в верхней части валентной зоны. Край зоны проводимости в основном состоит из атомных орбиталей Ti, С и О и остаются практически неизменными при модификации лиганда. Значения ширины запрещённой зоны и времена рекомбинации указаны в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики безызлучательных переходов между основным и первым возбужденным состоянием.

	Ширина зоны, эВ	Коэффициенты неадиабатической связи, Ридберги	Время дефазировки, фс	Время жизни, нс
MIL-125	4,62	$9,30 \cdot 10^{-6}$	~ 6	5,5
MIL-125-NH <sub>2</sub>	3,15	$1,25 \cdot 10^{-5}$	~ 7	7,5
MIL-125-OH	3,56	$1,27 \cdot 10^{-5}$	~ 6	4,0
MIL-125-SH	3,15	$1,22 \cdot 10^{-5}$	~ 6	9,0

Полученные значения времен жизни для MIL-125 и MIL-125-NH<sub>2</sub> полностью согласуются с экспериментом. Расчетное время электронно-дырочной рекомбинации в MIL-125 равняется примерно 5,5 нс в предположении моноэкспоненциального затухания. Экспериментальные значения для этого соединения составляют от 1 нс (нестационарная абсорбционная спектроскопия, TAS) до 7 нс (эмиссионная спектроскопия с разрешением по времени, TRES). Для аминированного аналога MIL-125-NH<sub>2</sub>, теоретически предсказанная время составляет 7,5 нс. Экспериментально наблюдаемое время жизни возбужденного состояния носителей заряда в этом соединении составляет от 7 нс (получено из измерений фотолюминесценции

с временным разрешением, TRPL) до 8-9 нс (TAS) и 14 нс (TRES). Таким образом, более быстрая электронно-дырочная рекомбинация в MIL-125, по сравнению с MIL-125-NH<sub>2</sub>, предсказана правильно. Наиболее короткое время жизни электрон-дырочных пар в 4,0 пс наблюдается для соединения MIL-125-OH, а наиболее длинное в 9,0 пс – для MIL-125-SH. Небольшие различия во временах жизни показывают, что модификация боковых групп в лиганде является механизмом тонкой настройки рекомбинационных каналов, основанной на изменении электрон-фононных взаимодействий, вносящих наибольший вклад в этот процесс. Для выявления характеристик этих взаимодействий был проведен анализ колебательных спектров и функции спектральной плотности (рисунок 6).

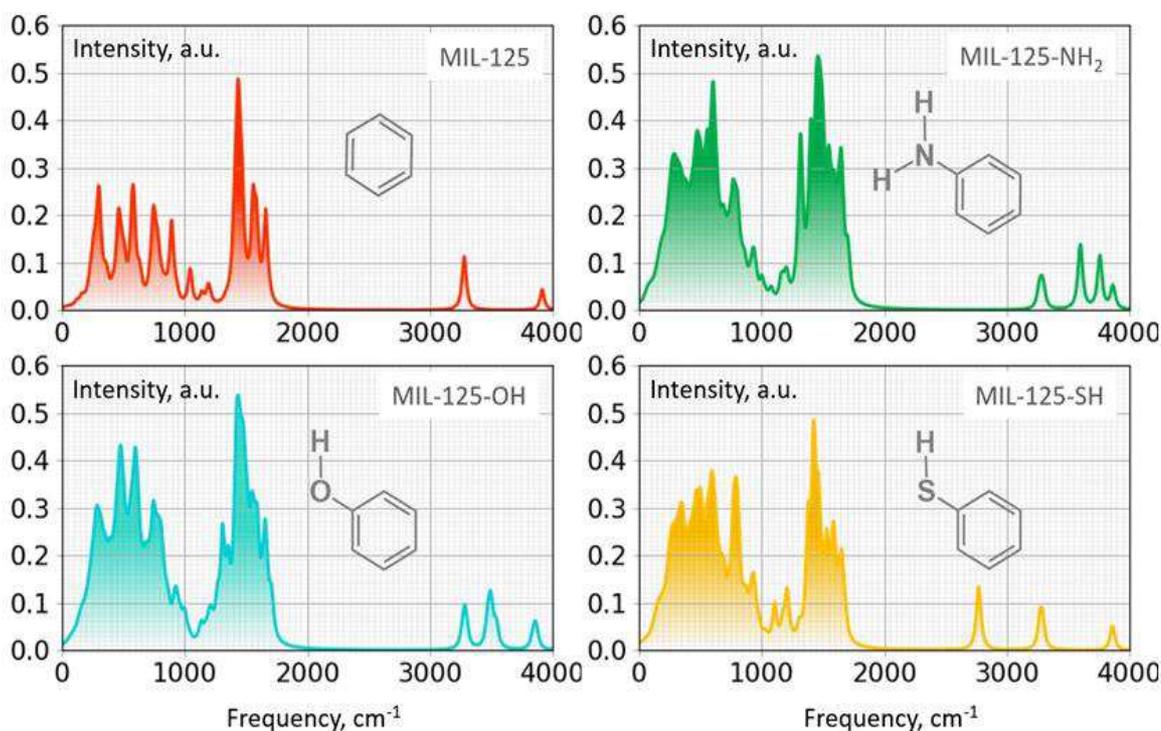


**Рисунок 6.** Спектральная плотность фононов, резонирующих с переходом из нижнего возбужденного состояния в основное.

Показано, что в случае MIL-125 фононная мода, соответствующая резонансному переходу из первого возбужденного состояния в основное состояние (рисунки 6 и 7), определяется резким интенсивным пиком и возникает примерно при 820-830 см<sup>-1</sup>. Согласно анализу колебательных частот, эта область частот соответствует колебания карбоксилатных групп COO<sup>-</sup>, сопряженных с плоскостными искажениями бензольных колец и плоскостными колебаниями OH группы на атомах Ti в кластерах Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>.

Введение OH групп в лиганд приводит к появлению резонансных колебаний в области 780 см<sup>-1</sup> OH лиганда и металлического узла. В MIL-125-NH<sub>2</sub> основной вклад в безызлучательную рекомбинацию вносят 2 группы

фононов: низкочастотные ( $\sim 150\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 300\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 500\text{cm}^{-1}$ ), соответствующие дыхательным модам дыхания кластера, сопряженным с колебаниями группы  $\text{NH}_2$ , а также внеплоскостные и внутривплоскостные колебания бензольного кольца средней частоты ( $\sim 1000\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 1430\text{cm}^{-1}$ ). Для MIL-125-SH существует множество мягких фононов в области  $0\text{--}500\text{cm}^{-1}$  с максимумом около  $200\text{cm}^{-1}$ , способствующих безызлучательному распаду возбужденного состояния. Также вклад вносят колебания около  $500\text{cm}^{-1}$ ,  $855\text{--}890\text{cm}^{-1}$ ,  $1000\text{cm}^{-1}$  и  $1700\text{cm}^{-1}$ . Увеличения вклада низкочастотных фононов в случаях  $\text{NH}_2$  и SH групп способствует замедлению электрон-дырочной рекомбинации.



**Рисунок 7.** Колебательные спектры 4-х представителей семейства MIL-125-X, X=H, OH,  $\text{NH}_2$ , SH.

## Заключение

Подводя итоги работы, стоит отметить, что все поставленные задачи в диссертации решены, а основная цель достигнута. На основании проведенного исследования были сформулированы следующие **результаты и выводы**:

1. Впервые исследована принципиальная возможность теоретического моделирования процессов электрон-дырочной рекомбинации в металл-органических каркасах, подобраны вычислительные подходы и отработаны соответствующие протоколы для нахождения времен жизни носителей заряда и путей рекомбинации электронов и дырок в МОК.

2. Выявлена доминирующая роль безызлучательной рекомбинации в репрезентативных МОК и показана необходимость её учёта при вычислении времен жизни носителей заряда и нахождении рекомбинационных каналов в каркасных структурах, рассматриваемых в качестве кандидатов для использования в фотокатализе, сенсорике и фотовольтаике.

3. Разработана эффективная расчетная методология для нахождения неадиабатических коэффициентов, которая позволяет сократить наиболее ресурсоемкую часть процесса моделирования безызлучательной рекомбинации с использованием первопринципной неадиабатической молекулярной динамики и осуществлять систематическое моделирование динамики возбужденных состояний в таких протяженных гибридных органо-неорганических системах как МОК.

4. Сформулированы, теоретически обоснованы и систематизированы общие подходы к целевой модификации электронной структуры и свойств металл-органических каркасов за счёт изменения состава лигандов и металлических узлов, включающие модулирование абсолютных и относительных положений энергетических уровней в валентной зоне и зоне проводимости; потенциалов ионизации; оптических спектров поглощения и испускания; поляронной, металлической и экситонной проводимости; степени разделения заряда в возбужденном состоянии, магнитных свойств, путей электрон-дырочной рекомбинации и времен жизни носителей заряда.

5. Исследовано влияние замещения лигандов в структуре МОК на времена и каналы безызлучательной рекомбинации. Показано, что добавление различных боковых групп в остов лиганда является механизмом тонкой настройки времен жизни носителей заряда за счёт модуляции фононов, резонирующих с переходами из низколежащих возбужденных в основное электронное состояние.

б. Изучено влияние замещения металла в узле МОК на излучательные и безызлучательные времена жизни носителей заряда и пути рекомбинации. Показано, что замещение металла может приводить к удлинению излучательного времени жизни носителей заряда ввиду уменьшения интеграла пространственного перекрытия между электронной и дырочной волновыми функциями. При этом выявлено, что электрон-фононное взаимодействие в металл-замещенных МОК может значительно ускорять процесс рекомбинации и должно учитываться при оценке её скоростей. Для МОК, содержащих тяжелые металлы, такие как церий, обнаружен значительный вклад мягких фононов решетки в процесс безызлучательных переходов из электронно-возбужденных состояний в основное.

**Рекомендации:** серия проведённых вычислительных экспериментов показала необходимость учёта как излучательного, так и безызлучательного канала рекомбинации при описании процесса на микроскопическом уровне. С целью блокировки безызлучательной рекомбинации для удлинения времени жизни носителей заряда предложен химический подход, основанный на увеличении жесткости металл-органического каркаса за счёт создания полимерных композитов и внедрения гостей.

**Перспективы исследования:** в дальнейшем возможно расширение перечня физико-химических явлений и процессов, которые могут быть изучены с помощью указанной методологии, включая, в частности, переходы с участием триплетных состояний при рассмотрении спин-орбитального взаимодействия, а также расчёт времени рекомбинации отдельно для дырок и электронов в несобственных полупроводниках. Кроме того, возможно рассмотрение процессов электрон-дырочной рекомбинации в МОК с принципиально иной пространственной топологией и целенаправленный подбор тех из них, физико-химические свойства которых отвечают требованиям, необходимым для применения в фотовольтаике, фотокатализе, сенсорике, оптоэлектронике и других областях, связанных с использованием фотовозбуждения. В будущем использование метода QM/MM совместно с неадиабатической динамикой может открыть перспективы для исследований в области супрамолекулярной химии. Наконец, полученные в данной работе качественные критерии могут помочь более эффективно использовать методы машинного обучения для предварительного отбора структур.

### Список цитируемой литературы

1. Furukawa H., Cordova K. E., O’Keeffe M., Yaghi O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // Science.— 2013.— V. 341.— P. 1230444.

2. *Hendon C. H., Rieth A. J., Korzyński M. D., Dincă M.* Grand Challenges and Future Opportunities for Metal-Organic Frameworks // *ACS Cent. Sci.*— 2017.— V. 3.— P. 554–563.
3. *Zhao S.-N., Wang G., Poelman D., Van Der Voort P.* Metal Organic Frameworks Based Materials for Heterogeneous Photocatalysis // *Molecules.*— 2018.— V. 23.— P. 2947.
4. *Абакумов В.Н., Перель В.И., Ясиевич И.Н.* Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках.— СПб.: Изд-во ПИЯФ РАН, 1997.— с. 366.
5. *Степанов Б.И., Грибковский В.П.* Введение в теорию люминесценции. — Минск: Изд-во АН БССР, 1963.— с. 443.
6. *Smith B., Akimov A. V.* Modeling nonadiabatic dynamics in condensed matter materials: Some recent advances and applications // *J. Phys.: Condens. Matter.*— 2020.— V. 32.— P. 073001.
7. *Wang L., Akimov A. V., Prezhdoo O. V.* Recent Progress in Surface Hopping: 2011-2015 // *J. Phys. Chem. Lett.*— 2016.— V. 7.— P. 2100-2112.
8. *Hutter J., Iannuzzi M., Schiffmann F., Vande Vondele J.* CP2K: Atomistic Simulations of Condensed Matter Systems // *WIREs Comput. Mol. Sci.*— 2014.— V. 4.— P. 15–25.
9. *Giannozzi P. et al.* QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials // *J. Phys.: Condens. Matter.*— 2009.— V. 21.— P. 395502.
10. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.*— 1996.— V. 77.— P. 3865–3868.
11. *Perdew J. P., Ernzerhof M., Burke K.* Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations // *J. Chem. Phys.*—1996.— V. 105.— P. 9982–9985.
12. *Krukau A. V., Vydrov O. A., Izmaylov A. F., Scuseria G. E.* Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals // *J. Chem. Phys.*— 2006.— V. 125.— P. 224106.
13. *Vande Vondele J., Hutter J.* Gaussian Basis Sets for Accurate Calculations on Molecular Systems in Gas and Condensed Phases // *J. Chem. Phys.*— 2007.— V. 127.— P. 114105.

14. *Goedecker S., Teter M., Hutter J.* Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials // *Phys. Rev. B.*— 1996.— V. 54.— P. 1703–1710.
15. *Pentin Yu.A., Vilkov L. V.* The Physical Methods of Investigation in Chemistry.— Mir: Moscow, 2006. — с. 683.
16. *Casida M. E.* Time-Dependent Density-Functional Theory for Molecules and Molecular Solids // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.*— 2009.— V. 914.— P. 3–18.
17. *Akimov A. V., Prezhdo O. V.* The PYXAID Program for Non-Adiabatic Molecular Dynamics in Condensed Matter Systems // *JCTC.*— 2013.— V. 9.— P. 4959–4972.
18. *Akimov A. V., Prezhdo O. V.* Advanced Capabilities of the PYXAID Program: Integration Schemes, Decoherence Effects, Multiexcitonic States, and Field-Matter Interaction // *JCTC.*— 2014.— V. 10.— P. 789–804.
19. *Neukirch A. J., Hyeon-Deuk K., Prezhdo O. V.* Time-Domain Ab Initio Modeling of Excitation Dynamics in Quantum Dots // *Coord. Chem. Rev.*— 2014.— V. 263–264.— P. 161–181.
20. *Togo A., Tanaka I.* First Principles Phonon Calculations in Materials Science // *Scr. Mater.*— 2015.— V. 108.— P. 1– 5.
21. *Nasalevich M. A., Hendon C. H., Santaclara J. G., Svane K., van der Linden B., Veber S. L., Fedin M. V., Houtepen A. J., van der Veen M. A., Kapteijn F., Walsh A., Gascon J.* Electronic Origins of Photocatalytic Activity in d0 Metal Organic Frameworks // *Sci. Rep.*— 2016.— V. 6.— P. 23676.
22. *Santiago Portillo A., Baldoví H. G., García Fernandez M. T., Navalón S., Atienzar P., Ferrer B., Alvaro M., Garcia H., Li Z.* Ti as Mediator in the Photoinduced Electron Transfer of Mixed-Metal NH<sub>2</sub>-UiO-66(Zr/Ti): Transient Absorption Spectroscopy Study and Application in Photovoltaic Cell // *J. Phys. Chem. C.*— 2017.— V. 121.— P. 7015–7024.

### Список публикаций по теме диссертации

Список статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»:

1. **Syzgantseva M.A.**, Stepanov N.F., Syzgantseva O.A. Carrier lifetimes and recombination pathways in metal-organic frameworks // *Journal of Physical*

Chemistry Letters.— 2019.— Vol. 10, № 17.— P. 5041–5046. (**Импакт-фактор WoS 6,475**)

2. **Syzgantseva M.A.**, Ireland C.P., Ebrahim F.M., Smit B., Syzgantseva O.A. Metal Substitution as the Method of Modifying Electronic Structure of Metal–Organic Frameworks // Journal of the American Chemical Society.— 2019.— Vol. 141, № 15.— P. 6271–6278. (**Импакт-фактор WoS 16,383**)

3. **Syzgantseva M.A.**, Stepanov N.F., Syzgantseva O.A. Computing the effect of metal substitution in metal–organic frameworks on the recombination times of charge carriers // Journal of Physical Chemistry C.— 2020.— Vol. 124, № 44.— P. 24372–24378. (**Импакт-фактор WoS 4,126**)

4. **Syzgantseva M.A.**, Stepanov N.F., Syzgantseva O.A. Band alignment as the method for modifying electronic structure of metal-organic frameworks // ACS applied materials & interfaces.— 2020.— Vol. 12, № 15.— P. 17611–17619. (**Импакт-фактор WoS 9,229**)

5. **Syzgantseva M.A.**, Stepanov N.F., Syzgantseva O.A. Effect of ligand functionalization on the rate of charge carrier recombination in metal–organic frameworks: A case study of MIL-125 // Journal of Physical Chemistry Letters.— 2021.— Vol. 12.— P. 829–834. (**Импакт-фактор WoS 6,475**)

6. **Syzgantseva M.A.**, Syzgantseva O.A. Efficient Computation of Nonadiabatic Coupling Coefficients for Modeling Charge Carrier Recombination in Extended Systems: The Case of Metal–Organic Frameworks // Journal of Physical Chemistry A.— 2021.— Vol. 125, № 44.— P. 9700–9706. (**Импакт-фактор WoS 2,944**)

*Благодарности: Благодаря моему научному руководителю, Николаю Фёдоровичу Степанову, во многом стало возможным и состоялось моё обучение в аспирантуре, спасибо ему за радость совместного творчества. Также я благодарю всех соавторов опубликованных работ и научных сотрудников, с которыми удалось поработать за время обучения и особенно с.н.с. Сызганцеву Ольгу Алексеевну. Спасибо уважаемым оппонентам за их отзывчивость и полезные замечания, высказанные ими в процессе подготовки к защите. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова. За что им огромная благодарность. Спасибо моим родителям.*