

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
проф., д.ф.-м.н. Степанов Н.Ф.

Москва — 2022

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Обзор литературы.....	14
1.1 Металл-органические каркасы	14
1.1.1 Определение, структура и классификация МОК.....	14
1.1.2 Электронная структура и оптические свойства МОК.....	19
1.1.3 Методы моделирования электронной структуры МОК.....	24
1.2 Электрон-дырочная рекомбинация и методы её исследования	28
1.2.1. Сравнение механизмов электрон-дырочной рекомбинации	28
1.2.2. Неадиабатическая молекулярная динамика и приближение Кона-Шэма	34
1.2.3. Проблема учёта декогеренции в NAMD: сравнение FSSH и DISH.....	38
1.2.4. Анализ механизмов безызлучательной рекомбинации.....	41
Глава 2 Расчётная часть	44
Глава 3 Изменение электронной структуры МОК при замещении металлов в узлах и функционализации лигандов	57
3.1 Модификация электронной структуры с помощью замещения металлов в узлах МОК	58
3.1.1 Анализ параметров зонной структуры оксидов металлов.....	59
3.1.2 Замещение металла в структуре титанового МОК MIL-125-NH ₂	62
3.1.3 Замещение металла в структуре циркониевого МОК UiO-66-NH ₂	66
3.1.4 Экспериментальная валидация теоретического подхода	70
3.2 Модификация электронной структуры функционализацией лигандов	74
3.2.1 Влияние функциональных групп	76
3.2.2 Влияние молекулярного остова.....	80
3.2.3 Уровень отсчёта	82
3.2.4 Подбор обменно-корреляционного функционала	85
3.2.5 Абсолютное положение зон в репрезентативных МОК	88
Глава 4 Результаты моделирования рекомбинации в МОК	90
4.1. Модельная система UiO-66-NH ₂ : отработка методики.....	90

4.1.1 Время рекомбинации и квантовый выход.....	91
4.1.2 Замещение циркония титаном в UiO-66-NH ₂	95
4.1.3 Анализ функции спектральной плотности.....	96
4.2 Моделирование процесса рекомбинации в Ce-UiO-66	99
4.2.1. Электронная структура Ce-UiO-66	100
4.2.2. Время рекомбинации в Ce-UiO-66.....	105
4.2.3. Анализ характерных путей рекомбинации	109
4.3 Функционализация лигандов.....	111
4.3.1 Изменение электронной структуры	112
4.3.2 Характеристические времена безызлучательной рекомбинации	115
4.3.3 Анализ характерных путей рекомбинации	119
Заключение	124
Список литературы	127
Благодарность	143
Список используемых обозначений и сокращений.....	144
Приложение	146

Введение

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, сенсорики, 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 объема 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 флюоресцентной 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. Оработать 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 неadiaбатической молекулярной динамике (NAMD), 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 неadiaбатических 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 большой 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).

Список публикаций в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ 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**)

Структура и объем диссертационной работы

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

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Металл-органические каркасы

1.1.1 Определение, структура и классификация МОК

Металлорганические каркасы — это соединения, состоящие из металлических узлов и связывающих узлы между собой линкеров — органических лигандов, которые вместе образуют пространственную сетку определённого типа. Металлический узел МОК может быть оксидного типа, сульфидного, нитридного, в зависимости от исходных реагентов и способа образования связи между узлом и лигандом. Кроме того, при конструировании МОК доступен достаточно широкий круг металлов: некоторые щелочные и щелочно-земельные катионы, d-металлы в различных степенях окисления (Fe, V и др.), трёхвалентные (Al, Cr и др.), четырёхвалентные (Zr, Ti и др.) ионы, представители семейства лантаноидов. В качестве органических лигандов довольно часто выступают ди-, три-, и тетракарбоновые кислоты, в т.ч. сложные структуры с бензольными кольцами, и гетероциклические соединения с атомами азота, серы, а также некарбоксилатные лиганды, например, производные имидазолов. [1,2,3].

По своему строению МОК являются пористыми координационными полимерами, чаще всего они имеют регулярную кристаллическую структуру, многие представители класса МОК имеют высокосимметричную решётку с точки зрения кристаллохимии. Однако стоит упомянуть, что в литературе также описаны МОК, имеющие аморфную структуру или же переходящие в аморфное состояние при определённой температуре, и потому обозначаемые аМОК (Amorphous Metal–Organic Frameworks, aMOF), например, аморфный ZIF [4]. По одной из классификаций при периодичности структуры во всех трёх направлениях МОК будет относиться к 3D-каркасам, а при ограничении периодичности, например вдоль одной оси, МОК уже будет представлять 2D слой [5]. Согласно другой классификации, приводимой Фереем [6], размерность может определяться по типу взаиморасположения узловых частей МОК: в частности, в

структуре, где узлы изолированы друг относительно друга и соединяются посредством лигандов, то это 0D; если вдоль одного из направлений узлы непосредственно связаны друг с другом и образуют своеобразные "стержни", соединённые лигандами, то это 1D-МОК и т.д.. Другим родственным классом соединений являются ковалентные органические каркасы (Covalent Organic Framework, COF), узлы которых имеют неметаллическую природу [7].

МОК относятся к классу пористых материалов, поэтому одной из их характерных особенностей является наличие однородных пор, встречаются также каркасы с двумя типами пор разной формы и размера и более сложные варианты, когда одновременно несколько видов МОК образуют взаимопроникающие каркасы. Вторым важным фактором является очень высокая площадь внутренней поверхности и объём пор, что не могло не привлечь повышенное внимание исследователей во многих областях применения классических мезо- и микропористых материалов. [1,2,8]

Значимой исторической вехой в развитии МОК как отдельного класса материалов стало введение концепции ретикулярной химии. На латыни *reticulum* означает сеть, сетка, поэтому дословно этот термин можно перевести на русский как "сеточная" химия. Первоначально она была призвана обойти структурные ограничения на толщину стенок, существующие для некоторых видов пористых материалов, аэрогелей и ксерогелей. У МОК пористость возникает на молекулярном уровне, и толщина стенки каждой поры ограничивается шириной образующей стенку молекулы. В основе этой концепции лежит возможность выбора кластеров и молекул, выполняющих роль строительных блоков, и в силу своей природы способных объединяться в сетки или периодические графы, определённого типа [1,2,8].

Сильным местом данного подхода является возможность развития теорий, которые, используя информацию о свойствах строительных блоков, будут способны предсказать свойства всего каркаса в целом, и в т.ч. появление новых структур МОК [8]. Остановимся на этом вопросе подробнее. Для предсказания

новых структур МОК используются концепции, применяемые при описании неорганических каркасных материалов, в частности концепция вторичных строительных блоков или единиц (secondary building units, SBU). Благодаря тому, что узлы и лиганды способны сохранять определённую координационную геометрию, они являются переносимыми из одной структуры в другую и могут быть заменены на полиэдры и объёмные графы. Из полученных данной заменой вторичных строительных блоков можно автоматически сконструировать как уже изученные экспериментально МОК, так и новые теоретически предсказанные структуры. В частности, к такого типа подходам относится метод автоматической сборки (automated assembly of secondary building unit, AASBU). Не углубляясь в детали, отметим, что связь в этой схеме обеспечивается за счёт адаптированных потенциалов взаимодействия так называемых "липких атомов", а конечные структуры получаются после минимизации энергии посредством методов отжига, что, конечно, является достаточно затратным с вычислительной точки зрения подходом [8,9].

Альтернативой, требующей меньше вычислительных ресурсов, является конструирование каркасов из вторичных блоков за счёт прямого перебора возможных топологий МОК, совместимых с данным типом строительных блоков (рисунок 1). Примеры различных топологий или иначе математических сетей могут быть взяты из базы данных экспериментально известных структур цеолитов [10], или из базы данных ретикулярной химии [11]. Например, этот подход был использован для предсказания МОК с лигандами карбоксилатного типа и цеолитоподобной топологии, включая популярные в литературе каркасы MIL-100 и MIL-101 [12]. Для подтверждения стабильности конечных структур в этом случае также используются методы квантовой химии или молекулярной механики.

Естественно, наиболее простым и прямым способом с точки зрения доказательства существования данных соединений, является модификация структуры МОК за счёт доступных на настоящий момент экспериментальных

методик, что ускоряет получение МОК с потенциально высокими целевыми показателями. Во-первых, априорное или апостериорное введение функциональных групп и масштабирование размеров лиганда, сохраняющих характерную форму вторичного строительного блока. Во-вторых, замещение одних атомов металла на другие, имеющие схожие характеристики (координационное число и размер) или использование нескольких типов металлов одновременно [13]. Эта общая стратегия встречается в литературе под различными именами, в частности для линкеров как "стратегия замещения лигандов" [8].

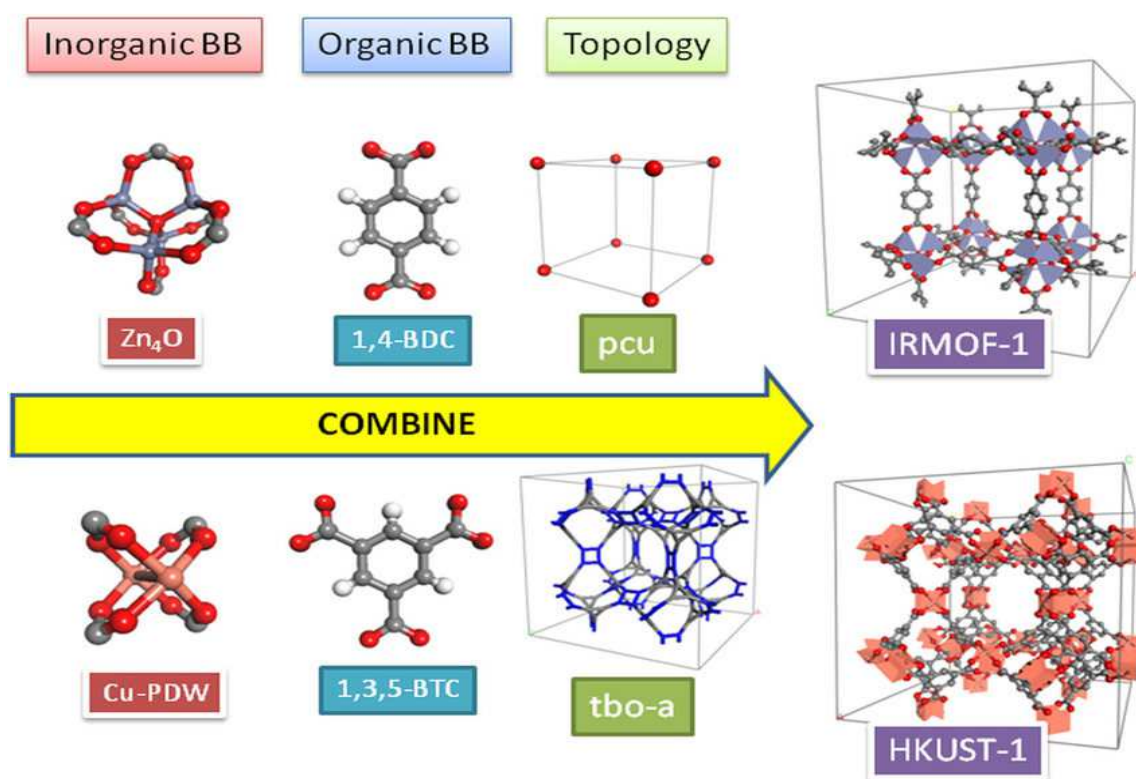


Рисунок 1. Схема иллюстрирует, каким образом комбинация различных строительных блоков, которые подходят для выбранной топологии каркаса, приводит к созданию новых структур [14].

В качестве примера стоит привести совместное использование стратегии замещения лигандов и обратного топологического подхода (Reverse Topological Approach, RTA). Под обратным топологическим подходом понимается замена атомистических структур на топологические сети, путем идентификации строительных блоков с последующей их заменой или "уплотнением" до одной

вершины сети. Применение комбинации этих методов к циркониевым кластерам Zr_6O_4 , 48 различным лигандам и, соответственно, 4 типам топологий позволила получить две сотни гипотетических структур, включая NU-800, для которого высокие предсказанные значения поглощения метана были подтверждены экспериментально измеренными изотермами адсорбции в широком диапазоне температур и давлений [8].

Как перечисленные выше методы конструирования новых МОК, так и другие подходы, упоминаемые в литературе, можно условно поделить на подходы снизу-вверх (из известных блоков получают новые структуры) и сверху-вниз (структуры получают из новых блоков и известных топологических сетей) [5]. Кроме того, как указывают некоторые исследователи, отход от жёстких рамок predetermined топологий позволяет дополнить коллекции МОК необычными и нестандартными структурами [3]. Понятно, что количество каркасов, получаемое таким образом, исчисляется сотнями и тысячами. Поэтому для систематизации экспериментально известных и теоретически предсказанных МОК исследователями создавались базы данных структур и свойств, например, база данных, предложенная Вилмером [15] и содержащая порядка 130 тысяч гипотетических МОК, база данных CoRE MOF (экспериментальные, подготовленные для компьютерного моделирования, в т. ч. "подчищенные" 3D структуры без молекул растворителя, computation-ready experimental MOF structures) [16], а также соответствующий раздел Кембриджской базы данных кристаллических структур [17].

По данным работы [18] на 2019 год число МОК перевалило за 69000. Столь широкое поле привлекает исследователей не только из-за количества потенциальных соединений, но и из-за их физико-химических свойств и перспективы применения в самых различных областях, чему и посвящен следующий параграф.

1.1.2 Электронная структура и оптические свойства МОК

При анализе публикаций в области МОК первоначально прослеживался уклон в сторону исследования механических и адсорбционных свойств, приложений, в которых МОК рассматривался исключительно как контейнер или фильтр для газов и других веществ. Статей, посвященных применению МОК в катализе и фотовольтаике и исследующих их электронную структуру, было относительно немного, а работ, предлагающих систематические подходы для исследования электронной структуры широкого спектра МОК ещё меньше. Это явилось отправной точкой для начала исследования, описанного в данной диссертационной работе.

В силу особенностей своей структуры МОК совмещают в себе свойства различных классов соединений [19]. Во-первых, к кристаллическим структурам МОК из-за их периодичности применяют модели, активно используемые в теории твёрдого тела. Если рассматривать отдельно узел, координированный несколькими лигандами, то мы фактически имеем металл-органический комплекс, а значит, хорошо развитая теоретическая химия комплексов также может быть привлечена для определённого класса явлений. Наконец, поскольку МОК являются пористыми координационными полимерами, часть из многообразия моделей, используемых при описании полимеров и сложных биоструктур, применима и этом случае. Некоторые исследователи называют МОК "мягкой материей", тонко подмечая динамические особенности их строения.

Использование МОК в области фотокатализа, электронике, сенсорике, фотовольтаике основано, прежде всего, на особенностях их электронной структуры. Под электронной структурой в широком смысле понимается набор свойств, таких как ширина запрещённой зоны, абсолютные положения краёв валентной зоны и зоны проводимости, плотность электронных состояний, локализацию заряда при возбуждении, способность к образованию сложных квазичастиц и многое другое. Все эти параметры в конечном итоге влияют на

важнейшие характеристики получаемых изделий, такие как эффективность передачи энергии, стабильность, рабочий диапазон для люминесцентных материалов и т.д.

Большинство МОК по такому параметру как ширина запрещённой зоны являются проводниками и диэлектриками. В среднем ширина запрещённой зоны лежит в диапазоне от 1,0 до 5,5 эВ, [20] для отдельных каркасов значения составляют несколько десятых эВ. По типу локализации заряда их возбужденные состояния делятся на центрированные на металле (metal-centered, MC), центрированные на лиганде или внутрилигандные (intra-ligand, IL), состояния с переносом заряда с металла на лиганд (metal-to-ligand charge-transfer, MLCT) и состояния с переносом заряда с лиганда на металл (ligand-to-metal charge-transfer, LMCT). В случае МОК смешанного типа с несколькими разными металлами возможен также перенос заряда между разными металлами (metal-to-metal charge-transfer, ММСТ), а для МОК, содержащих лантаноиды, наблюдается аналог так называемого антенна-эффекта [21].

Одним из важных свойств МОК для исследования механизмов передачи энергии и в практических приложениях является способность к люминесценции. Зачастую лиганды представляют собой органические молекулы, содержащие в своём составе ароматические кольца или систему сопряженных двойных связей, т.е. молекулы, которые, как в свободном виде, так и находясь в структуре МОК, способны люминесцировать. Кроме того, существуют также среди представителей МОК системы, содержащие люминесцирующие ионы лантаноидов в составе металлических узлов. Поскольку МОК прежде всего пористые структуры, то в отличие от комплексов металлов и непористых неорганических материалов, они могут аккумулировать внутри пор гостевые молекулы, также способные к сенсibilизации света и обмену возбуждением с люминесцентными центрами каркаса [21].

Возможность модульной сборки МОК из совершенно различных компонентов может приводить к широкому диапазону значений для определённых свойств. Это

касается и времен жизни носителей заряда. Даже скромная выборка, приведённая в таблице 1, показывает, что время жизни может составлять как сотни пикосекунд, так и сотни микросекунд. Более того, фиксирование в эксперименте нескольких диапазонов одновременно говорит о более сложной динамике перехода из возбужденного в основное состояние.

Таблица 1. Экспериментально измеренные времена жизни для различных МОК

Название МОК	Время жизни, нс	Ссылка, год
Tb-UiO-66	$1,0 \cdot 10^6$	ACS Materials Lett. 2022 [22]
Tb-CU-27	$5,3 \cdot 10^4$	
	$5,2 \cdot 10^4$	
ZSTU-1	$1,9 \cdot 10^{-1}$	J. Mater. Chem. A 2019 [23]
ZSTU-3	$4,5 \cdot 10^{-1}$	
NH ₂ -MIL-101(Fe)	2,3	Microchimica Acta 2017 [24]
UiO-66-(OH) ₂	0,43	ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021 [25]
TMOF-7 (293 K)	4,9	Chem. Commun. 2020 [26]
TMOF-7 (77 K)	91,4	

Поскольку каркасы обладают высокой структурной подвижностью и гибкостью, это не может не влиять на координацию между металлическими узлами и линкерами и, в конечном счёте, на излучательные и безызлучательные свойства. С другой стороны, степень упорядоченности в металл-полимерном каркасе выше, чем в случае отдельных комплексов в растворе, от них ожидают и более высоких параметров квантовой эффективности и лучших времён жизни носителей заряда. Приведём конкретные примеры.

В работе [27] исследуются аномально высокие значения квантового выхода люминесценции МОК PCN-94. Тетрафенилэтилен и его производные способны люминесцировать в т.ч. находясь в агрегированном состоянии, поэтому производное тетрафенилэтилена (C(C₆H₄-C₆H₄-COOH)₄, обозначение H₄EETC)

было использовано в качестве лиганда в данном циркониевом МОК, эффективность люминесценции для H_4EETC составляет около 30%. При этом твердотельная люминесценция PCN-94 при комнатной температуре в атмосфере окружающей среды повышается до значения в 76,2%. Замена воздуха на N_2 за счёт «продувки» различной длительности (10-15 минут и 1-1,5 часа) и затем на Ar приводит к планомерному увеличению квантового выхода до 91,3%, 96,1% и 99,9% соответственно. Лиганды координированы определённым образом в структуре МОК и упорядочены в пространстве, что, во-первых, практически подавляет тушение за счёт обмена возбуждением между лигандами (концентрационное тушение, наблюдаемое для индивидуального H_4EETC) и, во-вторых, что не менее важно, ограничивает свободное изменение конформации лиганда. Авторы выдвигают гипотезу, что именно эти факторы играют ключевую роль в столь заметном увеличении квантового выхода.

В другой работе [28] исследователи изучали зависимость квантового выхода от типа гостевых молекул для двух модельных систем: люминесцентных изоретикулярных МОК LMOF-236 и LMOF-301. Оба указанных выше МОК являются схожими по структуре, они образуются из двухмерных слоёв, состоящие из металлических узлов, которые содержат атомы Zn и связаны в слое за счёт H_4EETC и одного из его производных. Различие между двумя МОК состоит в атомах фтора в орто-позиции по отношению к карбоксильной группе указанного лиганда. Двухмерные слои образуют трёхмерную структуру за счёт линкеров другого типа — 4,4'-бипиридина. В конечном итоге, LMOF-236 и LMOF-301 образуются за счёт двух взаимопроникающих 3D-каркасов, описанных выше, что возможно благодаря наличию пор и каналов достаточного размера.

Авторы связывают различие люминесцентных свойств, а именно квантового выхода, с разницей в жесткости: наличие атомов фтора в LMOF-301 делает возможным конформационное связывание между лигандами двух типов (H_4EETC и 4,4'-бипиридином) за счёт слабого взаимодействия между атомами F одного лиганда и атомами H другого. Также они сравнивают изменения квантового

выхода при введении различных гостевых молекул, получая значительный "разброс" наблюдаемых выходов и предполагая, что изменения также вызваны различием в способности гостей связываться с частями МОК и также влиять на их жесткость. Выдержка из работы [28] с экспериментальными квантовыми выходами представлена в таблице 2.

Таблица 2. Квантовые выходы для LMOF-236 и LMOF-301 при наличии различных молекул растворителя в порах МОК. Данные взяты из работы [28].

Молекулы-гости	Квантовый выход LMOF-236, %	Квантовый выход LMOF-301, %
диметилацетамид	42,5	50,9
этилацетат	27,3	49,3
н-пентан	59,3	48,5
циклогексан	44,2	44,9
додекан	43,7	41,6
бензол	32,5	28,2
толуол	21,7	16,7
без гостей	12,2	45,1

Эти яркие примеры показывают, что здесь есть обширное поле, как для экспериментальных, так и для теоретических исследований. Мы надеемся, что исследование данных вопросов теоретическими и расчётными методами позволило продвинуться в понимании этих процессов.

1.1.3 Методы моделирования электронной структуры МОК

Как обсуждалось выше, МОК сочетают в себе свойства различных классов соединений, поэтому для их описания применяются модели с периодическими граничными условиями и модели, в которые отдельные части МОК рассматриваются как молекулы. С другой стороны, применение как кластерных, так и периодических моделей квантовой химии сталкивается со сложностями вычислительного характера, что в общем случае связано с относительно большими элементарными ячейками МОК и с разнообразием элементов, входящих в их состав.

В практике моделирования свойств МОК наибольшее распространение получили методы теории функционала плотности (DFT) [19,29]. Несмотря на ряд недостатков: отсутствие вариационных свойств у энергии в формализме Кона-Шэма, невозможность улучшать оценку энергии как в теории возмущений, ошибка самовзаимодействия и др., DFT в комбинации с различными приближенными функционалами зарекомендовала себя как метод способный за разумное время давать физически осмысленные результаты: качественные предсказания трендов и количественные оценки энергии и некоторых физико-химических свойств [30]. С этой точки зрения, интерес представляет ответ на вопрос: какие функционалы обеспечивают достаточную точность для электронной плотности и исследуемого набора физических величин.

Наиболее простыми с точки зрения модели, лежащей в основе, являются функционалы в приближении локальной плотности (local density approximation, LDA). Основа LDA - предположение о том, что выражение для обменно-корреляционной энергии зависит только от значения электронной плотности, а наиболее распространённые функционалы основываются на модели однородного электронного газа. Форма обменной части для данной модели в отсутствии спиновой поляризации известна точно и выглядит следующим образом [31]:

$$E_x^{LDA}\{\rho\} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} ,$$

Для корреляционной части $E_c\{\rho\}$ нет единого точного выражения, известно лишь асимптотическое поведение корреляционной части при стремлении электронной плотности к нулю и к бесконечности. Поэтому был предложен ряд выражений, полученных интерполяцией результатов численного эксперимента для энергии корреляции однородного электронного газа, которые используются на практике [31]. Понятно, что в нашем случае LDA может являться не самым хорошим приближением для электронной плотности МОК, поскольку её распределение достаточно далеко от однородного, а значения ширины запрещённой зоны, полученные с LDA, имеют тенденцию к занижению. В литературе рекомендуют по минимуму использовать LDA при исследовании электронной плотности и энергий связывания молекул гостей в МОК [19].

В рамках развития DFT было предложено для описания реальной неоднородности электронной плотности учитывать абсолютное значение градиента плотности в формуле для обменно-корреляционной энергии. Это идея реализована в приближении обобщённого градиента (generalized gradient approximation, GGA), одним из широко используемых функционалов данного вида является функционал Пердью-Бёрка-Эрнцерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE) [32]. В качестве подынтегрального выражения в обменной и корреляционной составляющих энергии используется функция, зависящая от нескольких параметров. Стоит сказать, что, по сравнению с некоторыми другими функционалами данного класса, параметры в PBE подобраны из теоретических соображений, а не эмпирически. Предсказания постоянных решетки и энергетических характеристик PBE улучшаются по сравнению с приближением локальной плотности.

Дальнейшее продвижение в сторону улучшения точности результатов реализовано в функционалах мета-GGA типа, где может использоваться лапласиан электронной плотности или локальная плотность кинетической

энергии, а также в так называемых гибридных функционалах, где используется примесь энергии обмена из метода Хартри-Фока. При этом вводится параметр, отвечающий за долю учёта Хартри-Фоковского обмена, различающийся от одного функционала к другому и выбираемый в основном эмпирически. Например, для одного из гибридных функционалов, использующих PBE в качестве основы — PBE0 [33], имеем:

$$E_{xc}^{PBE0} = a \cdot E_x^{HF} + (1 - a) \cdot E_x^{PBE} + E_c^{PBE}$$

где $a = 0,25$ — параметр, предложенный Пердью из теоретических соображений. Результаты расчёта ширин зон гораздо ближе располагаются к экспериментальным, чем для исходного PBE. Отметим, что PBE0 входит в пул наиболее часто используемых функционалов при моделировании МОК, наряду с HSE06, M06 и др. [19].

Ещё один вид функционалов, применяемый для моделирования электронной структуры и спектров поглощения МОК, это гибридные функционалы с пространственным разделением (range-separated hybrids), например, предложенные Хейдом, Скусерией и Эрнцерхофом HSE03 и HSE06 [34]. Ключевая идея здесь состоит в том, чтобы разделить обменную энергию на две составляющие: близкодействующую и дальнодействующую:

$$E_x = E_x^{Long-Range} + E_x^{Short-Range}$$

Это разделение происходит за счёт подстановки в подынтегральное выражение для функционала энергии разложения кулоновского потенциала с помощью функции ошибок:

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{f(\mu|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1 - f(\mu|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

где $f(\mu|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ — функция ошибок гауссова типа или другой формы,

μ — положительный параметр, отвечающий за положение разделяющего расстояния, размерность нм^{-1} .

Короткодействующая и дальнодействующие части могут быть рассчитаны с помощью разных подходов, в том числе метода Хартри-Фока или других более точных методов, основанных на построении волновой функции. Особенностью указанного выше семейства функционалов HSE является то, что расчёт короткодействующей части происходит с помощью "гибридной" схемы:

$$E_{xc}^{PBE0} = a \cdot E_x^{HF,LR}(\mu) + (1 - a) \cdot E_x^{PBE,SR}(\mu) + E_x^{PBE,LR}(\mu) + E_c^{PBE}$$

где $a = 0,25$ для функционала HSE06. По точности получаемых результатов для МОК, по крайней мере, по данным анализа запрещённых зон, HSE06 даёт улучшенные результаты по сравнению с PBE0, однако и требования к вычислительным ресурсам для него становятся выше. Функционалы HSE03 и HSE06 уже использовались для расчета ширины запрещенной зоны фотокаталитических МОК, в т. ч. для MOF-5, HKUST-1, ZIF-8 и др. [29].

Если говорить о кластерной модели МОК, то комментарии, сделанные выше, о точности и применимости различных функционалов остаются в силе. Основная разница состоит в том, что для кластерных моделей МОК с практической точки зрения возможно использовать «малоподъёмные» для крупных периодических систем пост-Хартри-Фоковские методы, основанные на построении волновой функции системы. В силу высокой вычислительной стоимости данных подходов, их использование ограничено малыми кластерными моделями, а учитывая сложную иерархическую структуру МОК, диапазон явлений, которые можно исследовать с помощью таких небольших моделей, ограничен [19,20].

Для того чтобы иметь возможность описывать сложные динамические процессы в металл-органических каркасах, Трулар и соавторы развивали комбинированные методы квантовой механики/молекулярной механики (QM/MM), в которых вся система делится на две подсистемы, одна из которых

описывается квантово-химически, а другая классически. Несмотря на то, что этот подход не использовался в данной работе, в комбинации с неадиабатической динамикой QM/MM как одним из видов эмбендинга (embedding) он может расширить перечень доступных квантово-химических методов, и возможно в будущем использоваться для моделирования электрон-дырочной рекомбинации в МОК [20,35].

Резюмируя содержание этого параграфа, отметим, что конечная цель состоит в том, чтобы с наименьшими вычислительными затратами помочь объяснить и предсказать реальную картину, наблюдаемую в эксперименте. Поэтому использование PBE, PBE0, HSE06 и других функционалов и, по возможности, сравнение их результатов, является обоснованной стратегией действий в случае МОК.

1.2 Электрон-дырочная рекомбинация и методы её исследования

1.2.1. Сравнение механизмов электрон-дырочной рекомбинации

Существует несколько классификаций механизмов неравновесной рекомбинации электрон-дырочных пар в твердых телах. В общем случае, электронно-дырочная рекомбинация может протекать как излучательным, так и безизлучательным путем. Также она подразделяется на межзонную рекомбинацию и протекающую через промежуточные уровни в запрещённой зоне, обычно это уровни примесей [36-39].

Если рассматривать идеальный материал без дефектов, то в случае излучательной рекомбинации излучение фотона происходит с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны материала. Если энергия возбуждения сильно превышает ширину запрещённой зоны, электроны изначально будут оказываться не у дна зоны проводимости, а гораздо выше. Это так называемые горячие или быстрые электроны. Затем будет происходить процесс постепенной релаксации

горячих электронов на более низкие электронные уровни в пределах зоны проводимости. В случае безызлучательной рекомбинации избыточная энергия должна передаваться колебаниям решетки, что обычно называют фононной рекомбинацией. Энергия фононов ($\sim 0,1$ эВ) обычно меньше ширины запрещенной зоны (~ 1 эВ) материала; следовательно, в процессе передачи энергии должны принимать участие сразу несколько колебательных степеней свободы [37,39,40].

Под излучательным механизмом рекомбинации, который рассматривается в данной работе, подразумевается люминесценция металл-органического каркаса. Возбуждение системы, как в эксперименте, так и формально в рамках теоретического рассмотрения происходит посредством фотонов в видимом и ультрафиолетовом диапазоне, поэтому в дальнейшем мы будем говорить о фотолюминесценции. Для оценки излучательного времени в дипольном приближении используется коэффициент спонтанного испускания [40]:

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

где $\hbar = 1$ а.е., $c = 137,036$ а.е., ε_{if} — энергии переходов и $|M_{if}|^2$ — квадрат модуля дипольного момента перехода между исходным и конечным состоянием:

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

при рассмотрении набора начальных и конечных состояний необходимо просуммировать соответствующие вероятности:

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

Видно, что излучательное время зависит от ширины запрещённой зоны и степени локализации исходного и конечного состояний.

Скорость безызлучательной рекомбинации с участием фононов определяется коэффициентами неадиабатической связи между основным и

возбужденным состояниями. Одним из возможных способов оценки скорости является моделирование неадиабатической молекулярной динамики (NAMD). Характеристическое время безызлучательной рекомбинации — τ_{nr} — это время, необходимое для того, чтобы заселенность возбужденного состояния уменьшилась в e раз вследствие релаксации в основное состояние [41,42].

Интерпретируя результаты в экспериментах по затуханию фотолюминесценции, нужно рассматривать различные независимые каналы, в т.ч. связанные с излучением или с безызлучательными механизмами [36-41]:

$$\tau = \left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \right)^{-1} = \frac{\tau_r \cdot \tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}}$$

Отношение между соответствующими временами жизни напрямую влияет на квантовый выход или иначе на квантовую эффективность фотолюминесценции:

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

Стоит отметить, что при различии времен на два порядка и более, эффективное время будет слабо отличаться от наименьшего из двух (в районе 1%), и, если наблюдается быстрая безызлучательная рекомбинация, то η будет также составлять единицы процентов. Ниже мы увидим подобную ситуацию.

Также сделаем несколько замечаний по поводу рекомбинации через промежуточные уровни. Рекомбинация с участием дефектов-ловушек является стандартным каналом в рамках модели Шокли-Рида-Хола для полупроводниковых материалов. Однако, в случае МОК, как и для других представителей класса органо-неорганических материалов, есть основания полагать, что рекомбинация на дефектах может быть затруднена и, поэтому, прямая межзонная рекомбинация также может играть первостепенную роль. Во-первых, состояния дефекта могут быть слабо заселены вследствие правил отбора для переходов, а безызлучательный канал для них может быть маловероятен из-за

слабой неадиабатической связи между дефектными состояниями и граничными орбиталями. В случае неглубоких уровней дефектов, расположенных около дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, носители заряда могут уйти обратно на недефектные граничные орбитали и затем рекомбинировать через зону напрямую [41,43].

Отдельно отметим, что в важных для промышленности неорганических полупроводниковых материалах, таких как Si, Ge, GaAs и др. под точечными дефектами понимается в числе прочего отсутствие в узловой позиции или междоузельное внедрение основных атомов или атомов примеси, создающих дисбаланс между избыточной электронной и дырочной концентрациями. Такого рода дефекты могут активно участвовать в рекомбинации, а для некоторых приложений важно использовать именно полупроводник высокой "чистоты", с небольшой концентрацией примесей. В МОК под дефектами авторы статей обычно понимают отсутствие одного или нескольких лигандов, координирующих узел, или целого узла (при этом линкеры остаются с нескоординированными карбоксильными группами на свободных концах). Это достаточно обширная тема, которая требовала бы отдельного исследования и обсуждения [44].

С другой стороны, если модификация функциональных групп лигандов в эксперименте может сводиться к предварительному подбору прекурсоров — органических молекул с уже внедрёнными функциональными группами и добиваться тем самым определённой "чистоты", то размещение металлов в узлах каркасов может носить стохастический характер, и поэтому при теоретическом исследовании проявлять картину характерную для дефектов. Мы не будем в дальнейшем придерживаться подобной терминологии, поскольку модификация даже при наличии некоторой хаотизации носят направленный характер.

Экспериментально процессы рекомбинации изучают самыми разными методами [45,46]. Время-разрешённая фотолюминесцентная спектроскопия (time-resolved photoluminescence measurements, TRPL) позволяет исследовать те

возбужденные состояния, которые имеют канал излучательного распада [46]. Естественным необходимым требованием является способность исследуемого образца к люминесценции. Эффективное время жизни извлекается за счёт аппроксимации затухания сигнала люминесценции. Последовательным сдвигом относительного диапазона времени между возбуждениями можно измерить спектрально разрешенное затухание фотолюминесценции, получая тем самым информацию о возбужденном состоянии. Время-разрешённая фотолюминесценция нашла применение для широкого спектра материалов, поскольку позволяет осуществлять неразрушающий контроль на критических этапах изготовления, в частности, для солнечных элементов.

Для анализа кривой распада люминесцирующего состояния может использоваться моноэкспоненциальная зависимость. Кроме того, анализ кривых распада люминесценции при различных длинах волн позволяет получать более детальную информацию о каналах распада и обрабатывается, в том числе биекспоненциальной и более сложными зависимостями за счёт подгонки параметров под соответствующую кривую:

$$I = \sum_i f_i \cdot e^{-t/\tau_i}$$

где I - интенсивность люминесценции, f_i - параметр, характеризующий вклады отдельных экспоненциальных компонент, τ_i - характеристическое время для i -ого канала. С одной стороны, это может помочь при исследовании кинетики распада из нескольких возбужденных состояний, в этом случае параметры τ_i также будут иметь соответствующий смысл. С другой стороны, авторы экспериментальных работ довольно часто используют биекспоненциальные зависимость для более точной аппроксимации экспериментальных данных, придавая смысл также и усреднённому времени ($\tau = f_1 \cdot \tau_1 + f_2 \cdot \tau_2$).

Спектроскопия нестационарного поглощения, нестационарная зондовая спектроскопия (transient absorption spectroscopy, TAS) — это одна из

разновидностей спектроскопии поглощения с временным разрешением [45,47]. Для возбуждения исследуемого образца используется два лазерных импульса: первый импульс (импульс накачки) переводит молекулы в возбужденные состояния, второй импульс (зондирования) нужен для исследования изменений после определенной временной задержки по отношению к импульсу накачки. С помощью такой технологии можно регистрировать спектральные особенности и временную динамику возбужденных состояний. При этом измеряемым параметром является интенсивность поглощения в зависимости от интервала времени между двумя импульсами и длиной волны возбуждения. Преимуществом данного метода является то, что с его помощью можно исследовать также и темновые возбуждённые состояния, в отличие от обычной фотолюминесцентной спектроскопии. В экспериментальных работах данный метод также упоминается под названием флэш-фотолиз.

Исследование безызлучательного механизма рекомбинации является более сложной задачей, поскольку напрямую в эксперименте он не наблюдается. Рассматривая излучательную рекомбинацию в эксперименте, мы можем судить о её механизме по характеристикам испускаемого света, на которых он, несомненно, оставляет свой след. В случае же безызлучательной рекомбинации о её механизме можно судить опосредовано: по уменьшению квантовой эффективности и уменьшению времени жизни по сравнению с ожидаемым исходя из верхней оценки — излучательного времени, а также по уменьшению люминесценции при концентрационном и других видах тушения [38].

1.2.2. Неадиабатическая молекулярная динамика и приближение Кона-Шэма

Теоретическое рассмотрение метода стоит начать с нестационарного уравнения Шрёдингера [42]:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, R, t)}{\partial t} = H(r, R, t) \Psi(r, R, t)$$

где $r = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\}$ — набор декартовых координат n электронов и $R = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\}$ — набор декартовых координат N ядер.

В отличие от адиабатического приближения, для решения этого уравнения в общем виде используется разложение полной волновой функции по нескольким электронным состояниям:

$$\Psi(r, R, t) = \sum_i \chi_i(R, t) \Phi_i(r, t | R)$$

После проектирования на соответствующее электронное состояние мы получаем неадиабатическое уравнение для определения колебательных волновых функций, правая часть которого схожа с правой частью стационарного уравнения Борна-Хуанга:

$$i\hbar \frac{\partial \chi_i(R, t)}{\partial t} = \sum_j \left(T_{\text{ядер}} + \tilde{E}_j(R, t) \delta_{ij} - \hbar^2 \frac{\vec{d}_{ij}^{(1)}}{M} \vec{\nabla} - \hbar^2 \frac{d_{ij}^{(2)}}{2M} \right) \chi_j(R, t)$$

Согласно используемым обозначениям:

$$\vec{d}_{ij}^{(1)} = \langle \Phi_i(r, R) | \vec{\nabla} | \Phi_j(r, R) \rangle = \frac{\langle \Phi_i(r, R) | \vec{\nabla} H_{\text{эл}} | \Phi_j(r, R) \rangle}{\tilde{E}_j(R) - \tilde{E}_i(R)};$$

$$d_{ij}^{(2)} = \langle \Phi_i(r, R) | \nabla^2 | \Phi_j(r, R) \rangle;$$

$\tilde{E}_i(R, t)$ — адиабатическая поверхность потенциальной энергии (ППЭ), получаемая при решении электронного уравнения:

$$H_{\text{эл}}(r, R, t)\Phi_i(r, t|R) = \tilde{E}_i(R, t)\Phi_i(r, t|R)$$

Диагональный матричный элемент $d_{ii}^{(2)}$, являющийся скалярной величиной, зачастую "включают" в ППЭ, а недиагональным элементом в силу его большего порядка малости относительно слагаемого $\hbar^2 \vec{d}_{ij}^{(1)}/M$ часто пренебрегают [42,48].

Решение полученного выше уравнения возможно различными способами в рамках целого спектра приближений [49]. В частности, если динамика электронной подсистемы и ядерной подсистемы описывается квантовыми уравнениями с помощью волновых функций, то такой подход является полностью квантовым и реализуется, например, в динамике волновых пакетов или мультikonфигурационном зависящем от времени методе Хартри (multiconfiguration time-dependent Hartree, MCTDH). Однако для систем с большим числом степеней свободы использование данного типа подходов не представляется возможным. Другим вариантом развития событий может быть использование полуклассических методов для нестационарного уравнения. В этом случае электронная динамика описывается с помощью квантовой химии, а ядра представляют систему, описываемую классически, как точечные частицы с определёнными координатами. За счёт этого описание ядер может быть сведено к расчёту молекулярно-динамической траектории в основном и возбужденном состоянии, а квантовые операторы в кинетической энергии ядер и неадиабатической поправке заменены на классический импульс. Если разложить волновую функцию системы как линейную комбинацию решений стационарного электронного уравнения, зависящих координат ядер, т.е. от точки ядерной траектории:

$$\Psi(r, R, t) = \sum_i c_i(t)\Phi_i(r|R)$$

то мы получим уравнение на амплитуды $c_i(t)$ в следующем виде:

$$i\hbar \frac{\partial c_i(t)}{\partial t} = \sum_j (H_{ii}\delta_{ij} - i\hbar d_{ij}) c_j(t)$$

где матричные элементы неадиабатического взаимодействия выражаются следующим образом:

$$H_{ij}^{NAC} = -i\hbar d_{ij} = \langle \Phi_i(r, R) | \partial \Phi_j(r, R) / \partial t \rangle = \vec{d}_{ij}^{(1)} \frac{\vec{P}_{ядер}}{M}$$

Другим важным приближением, позволяющим сделать неадиабатическую динамику более доступной в вычислительном плане, является идея использовать формализм одноэлектронного приближения, а именно взять детерминант Слэтера, составленный из зависящих от времени орбиталей Кона-Шэма, для представления функции электронной плотности [42,49]. При этом в реальных процессах возбуждения и релаксации электронов может участвовать относительно небольшое число орбиталей. Например, в оптическом диапазоне электрон-дырочная рекомбинация обычно происходит с участием орбиталей вблизи вершины валентной зоны и вблизи дна зоны проводимости, а при более высоко энергетических процессах могут стать важны глубокие состояния в зонах. Это открывает возможности использования ограниченного множества орбиталей при конструировании различных конфигураций возбужденного состояния, переходя к концепции активного пространства. Приведём основные формулы для расчёта матричных элементов гамильтониана с помощью орбиталей Кона-Шэма и проиллюстрируем на примере влияние активного пространства (рисунок 2).

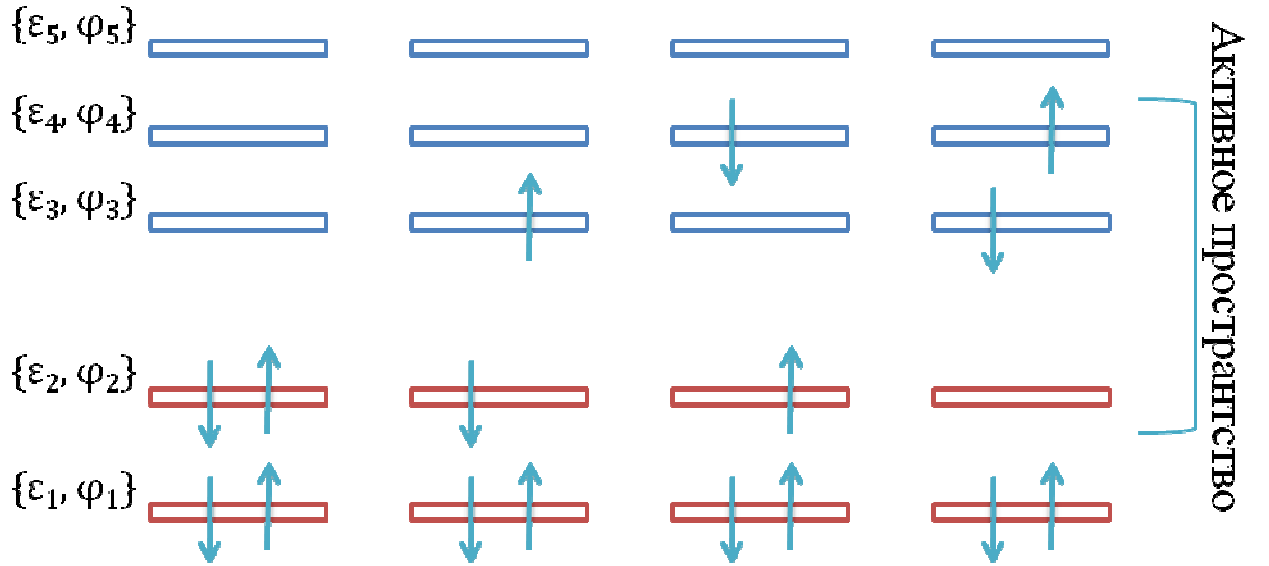


Рисунок 2. Пример выбора активного пространства для 4-ёх электронной системы с 5-ю орбиталями Кона-Шэма. Построено по мотивам работы [42].

Диагональные матричные элементы гамильтониана в представлении Кона-Шэма, выглядят следующим образом:

$$H_{ii} = \sum_{k \in \Gamma_i} \varepsilon_k - \sum_{k \in \Gamma_0} \varepsilon_k$$

где ε_k — энергия k -ой орбитали, Γ_i — множество индексов орбиталей, занятых в электронном состоянии под номером i , Γ_0 — множество индексов орбиталей, занятых в основном состоянии. А недиагональные элементы вычисляются более сложным образом и соответствуют неадиабатическому взаимодействию между орбиталями Кона-Шэма, зависящих от координат одного электрона:

$$H_{ij} = -i\hbar \langle \Phi_i | \frac{\partial}{\partial t} | \Phi_j \rangle = \sum_{k=1}^N h_{ikjk} \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \delta_{iljl}$$

где $h_{ikjk} = -i\hbar \langle \varphi_{i_k} | \partial \varphi_{j_k} / \partial t \rangle = -i\hbar d_{ikjk}$

Отсюда видно, что ненулевым будет матричный элемент только для пары конфигураций, отличающихся не более чем одной орбиталью. Возьмём в качестве

примера 4-х электронную систему, для электронов которой доступно 5 орбиталей Кона-Шэма [42]. На рисунке 2 приведены различные конфигурации для активного пространства, состоящего из верхней занятой орбитали (№2) и двух нижних вакантных орбиталях (№ 3,4), всего четыре возможные конфигурации, включая основное состояние, без учёта направления спина. Если использовать формулы, приведённые выше, для расчёта матричных элементов, то для примера на рисунке 2 мы получим следующий гамильтониан:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -i\hbar \left\langle \varphi_2 \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_3 \right\rangle & -i\hbar \left\langle \varphi_2 \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_4 \right\rangle & 0 \\ -i\hbar \left\langle \varphi_3 \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_2 \right\rangle & \varepsilon_3 - \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ -i\hbar \left\langle \varphi_4 \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_2 \right\rangle & 0 & \varepsilon_4 - \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_4 + \varepsilon_3 - 2\varepsilon_2 \end{pmatrix}$$

С точки зрения практической реализации данных подходов, в общем случае динамику возбужденного состояния можно изучать, используя программы: PYXAID, Newton-X, Q-Chem, MOLPRO, MNDO, CPMD, Octopus и другие. [42]

1.2.3. Проблема учёта декогеренции в NAMD: сравнение FSSH и DISH

NAMD расчёты, построенные на вычислении молекулярно-динамических траекторий, требуют задания критерия, согласно которому при движении вдоль траектории одного состояния будет происходить переход на другое состояние. Например, одно из простейших приближений даёт формула Ландау-Зинера. Талли предложил алгоритм, называемый динамика с наименьшим числом прыжков между состояниями (fewest-switches surface hopping, FSSH). В алгоритме, предложенном Талли, вероятность перехода из i в f состояние оценивается следующим образом [49,50]:

$$P_{ij}(t, t + \Delta t) = - \frac{2 \int_t^{t+\Delta t} \left(\text{Re} \left(c_i^*(t) c_f(t) \vec{d}_{ij}^{(1)} \dot{R} \right) \right) dt}{c_i^*(t) c_i(t)};$$

После расчёта указанной выше вероятности генерируется набор случайных чисел, равномерно распределённых на единичном отрезке - $[0;1]$. Рассчитанная вероятность сравнивается со случайными числами в соответствии с алгоритмом Метрополиса. Далее, если прыжок происходит, то в стандартной реализации скорости пересчитываются для сохранения энергии. В реализации PYXAID такого масштабирования скоростей не требуется. Вместо этого оно заменяется пересчётом вероятностей переходов с помощью множителей Больцмана. Такое масштабирование делает переходы вверх по энергии менее вероятными, но не влияет на конечную скорость потери энергии возбужденным состоянием, а также обеспечивает выполнение детального баланса при проведении неадиабатической динамики [42].

Одним из способов уменьшить вычислительные затраты в FSSH динамике является приближение классического пути (Classical Path Approximation, CPA) [42,51]. CPA предполагает, что классическая траектория ядер слабо зависит от электронной динамики, в то время как динамика электронов по-прежнему определяется координатами ядер. CPA работает достаточно хорошо в том случае, если поверхности потенциальной энергии, соответствующие различным электронным состояниям, отличаются незначительно, например, по сравнению с амплитудой тепловых колебаний ядер. Используемое в рамках FSSH динамике, CPA значительно снижает вычислительные затраты, поскольку без него для статистически значимых расчетов FSSH требуется большое количество траекторий, включающих различные реализации стохастического процесса прыжков между ППЭ, а также расчёта волновых функций электронов во всех этих точках, и поэтому данный тип динамики достаточно дорогой для больших систем. Поясним, что в случае CPA траектория вычисляется только один раз, и большое количество стохастических реализаций скачков между ППЭ получают вдоль этой одной траектории, значительно увеличивая скорость вычислений и делая возможным применение неадиабатической динамики в системах большого размера или с более длительными временными масштабами процессов.

Если мы обратимся к практическим примерам использования квантовой неадиабатической динамики, то увидим так называемый эффект потери когерентности в электронной подсистеме или иными словами явление декогеренции [52,53]. В частности, декогеренция приводит к тому, что суперпозиция нескольких электронных состояний становится статистической смесью с определёнными весами. Декогеренция вызывает коллапс электронной волновой функции до адиабатических состояний, она приводит к тому, что недиагональные элементы матрицы электронной плотности уменьшаются до нуля. Другими примерами сильного влияния декогеренции на квантовые переходы являются квантовый эффект Зенона [48]. При этом описание ядерных степеней свободы в рамках FSSH не позволяет учесть влияние декогеренции.

Влияние декогеренции нужно учитывать в молекулярно-динамическом моделировании при условии, что время декогеренции меньше, чем время когерентного электронного перехода. Например, при быстрой релаксации в квазинепрерывном спектре возбужденных электронных состояний у наноразмерных систем декогеренцией можно пренебречь. Процессы релаксации такого типа можно успешно моделировать с помощью квантово-классической схемы FSSH. И наоборот, эффекты декогеренции очень важны при описании медленной электрон-дырочной рекомбинации через запрещенную зону в протяженных твердотельных системах. Использование в этом случае подхода FSSH завышает скорость рекомбинации на несколько порядков, и, соответственно, занижает время рекомбинации, делая этот процесс слишком быстрым [52].

Ради справедливости стоит заметить, что научные исследования в этой области двигались, в том числе в русле создания *ad hoc* подходов, т. е. апостериорных способов учёта декогеренции в тандеме с FSSH. Однако прямой учёт эффекта декогеренции в процессе эволюции, в NAMD является более привлекательным. Одним из таких подходов является динамика прыжков между состояниями индуцированная декогеренцией (*decoherence-induced surface hopping, DISH*), разработанный Преждо и соавторами [52]. Локализация на одной из

поверхностей зависит от количества времени, в течение которого каждое адиабатическое базисное состояние остается частью когерентной суперпозиции, или интервалом когерентности для каждого состояния. Алгоритм DISH определяет интервалы когерентности с помощью времени декогеренции τ_α :

$$\frac{1}{\tau_\alpha}(t) = \sum_{i \neq \alpha}^N |c_i(t)|^2 r_{i\alpha}$$

где скорость декогеренции $r_{i\alpha}$ между парами состояний i и α определяется по методике [42,48,52]. Классические ядра эволюционируют вдоль одной поверхности потенциальной энергии и могут перескочить между поверхностями только при наступлении декогеренции. Таким образом, декогеренция обеспечивает физическое обоснование скачкообразного перехода с поверхности на поверхность.

1.2.4. Анализ механизмов безызлучательной рекомбинации

Помимо уже описанного выше вклада фононов в процессы электронной релаксации, фононы способствуют дефазировке электронных состояний, т.е. смещению фазы одной волновой функции относительно другой. В результате происходит потеря фазового соотношения в квантовой суперпозиции между парой электронных состояний. По сравнению с прямым вкладом в релаксацию, процесс дефазировки является более тонким эффектом. Для процесса дефазировки так же можно ввести такой параметр как характеристическое время. Время дефазировки связано с флуктуациями и неопределённостями, возникающими из-за связи между электронами и фононами в системе [53].

Вначале опишем общую процедуру получения автокорреляционной функции для флуктуации разности энергий двух уровней [42]. Используя значения энергий вдоль молекулярно-динамической траектории, построим функцию разности энергий уровней i и j в зависимости от времени:

$$\Delta E_{ij}(t) = E_i(t) - E_j(t)$$

Затем получим функцию флуктуации энергии относительно среднего значения:

$$\delta E_{ij}(t) = \Delta E_{ij}(t) - \langle \Delta E_{ij}(t) \rangle,$$

где $\langle \Delta E_{ij} \rangle$ — это усредненное значение функции $\Delta E_{ij}(t)$ по ансамблю.

И тогда, по стандартному определению ненормированной автокорреляционной функции, можно записать следующее выражение:

$$\tilde{C}_{ij}(t) = \langle \delta E_{ij}(t) \delta E_{ij}(t_0) \rangle$$

Отметим, что функция реально зависит от разности между временами, т.е. от $t - t_0$. Поскольку мы будем исследовать автокорреляционную функцию для флуктуации энергии перехода или энергетической щели между краем зоны проводимости и валентной зоны, индексы уровней i и j в дальнейшем можно опустить:

$$\tilde{C}(t) = \langle \delta E(t) \delta E(t_0) \rangle$$

Кроме того, для численного анализа нам потребуется нормированная функция, где в качестве нормировки используется значение дисперсии:

$$\tilde{C}(t_0) = \langle \delta E^2(t_0) \rangle$$

Для нормированной автокорреляционной функции в конечном итоге получаем лаконичное выражение [42]:

$$C(t) = \frac{\langle \delta E(t) \delta E(t_0) \rangle}{\langle \delta E^2(t_0) \rangle}$$

Для обозначения квадрата модуля преобразования Фурье нормированной функции автокорреляции энергии перехода в литературе используются названия фононный спектр "влияния" (phonon influence spectrum) или фононная спектральная плотность (phonon spectral density):

$$I(\omega) = \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} C(t) dt \right|^2$$

Функция фононной спектральной плотности определяет, фононные моды какой частоты наиболее эффективно связаны с электронной подсистемой. Амплитуда пиков спектральной плотности соответствует силе электрон-фононной связи на этой частоте. В частности, эта методика применялась для анализа неадиабатической динамики в системе, моделирующей кристаллический пентацен [42].

Глава 2 Расчётная часть

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работах[54,55]¹.

В данной работе рассматривались два основных семейства МОК, имеющих различный химический состав и пространственную топологию, — MIL-125 и UiO-66. Узловые части МОК из семейства MIL-125 состоят из кластеров оксида титана (рисунок 3), исходным блоком для лиганда выступает терефталевая кислота (ТФК) — $C_6H_4(CO_2H)_2$. В итоге, объединение элементарных звеньев MIL-125 со структурой $Ti_8O_8(OH)_4-(CO_2-C_6H_4-CO_2)_6$ приводит к образованию октаэдрических пор с эффективными диаметрами 12,6 и 6,1 Å. MIL-125 имеет тетрагональную сингонию, объёмно-центрированную элементарную ячейку и относится к пространственной группе $I4/tmm$ (кристаллохимическая группа № 139).

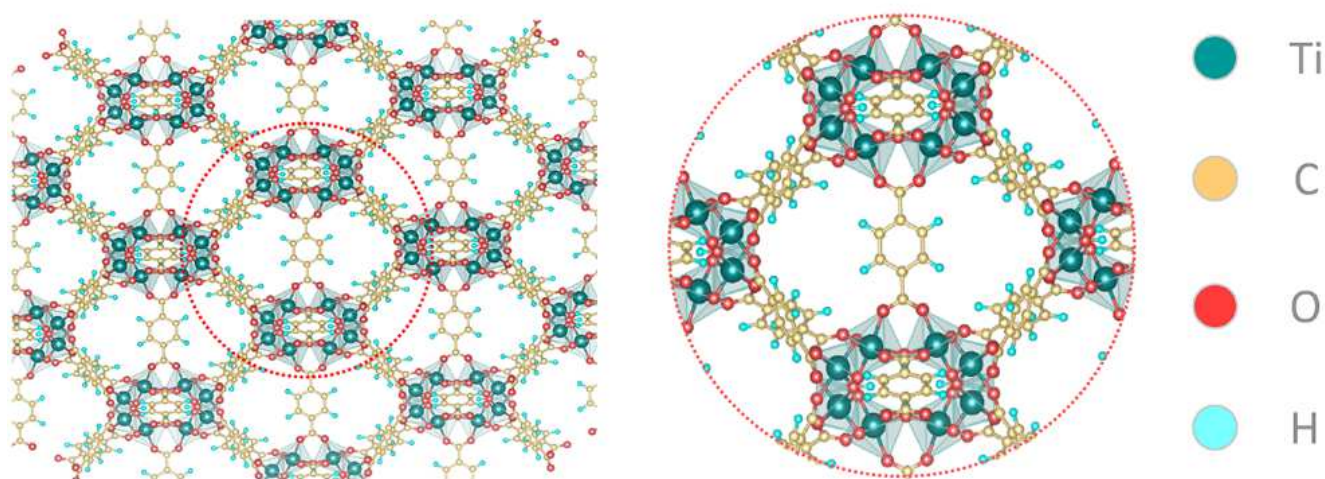


Рисунок 3. Геометрическая структура MIL-125 и строительные блоки МОК в увеличенном виде.

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: **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; **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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад М. А. Сызганцевой составил 70% и 90%, соответственно. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

В UiO-66 металлический кластер представлен частично гидрированными октаэдрическими кластерами оксида циркония в степени окисления $4+$ $Zr_6O_4(OH)_4$, связанными между собой ионами ТФК (рисунок 4). Результирующая структура UiO-66 имеет пористую структуру с размером пор в $6,0 \text{ \AA}$ и кубическую симметрию в пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (кристаллохимическая группа № 225), ячейка содержит 4 Zr-оксокластера и 24 ТФК лиганда.

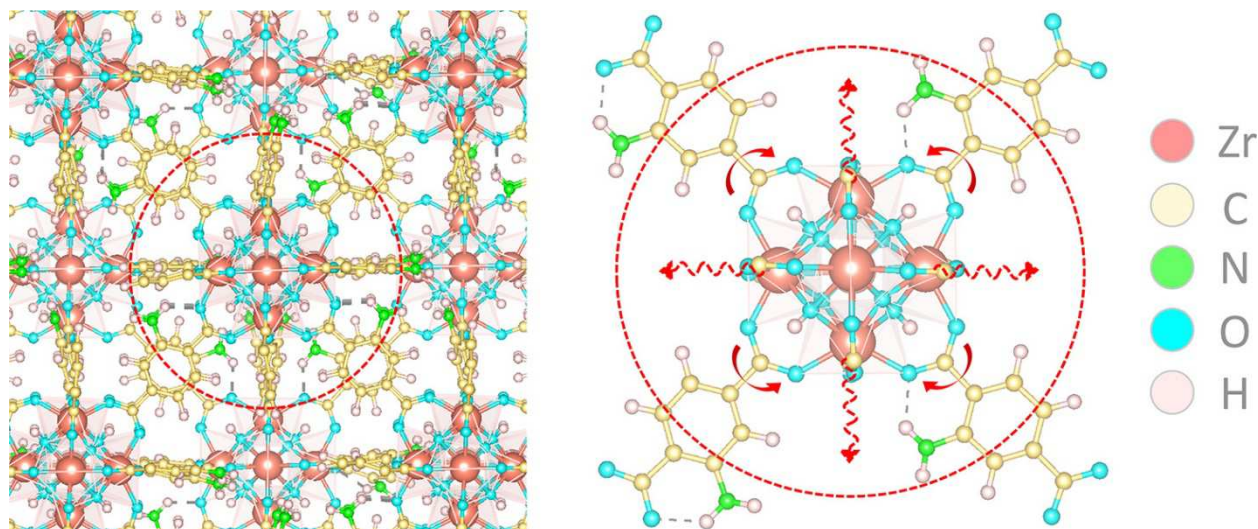


Рисунок 4. Структура UiO-66-NH₂ и детальное строение строительного блока МОК – оксидного узла, содержащего атомы циркония.

При изучении допирования MIL-125-NH₂ и UiO-66-NH₂ металлами атомные позиции в соответствующих структурах были отрелаксированы, в то время как параметры кристаллических ячеек оставались фиксированными на оптимизированных с помощью функционала PBE значениях. При изучении цериево-замещенного UiO-66 параметр кубической кристаллической ячейки симметрии $Fm\bar{3}m$ ($a=21,765 \text{ \AA}$) и атомные позиции были полностью отрелаксированы с использованием функционала PBE. Кристаллические параметры исходного MIL-125 и замещенных MIL-125-X, оптимизированные с помощью функционала плотности PBE0 и использованные при изучении эффекта замещения лиганда представлены в таблице 10 (в приложении), находятся в отличном согласии с экспериментом.

Основная часть расчётов электронной структуры и времени рекомбинации проводилась с использованием пакета CP2K [56,57], а также с пакетом Quantum Espresso (QE) [58,59] на начальном этапе отработки методологии вычислений с NAMD. Электронная структура была рассчитана с использованием GGA-функционала PBE [32], гибридного функционала PBE0 [33], а также функционала с пространственным разделением заряда HSE06 [34]. В программе CP2K для описания волновых функций использовались двухэкспоненциальные базисные наборы DZVP-MOLOPT [60], учитывающие поляризационные функции, а также дополнительный плосковолновой базис для представления электронной плотности. Для ускорения расчетов с гибридными функционалами был использован метод вспомогательной матрицы плотности (auxiliary density matrix method, ADMM) [61]. Для описания основной электронной оболочки, а также взаимодействия между основными и валентными электронами, применялись сохраняющие норму псевдопотенциалы Гоедекера-Тетера-Хуттера (Goedecker-Teter-Hutter, GTH) [62]. Во всех случаях расчёты проводились при периодических граничных условиях. В расчетах с QE применялся плосковолновой базис и ультрамягкие псевдопотенциалы для описания основной электронной оболочки [63].

Вычисления оптических спектров и дипольных моментов перехода производились с помощью нестационарной теории функционала плотности (Time-dependent density functional theory, TDDFT) [64], имплементированной в CP2K. Для расчёта фононов, обеспечивающих наибольший вклад в процесс электронно-дырочной рекомбинации в исследуемых соединениях, рассчитывалась спектральная плотность, согласно методике [42]. Для определения характера колебательных мод, соответствующих наиболее интенсивным пикам на графике спектральной плотности, был проведен расчёт частот, форм нормальных колебаний и интенсивности в инфракрасном спектре в гармоническом приближении по стандартной методике, реализованной в CP2K и программе

Phonopy [65]. Модели МОК были построены с помощью программ VESTA [66] и ASE [67].

Расчёты молекулярно-динамической траектории проводились для основного электронного состояния в рамках адиабатической динамики Борна-Оппенгеймера (BOMD) с шагом в 1 фс при $T = 300$ К. Термализация системы проводилась в NVT ансамбле с использованием термостата цепей Нозэ-Хувера [68,69]. Неадиабатическая молекулярная динамика была выполнена в рамках FSSH и DISH с применением одноэлектронного базиса Кона-Шэма, реализованных в коде PYXAID [42,48].

Так как подобного рода моделирование для протяженных систем типа МОК крайне ресурсоемко, необходимо было разработать значительно снижающую данные затраты методологию, детали которой приводятся далее. Моделирование рекомбинации носителей заряда с помощью неадиабатической динамики прыжков по состояниям включает в себя несколько этапов:

- ❖ моделирование траектории молекулярной динамики;
- ❖ расчет и нормировку волновой функции;
- ❖ оценка коэффициентов неадиабатического взаимодействия;
- ❖ оценка вероятностей прыжков между различными состояниями

Моделирование прыжковой неадиабатической динамики Талли в протяженных твердотельных системах, таких как МОК, обычно выполняется в рамках приближения CPA [42,48,52,70], чтобы сократить вычислительные затраты. В протяженных твердотельных системах при далеких от абсолютного нуля температурах в отсутствие образования или разрыва химических связей электронная динамика часто оказывает пренебрежимо малое влияние [71-73] на ионную динамику, что оправдывает применение CPA в предположении, что движение ядер обусловлено их тепловым движением и не связано с эволюцией электронной подсистемы (neglect nuclear back reaction approximation).

Для МОК это приближение особенно актуально, так как ввиду значительной ширины запрещенной зоны, переход из основного состояния в возбужденное происходит достаточно медленно, что приводит к увеличению времени и ресурсоемкости моделирования. Несмотря на то, что этот подход частично снижает затратность моделирования прыжковой динамики Талли, для МОК, в отличие от молекул и обычных твердых тел, она по-прежнему остается довольно ресурсоемкой (таблица 3) ввиду большого числа атомов и больших размеров кристаллической ячейки.

Таблица 3. Сравнение эффективности ранее использовавшейся и разработанной расчётных схем: ЦПУ-время необходимое для получения одного НАС (исключая время на получение молекулярно-динамической траектории).

Система	ЦПУ-часов на 1 НАС		Ускорение
	QE+PYXAID	CP2K+эта работа	
MIL-125-NH ₂	15,0	10,1	1,5
UiO-66-NH ₂	342,5	38,7	8,8

Лимитирующей стадией в существовавшей до настоящего времени схеме расчёта, сдерживающей систематическое использование NAMD для больших наборов МОК, является вычисление НАС. В действительности, получение НАС для таких протяженных систем требует миллионов ЦПУ-часов, тогда как для моделирования заселенностей с помощью непосредственно самой неадиабатической динамики в пакете PYXAID требуются лишь их десятки.

Соответствующий алгоритм расчёта включает в себя вычисление и нормирование волновой функции, её ввод и вывод, а также расчет самого НАС (рисунок 5). В настоящее время практические ограничения для МОК, содержащих сотни или тысячи атомов в кристаллической ячейке, заключаются в необходимости многократного расчёта волновой функции и НАС вдоль молекулярно-динамической траектории и хранения значительного количества больших файлов волновых функций на диске, что усиливает нагрузку на ввод-

вывод (I/O). Важно отметить, что размер одного файла волновой функции может достигать десятков Гб, суммарно требуя 1 Тб для всего лишь 100 конфигураций молекулярной динамики, что само по себе составляет существенные ресурсные затраты на запись волновых функций. Кроме того, вычисление NAC из выходной волновой функции поддерживается только для нескольких твердотельных кодов и специфично для соответствующего формата волновой функции. Чтобы преодолеть этот барьер, в настоящей работе предлагается простая и экономичная схема вычисления скалярных NAC для МОК и других протяженных гибридных органо-неорганических систем. Подход основан на сеточном представлении одноэлектронных волновых функций, что делает его совместимым с любым квантово-химическим кодом, поддерживающим подобный ввод-вывод. Причем его можно использовать даже параллельно с расчетом траектории классической траектории молекулярной динамики (on-the-fly).

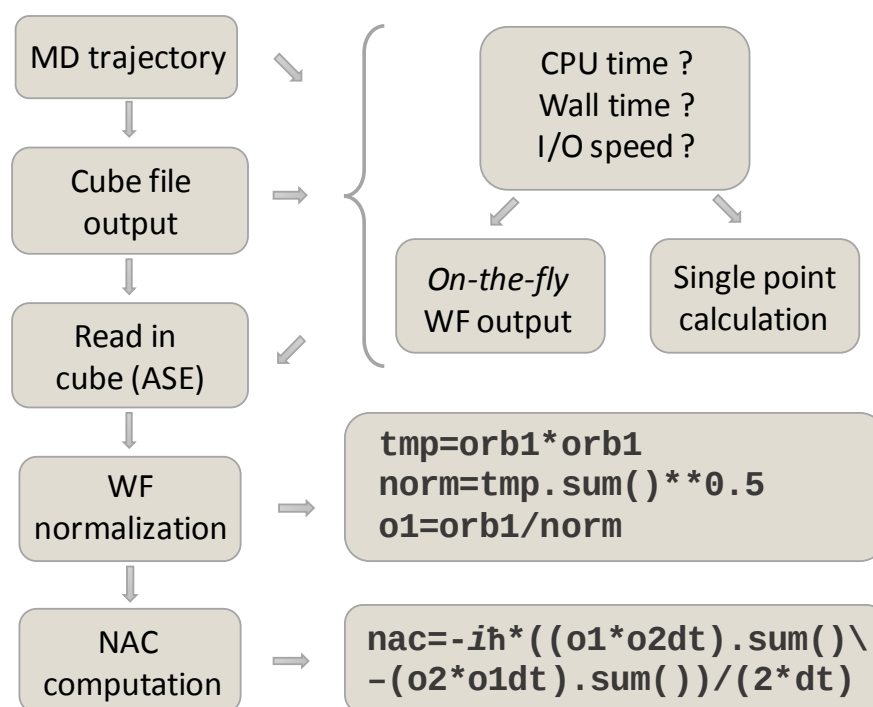


Рисунок 5. Схема расчета скалярных коэффициентов NAC.

Скалярные коэффициенты NAC обычно оцениваются численно с использованием формул конечных разностей, таких как формула, предложенная

Хамес-Шифером и Талли, и реализованная в библиотеках PYXAID и LIBRA [74,75]:

$$d_{ij} = \langle \Psi_i | \nabla_R | \Psi_f \rangle \cdot \dot{R} = \frac{\langle \Psi_i(t) | \Psi_j(t + \Delta t) \rangle - \langle \Psi_j(t) | \Psi_i(t + \Delta t) \rangle}{2\Delta t}$$

Сначала рассчитываются и выводятся одноэлектронные волновые функции. Затем их необходимо нормировать и использовать для расчета НАС [41,47]. Поскольку элементарные ячейки МОК обычно содержат большое количество атомов, файлы волновой функции могут иметь большой объем (10-100 Гб), что может потребовать значительного времени для записи их на диск, и последующего прочтения для вычисления НАС. В зависимости от параметров кластера для высокопроизводительных вычислений это может стать само по себе лимитирующей стадией. Чтобы преодолеть это ограничение, мы выводим только граничные орбитали Кона-Шэма, значимые для процесса рекомбинации. Для этого используется сеточное представление волновых функций в формате «cube». Для ввода волновой функции в целях постобработки используется функция ввода-вывода read_cube_data среды атомного моделирования ASE.

Вычисленные одноэлектронные волновые функции $\{\Psi'_i(n_x, n_y, n_z, t)\}$ сначала должны быть нормированы:

$$\Psi_i(n_x, n_y, n_z, t) = \frac{\Psi'_i(n_x, n_y, n_z, t)}{[\sum_{n_x=1}^{N_x} \sum_{n_y=1}^{N_y} \sum_{n_z=1}^{N_z} \psi'^*_i(n_x, n_y, n_z, t) \psi'_i(n_x, n_y, n_z, t)]^{1/2}}$$

Интеграл перекрывания орбиталей определяется как скалярное произведение двух нормированных волновых функций, заданных на пространственной трехмерной сетке (N_x, N_y, N_z):

$$\langle \Psi_i(t) | \Psi_j(t + \Delta t) \rangle = \sum_{n_x=1}^{N_x} \sum_{n_y=1}^{N_y} \sum_{n_z=1}^{N_z} \psi^*_i(n_x, n_y, n_z, t) \psi_j(n_x, n_y, n_z, t + \Delta t)$$

где $\psi_i(n_x, n_y, n_z, t)$ представляет значение $\Psi_i(t)$ в точке сетки (n_x, n_y, n_z) в момент времени t .

Данные выражения имплементированы в данной работе на языке Python с использованием функционала Numpy [76].

Для построения матрицы вибронного гамильтониана используется волновая функция в Γ -точке, т. к. известно, что дисперсия в рассматриваемых МОК вблизи запрещённой зоны пренебрежимо мала, и зонная структура плоская [77]. Поскольку волновая функция в Γ -точке действительная, недиагональные элементы действительной части вибронного гамильтониана и диагональные элементы его мнимой части равны нулю. При этом, матрица мнимой части гамильтониана антисимметрична, что позволяет вычислять только её верхнюю "над-диагональную" часть. В общем виде эти матрицы записываются следующим образом:

$$Re(H) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon_4 \end{pmatrix}, \quad Im(H) = \begin{pmatrix} 0 & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ -H_{12} & 0 & H_{23} & H_{24} \\ -H_{13} & -H_{23} & 0 & H_{34} \\ -H_{14} & -H_{24} & -H_{34} & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Чтобы продемонстрировать осуществимость и эффективность предложенной вычислительной схемы, далее с её помощью произведено моделирование электрон-дырочной рекомбинации в соединении MIL-125-NH₂. Расчёты волновых функций проводились в CP2K с использованием функционала PBE, параметр cutoff = 600 Ry. NAC рассчитывались по изложенной выше схеме. Молекулярно-динамическая траектория с BOMD, термализация системы проходила в течение 30 пс. Неадиабатическая динамика моделировалась в рамках DISH. Используемое активное пространство содержало как минимум все занятые и свободные орбитали в энергетическом интервале kT, т.е. 1 ВЗМО и 3 НВМО. При этом использовалось ~100 начальных условий для молекулярно-динамической траектории и ~10⁴ стохастических реализаций для каждого из них.

Результирующее макросостояние включало все соответствующие одноэлектронные переходы.

Вычисленная таким образом скорость безызлучательной рекомбинации, характеризуемая временем затухания в 13 нс (рисунок 6а), находится в отличном согласии с известными из литературы экспериментальными временами жизни от 9 нс [78,79] до 14–15 нс [80]. Для оценки устойчивости данного результата к размеру активного пространства и выбору длины молекулярно-динамической траектории, были проведены дополнительные тесты на отдельной, независимо полученной молекулярно-динамической траектории. При этом обнаружено, что все полученные результаты согласуются между собой: время жизни электрон-дырочных пар варьируется в пределах 12,7 нс – 15,2 нс (рисунок 7), что, ввиду наблюдаемого в эксперименте разброса результатов в несколько наносекунд, практически должно рассматриваться как одно и то же значение. Это наблюдение показывает устойчивость результата и нечувствительность качественных выводов к выбору параметров расчёта. Наконец, необходимо отметить, что, несмотря на фокусировку данного исследования на электрон-дырочной рекомбинации, та же методология может быть использована для моделирования динамики релаксации горячих электронов в возбужденных состояниях (рисунок 6b).

Необходимо также подчеркнуть, что для НАС, используемых в данном случае для собственных безызлучательных скоростей перехода, безусловно достигнута сходимость по отношению к плотности сетки, на которой определены соответствующие волновые функции, т.е. малое смещение плотности сетки в ту или иную сторону не влияет на результат. Действительно, увеличение плотности точек в каждом направлении даже в 2 раза по отношению к исходной сетке изменяет рассчитанные величины НАС всего на 0.001% (рисунок 6с). Можно также уменьшить плотность сетки в 2 раза в каждом направлении (т.е. в 8 раз по объему) без потери точности. Кроме того, даже для очень разреженных сеток наибольшее относительное отклонение от сошедшегося результата составляет всего несколько процентов.

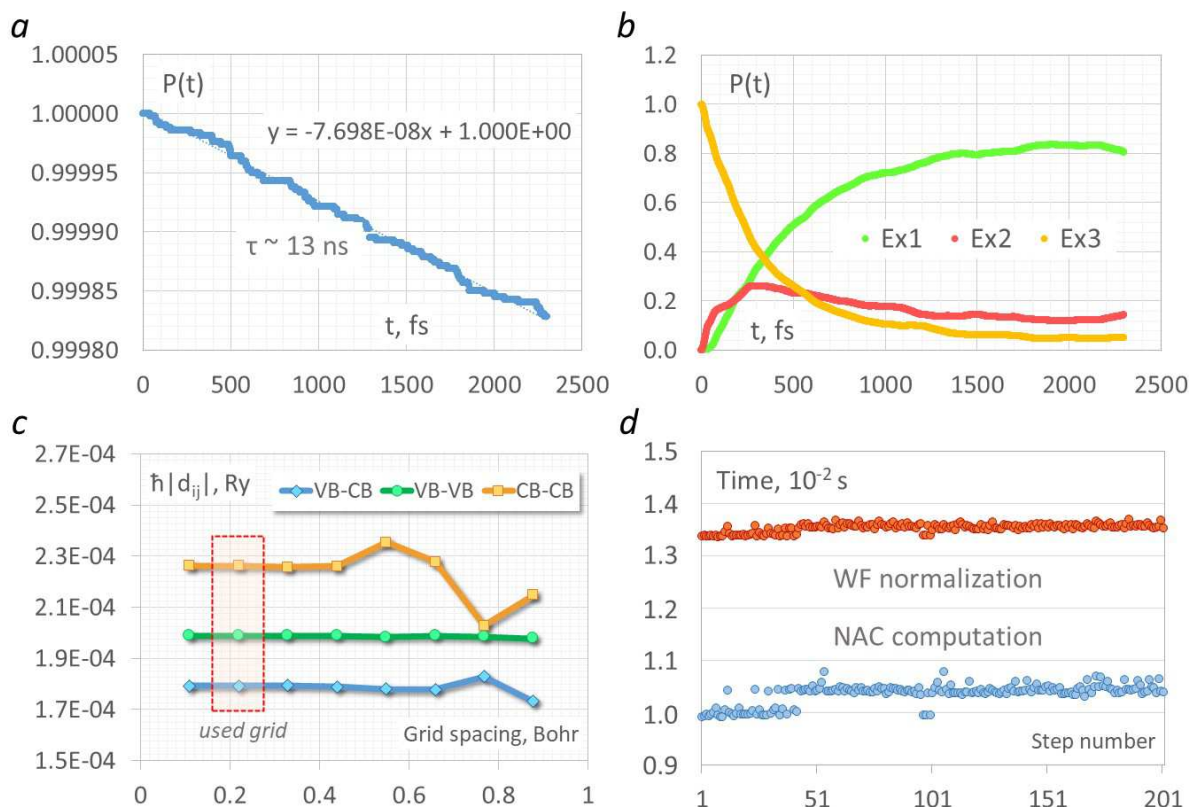


Рисунок 6. Моделирование с использованием NAC, полученных по разработанной методике: (а) кривая затухания возбужденного макросостояния (переходы 1-3); (б) эволюция заселенностей $1^{\text{ого}}$ (Ex1), $2^{\text{ого}}$ (Ex2) и $3^{\text{ого}}$ (Ex3) возбужденных состояний; (с) Сходимость абсолютных значений NAC $\hbar|d_{ij}|$ в Ry по отношению к линейной плотности сетки; (д) Репрезентативные времена для этапов вычисления NAC со стандартной плотностью сетки для набора из 200 точек.

Вычисление одного неadiaбатического коэффициента на стандартной сетке, включая нормирование 4 орбиталей Кона-Шэма, на одном ядре занимает менее 0.07 секунд: 0.01 – 0.02 на вычисление самого NAC и на каждую нормировку орбитали Кона-Шэма (рисунок 6d). Снижение плотности сетки также позволяет ускорить расчёт на несколько порядков величины без ощутимой потери точности, что составляет дополнительное преимущество данного подхода.

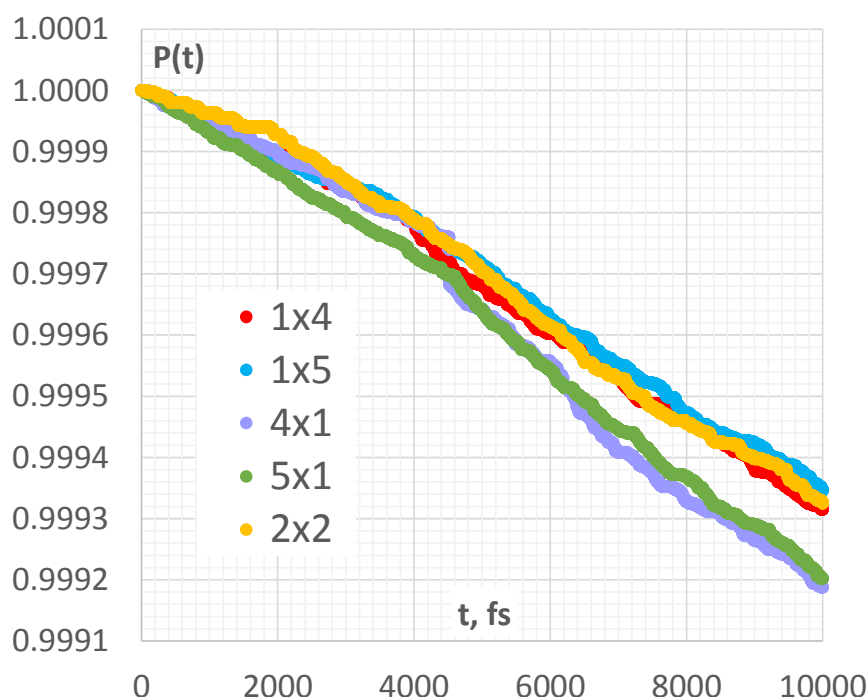


Рисунок 7. Кривые затухания заселенностей возбужденных макросостояний $P(t)$ для различных объемов активных пространств.

Вычисления NAC в этой схеме могут проводиться по полностью независимым параллельным каналам, не требуют какой-либо коммуникации и могут осуществляться на разных процессорах одновременно, существенно увеличивая степень параллелизма в данных расчётах в случаях, когда необходима более быстрая обработка выходных данных молекулярной динамики. Так как одни и те же нормированные волновые функции используются в расчетах нескольких NAC, их предварительное нормирование также позволяет сократить расходы суперкомпьютерных ресурсов.

Таким образом, вычисление вибронного гамильтониана занимает порядка нескольких секунд на одном ядре, делая эту схему одной из наиболее эффективных, основанных на внешнем вычислении NAC, которое в настоящее время используется для протяженных систем. Это делает возможным получение набора матриц для подобных систем на траектории в несколько пикосекунд менее, чем за один день. Это, в свою очередь, открывает возможности для систематического моделирования электрон-дырочной рекомбинации, и в целом

динамики носителей заряда в протяженных гибридных органо-неорганических системах, среди которых находятся и МОК.

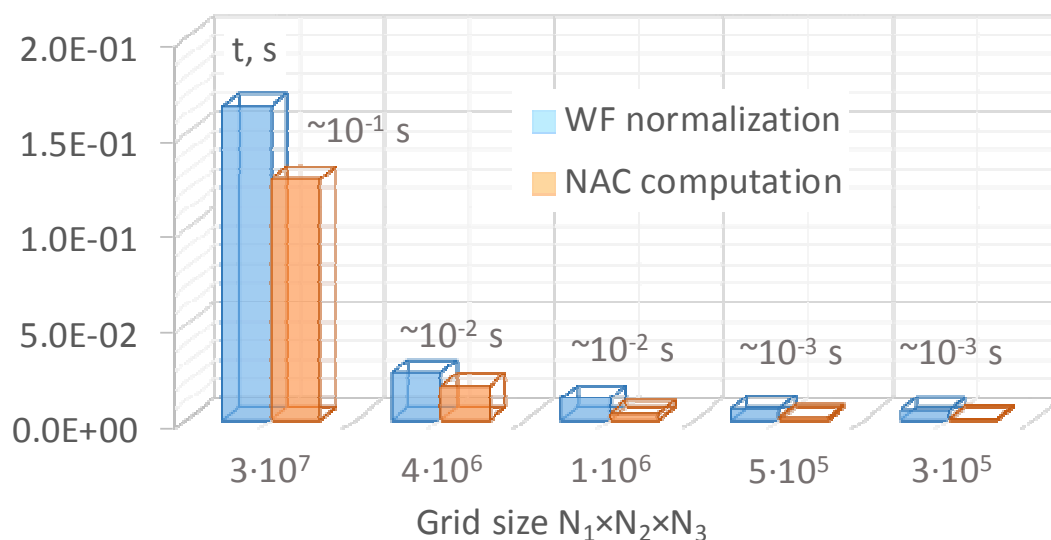


Рисунок 8. Зависимость времени (в секундах), необходимого для нормирования волновой функции и NAC, от объема сетки, выраженного как полное количество точек в данном объеме $N_1 \times N_2 \times N_3$. N_i — это количество точек в каждом из 3 направлений. Вычисления выполнены на 1 ядре.

Немаловажно, что ввод-вывод в предложенной расчётной схеме также быстрее, чем в той, что использовалась ранее. Однако, наряду с затратами на вычисление молекулярно-динамической траектории и волновых функций, он всё же остается одним из лимитирующих факторов, зависящих от аппаратных и программных характеристик высокопроизводительного вычислительного кластера. В каждом конкретном случае ввод-вывод может дополнительно оптимизироваться за счёт настройки потоков чтения/записи на диск или с диска и за счёт использования параллельных библиотек ввода-вывода.

Представление волновой функции на сетке не требует знания конкретного кода на уровне его разработчика. Такое представление делает схему совместимой с любым кодом, выводящим волновую функцию на сетке, например в формате "cube". При наличии готовых одноэлектронных функций, в этой численной схеме отсутствует дополнительная вычислительная нагрузка для любого метода,

включая гибридные функционалы, а также при учете спин-орбитального взаимодействия. Эта схема также применима для расчета NAC с использованием детерминантов Слэтера, так как последние могут быть представлены в виде вкладов орбитальных компонентов. Она также не ограничивается приложением к DISH, и может использоваться в любом методе, требующем расчёта NAC. Совместимость предложенного алгоритма с интерфейсами на основе Python, такими как ASE, упрощает его использование в связке с другими кодами.

Данный подход был использован во втором и третьем разделах четвёртой главы (4.2 и 4.3).

Глава 3 Изменение электронной структуры МОК при замещении металлов в узлах и функционализации лигандов

Как было сказано выше, ключевые характеристики электронной структуры, которые необходимы для оптимизации фотокаталитических, фотовольтаических, оптоэлектронных и сенсорных свойств, включают ширину запрещённой зоны (E_{gap}), абсолютные положения краёв валентной зоны (E_{VB}) и зоны проводимости (E_{CB}), относительные положения энергетических уровней, локализованные на различных структурных фрагментах МОК, оптические спектры, транспортные свойства, включая электрическую проводимость, степень разделения зарядов между лигандом и узлом в возбужденном состоянии, и время жизни носителей. Оптимальная ширина зоны подбирается под диапазон длин волн, в котором должно происходить поглощение или испускание света, модулируя таким образом оптические абсорбционные и эмиссионные спектры. При образовании электрон-дырочной пары нужна определённая скорость миграции к реакционному активному центру или границе раздела фаз. Для обеспечения эффективного переноса заряда на гетеропереходе (n-p переходе, границе раздела), с подложки или на подложку, абсолютные положения краев зон должны быть выстроены оптимально по энергии, чтобы сделать возможным перенос носителей заряда на субстрат, со-катализатор, электропроводящий или дырочно-проводящий материал. В частном случае окислительно-восстановительной каталитической реакции желательно чтобы активные центры были ловушками для электронов и дырок. Наконец, время жизни возбужденных носителей заряда должно быть достаточно большим, чтобы избежать рекомбинации до инжекции на межфазной границе или до переноса на субстрат.

Одной из возможных стратегий является частичная замена металлов в узлах с образованием смешанных МОК (рисунок 9): это доступный с точки зрения синтеза подход, некоторые примеры таких систем с несколькими металлами уже известны [81].

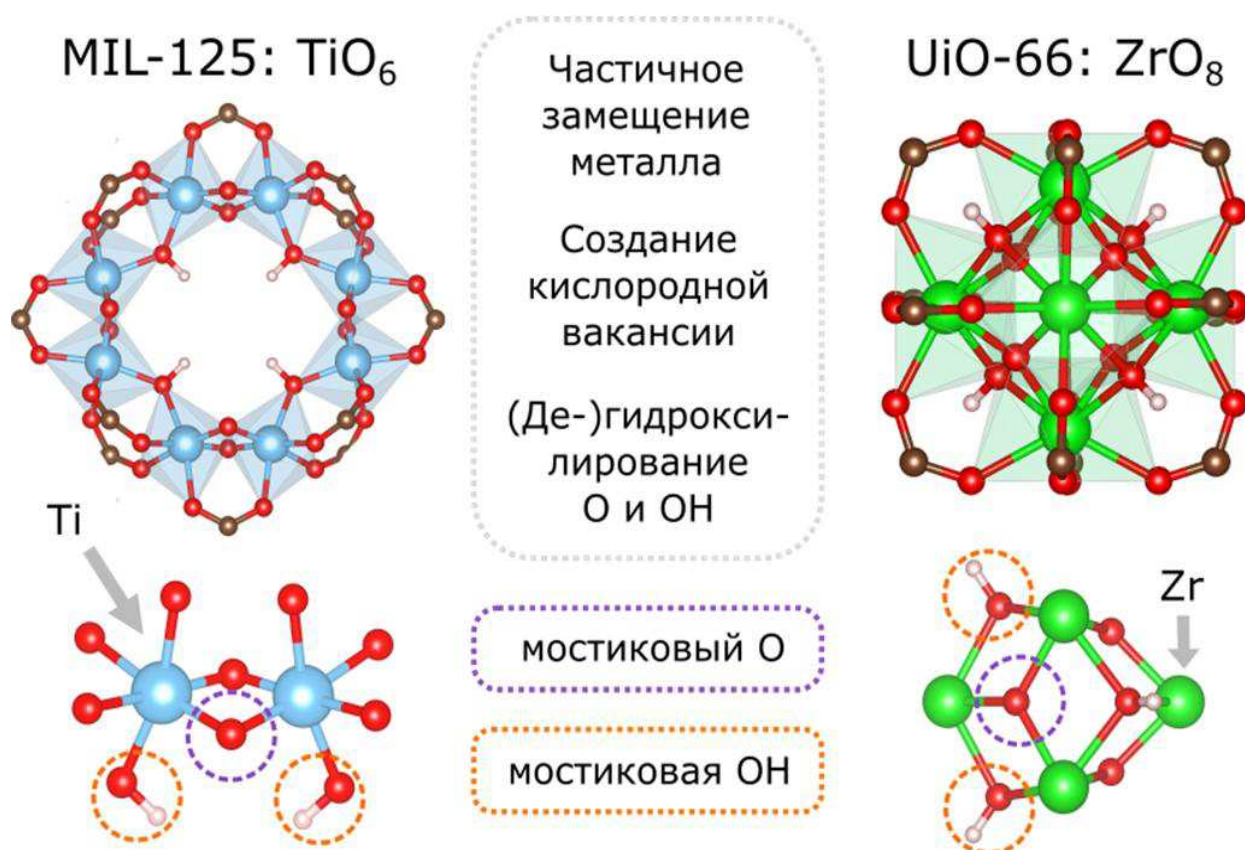


Рисунок 9. Способы модификации электронных свойств за счёт изменения химического состава полиядерного металлического узла.

Вторым обсуждаемым в этой главе методом является функционализация лигандов, а именно изменение структуры центральной части лиганда и введение функциональных групп. Эти подходы позволяют модифицировать как абсолютное и, так и относительное энергетическое положение лигандных и узловых состояний в зонной структуре МОК, а значит, могут повлиять на параметры рекомбинации носителей заряда.

3.1 Модификация электронной структуры с помощью замещения металлов в узлах МОК

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [82]².

² При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад М. А. Сызганцевой составил 45%. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

3.1.1 Анализ параметров зонной структуры оксидов металлов

Допирование металлических узлов способно приводить к относительному сдвигу соответствующих граничных уровней, связанных с оксидным узлом. Абсолютные положения граничных уровней связаны с такими понятиями как сродство к электрону и потенциал ионизации. Например, если уровни лиганда располагались в зоне проводимости ниже уровней узловой части, то выбор металлического узла с большим сродством к электрону способен привести к смещению данных уровней ниже уровня лиганда (рисунок 10).

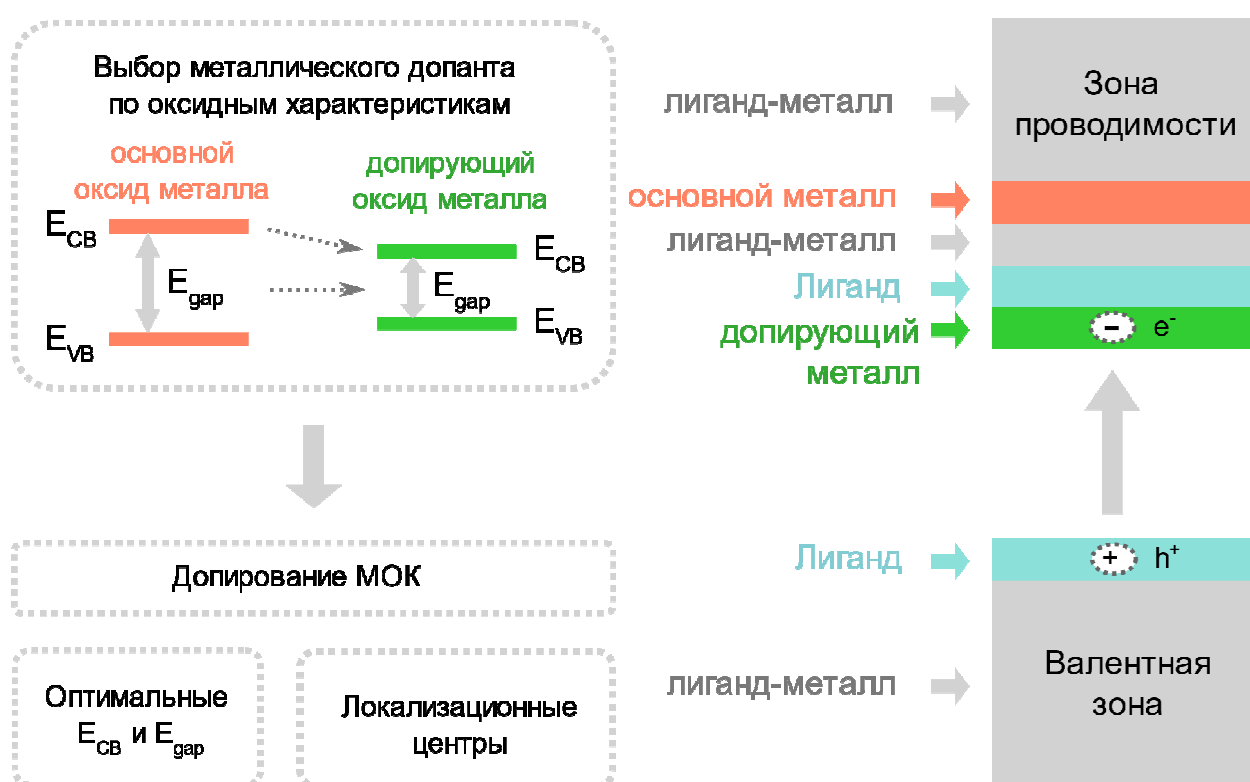


Рисунок 10. Общая схема подбора допирующего металла, основанная на характеристиках металлического оксида.

Металлические узлы в МОК с карбоксилатными лигандами можно рассматривать как включённые в общую структуру небольшие кластеры оксидов металлов. Поэтому, согласно нашей гипотезе, сравнивая способность восстанавливаться оксидов металлов, можно априори предложить подходящую легирующую добавку. В оксидах в большинстве случаев верхний край валентной

зоны представлен электронными состояниями, локализованными на кислороде, а нижний край зоны проводимости – состояниями, локализованными на металле.

Поскольку ширина зоны получается напрямую из положений ВЗМО-НВМО орбиталей, мы можем использовать в качестве ориентиров для выработки критерия относительно небольшую ширину зоны и высокое сродство к электрону [83], определяемое абсолютным положением края зоны проводимости. Используя доступные справочные данные по абсолютным положениям уровней и ширине запрещённой зоны в оксидах [84], выстроим ожидаемую схему электронной структуры для исследуемых МОК (таблица 4).

В конечном итоге, роль могут играть различия между электронной структурой МОК и оксидов металлов, обусловленных наличием лигандов и конечным размером кластеров оксидов металлов в структуре МОК. Поэтому, чтобы подтвердить работоспособность высказанных гипотез, мы провели серию квантовохимических расчётов для производных титанового MIL-125-NH₂ и циркониевого UiO-66-NH₂. Они были выбраны в качестве модельных систем, поскольку имеют схожий спектр оптического поглощения с началом в видимой области и могут быть использованы в фотокатализе и фотовольтаике. В качестве потенциальных допантов были выбраны металлы в высших степенях окисления: V, Y, W, Ta, Nb, Ti и Sn.

Легирование узлов металлов в этом случае осуществляется либо путем гомовалентного замещения металлом в формальной степени окисления 4+, либо путем гетеровалентного замещения металлами, имеющими другую степень окисления, например 3+, 5+ или 6+. Чтобы сохранить электронейтральность системы, в случае легирования металлом со степенью окисления менее 4+ мостиковые атомы О должны быть протонированы или должна быть создана кислородная вакансия. В случае высоковалентного легирования (5+, 6+) мостиковые ОН-группы в металлическом узле МОК должны быть депротонированы:

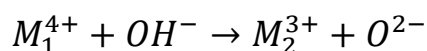
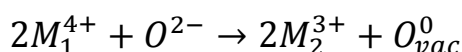
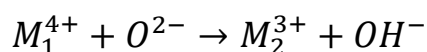


Таблица 4. Абсолютное положение края зоны проводимости и ширины запрещённой зоны для оксидов, а также сравнение предсказаний с результатами расчёта. а – [84], b – [85], c – [86], d – [87].

Оксид	E _{gap}	E _{CB}	Ожидание или предсказание	Итог
MIL-125-NH ₂				
TiO ₂	3,20 ^a	-4,21 ^a		
Sn	3,50 ^a	-4,50 ^a	E(Sn)>E _{CB-edge}	+
V	2,80 ^a	-4,70 ^a	E(V)=E _{CB-edge}	+
Nb	3,40 ^a	-4,59 ^a	E(Nb)~E _{CB-edge}	+
W	2,70 ^a	-5,24 ^a	E(W)~E _{CB-edge}	+
UiO-66-NH ₂				
ZrO ₂	5,00 ^a	-3,41 ^a		
Ta	4,00 ^a	-4,33 ^a	E(Ta)<E(Zr)	+
Y	от 5,5 до 6,0 ^{b-d}	от -1,6 до -2,3 ^{b-d}	E(Y)>E(Zr)	+
Nb	3,40 ^a	-4,59 ^a	E(Nb)=E _{CB-edge}	+
W	2,70 ^a	-5,24 ^a	E(W)<E _{CB-edge}	+

Рассмотрим данные из таблицы 4. Для группы оксидов V₂O₅, SnO₂, WO₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅ положение зоны проводимости ниже по энергии, чем для оксидов титана и циркония. Соответствующие ширины зон меньше, чем у оксида циркония ZrO₂; в сравнении с оксидом титана TiO₂ только Ta₂O₅, Nb₂O₅ и SnO₂ имеют большую запрещённую зону. Несмотря на то, что большинство перечисленных выше оксидов имеют более высокое электронное сродство по

сравнению с ZrO_2 , это не значит, что любой из них даст необходимый результат для UiO-66-NH_2 при допировании.

Те оксиды, электронное сродство которых довольно сильно отличается от электронного сродства ZrO_2 , будут создавать глубокие состояния, находящиеся далеко от исходного положения края зоны проводимости и играющие роль ловушек. Они, с одной стороны, понижают состояние НВМО орбитали ниже теоретического предела для возможной реакции восстановления, что может быть важно для каталитических реакций. С другой стороны, согласно модели Шокли-Рида-Холла, это может ускорять нежелательную в определённых случаях безызлучательную рекомбинацию, индуцированную этими вкраплениями металла и своего рода дефектами.

В соответствии с этим критерием мы исследовали замещение Ti в структуре MIL-125-NH_2 на V , Sn , W и Nb , и замещение Zr на Ta , W , Nb и Ti в UiO-66-NH_2 . Кроме того, мы добавили к рассмотрению на замещение Y , поскольку Y_2O_3 имеет близкое к ZrO_2 значение ширины зоны, но край зоны проводимости находится заметно выше. Были рассчитаны и проанализированы плотности электронных состояний, абсолютные положения краёв зон и распределение электронной плотности НВМО-орбиталей в допированных MIL-125-NH_2 и UiO-66-NH_2 . Расчёты электронной структуры выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием функционала HSE06, обеспечивающего наиболее точное описание ширины запрещенной зоны и положения зоны проводимости. Также проводилось качественное сравнение с использованием функционала PBE.

3.1.2 Замещение металла в структуре титанового МОК MIL-125-NH_2

На рисунках 11 и 12 видно, что Sn , W , V и Nb по-разному влияют на электронную структуру MIL-125-NH_2 . Введение V в MIL-125-NH_2 приводит к заметной пространственной локализации орбиталей на атомах V и существенному уменьшению вклада органической части по сравнению с Ti (рисунок 11). Общее количество электронной плотности НВМО на атомах металла в узле

увеличивается от 0,46 e^- в исходном соединении до 0,73 e^- в легированном (концентрация V — 12,5 %) и, также это приведёт к понижению края зоны проводимости до -4,5 эВ при 12,5 % легирования и до -4,8 эВ при 25 % легирования. С точки зрения абсолютного выравнивания энергетических уровней следует иметь в виду, что электростатический потенциал в центре поры не обязательно совпадает с потенциалом вакуума вдали от поверхности МОК, а также то, что наши расчёты не включают влияние температуры, поэтому абсолютные значения следует рассматривать как маркер изменения положения полос в зонной структуре.

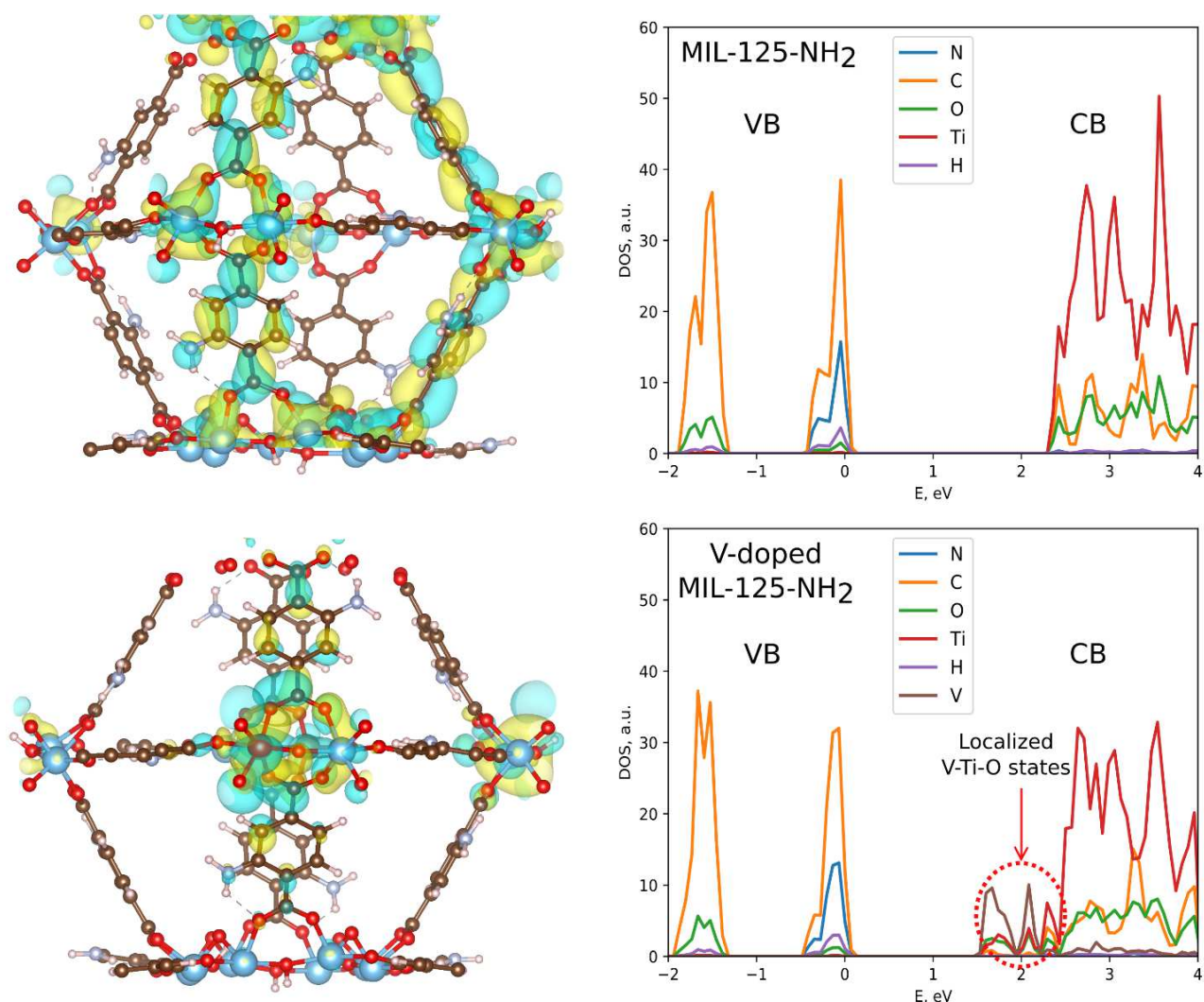


Рисунок 11. Изменение электронной плотности состояний и локализации граничных орбиталей в MIL-125-NH₂ при допировании ванадием.

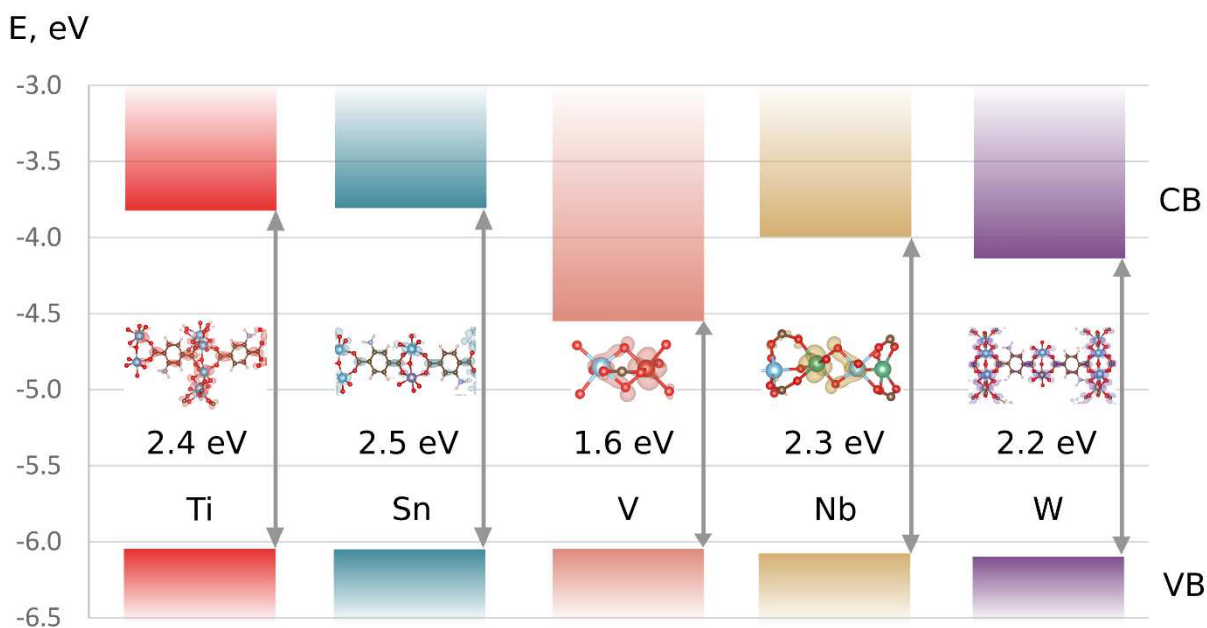


Рисунок 12. Абсолютные положения зон в допированных MIL-125-NH₂. Концентрации добавок, выраженные в доле занятых позиций у MIL-125-NH₂: Sn, Nb, W— 4/16; V— 2/16.

Необходимо отметить, что возможно также использование V в более низких степенях окисления 4+ и 3+. Положение электронных состояний, локализованных на атомах ванадия, при этом практически не изменится, однако нижний край зоны проводимости окажется заполненным электронами, обеспечивая электронные переходы с малой энергией, сдвигая, таким образом, оптический спектр поглощения в красную и ИК области, а также облегчая перенос электрона внутри МОК и во внешнюю среду ввиду высокой концентрации носителей в активных металлических центрах в зоне проводимости.

Зависимость E_{gap} от концентрации ванадия приведена на рисунке 13. Видно, что амплитуда смещения электронного уровня монотонно зависит от концентрации легирующей примеси, поэтому изменение концентрации является еще одним гарантированным рычагом для настройки зонной структуры.

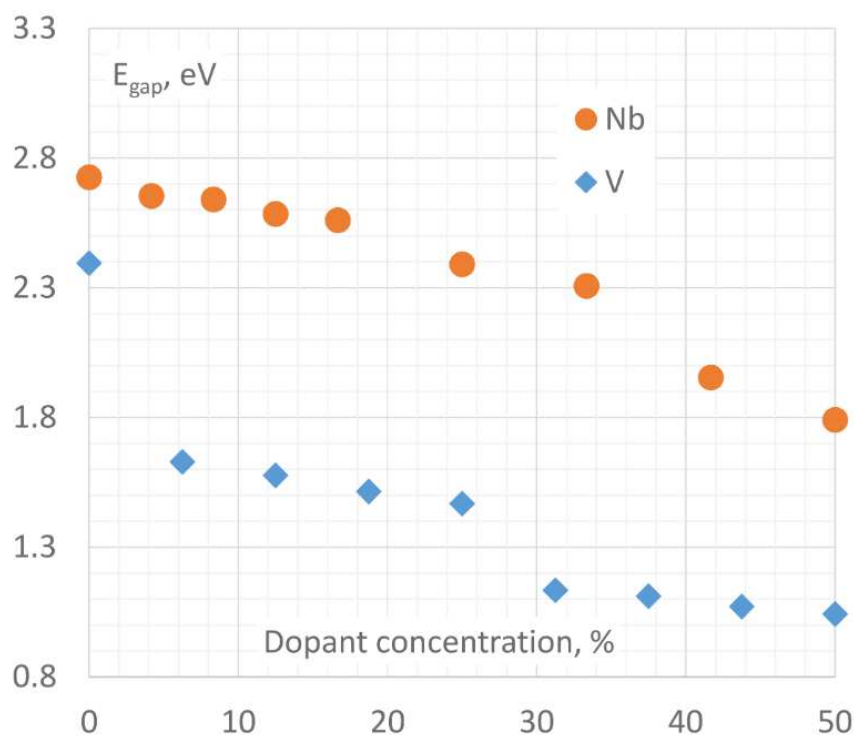


Рисунок 13. Зависимость ширины запрещённой зоны от концентрации допанта в MIL-125-NH₂, допированном ванадием, и UiO-66-NH₂, допированном ниобием.

Добавление Nb и W понижают край зоны проводимости: улучшается локализация орбитали на узле, хотя, состояния атомов С лиганда и узловых Ti все ещё вносят вклад в НВМО. Ширина запрещённой зоны Nb₂O₅ на 0,2 эВ больше, чем у TiO₂, что также согласуется с умеренным увеличением локализации. Для WO₃, ширина зоны также уменьшается за счёт понижения края зоны проводимости. При этом, несмотря на высокое сродство к электрону по сравнению с TiO₂, и уровни Ti, и уровни W вносят вклад в граничные орбитали, показывая, что сам по себе критерий абсолютного положения зоны проводимости в оксиде не гарантирует локализацию исключительно на легирующем металле. Уменьшение, предсказанное теоретически, также подтверждается экспериментально наблюдаемым уменьшением оптической ширины запрещённой зоны [88].

Замена Ti на Sn не влияет на локализацию НВМО, поскольку уровни Sn лежат выше уровней Ti. Более того, абсолютное положение края зоны проводимости несколько сдвинуто вверх по сравнению с исходной структурой,

что нельзя было бы ожидать исходя только из положения края в оксидах, а необходимо учитывать изменение ширины зоны — для SnO_2 она на 0,3 эВ больше, чем для TiO_2 . Сводные данные по положению краёв зон для MIL-125- NH_2 и локализации НВМО приведены на рисунке 12.

3.1.3 Замещение металла в структуре циркониевого MOK UiO-66-NH_2

Теперь рассмотрим замещения в структуре UiO-66-NH_2 . Включение атомов Nb в структуру узла приводит к появлению неглубоких локализованных состояний, перекрывающихся с верхом зоны проводимости, зависимость смещения $E_{\text{СВ}}$ от концентрации Nb представлена на рисунке 13. В противоположность ниобию, атомы W приводят к образованию глубоких состояний-ловушек в запрещённой зоне, существенно уменьшая её ширину. Анализ пространственного распределения орбиталей показывает преимущественную локализацию на атомах вольфрама и соседних атомах кислорода (рисунки 14 и 15).

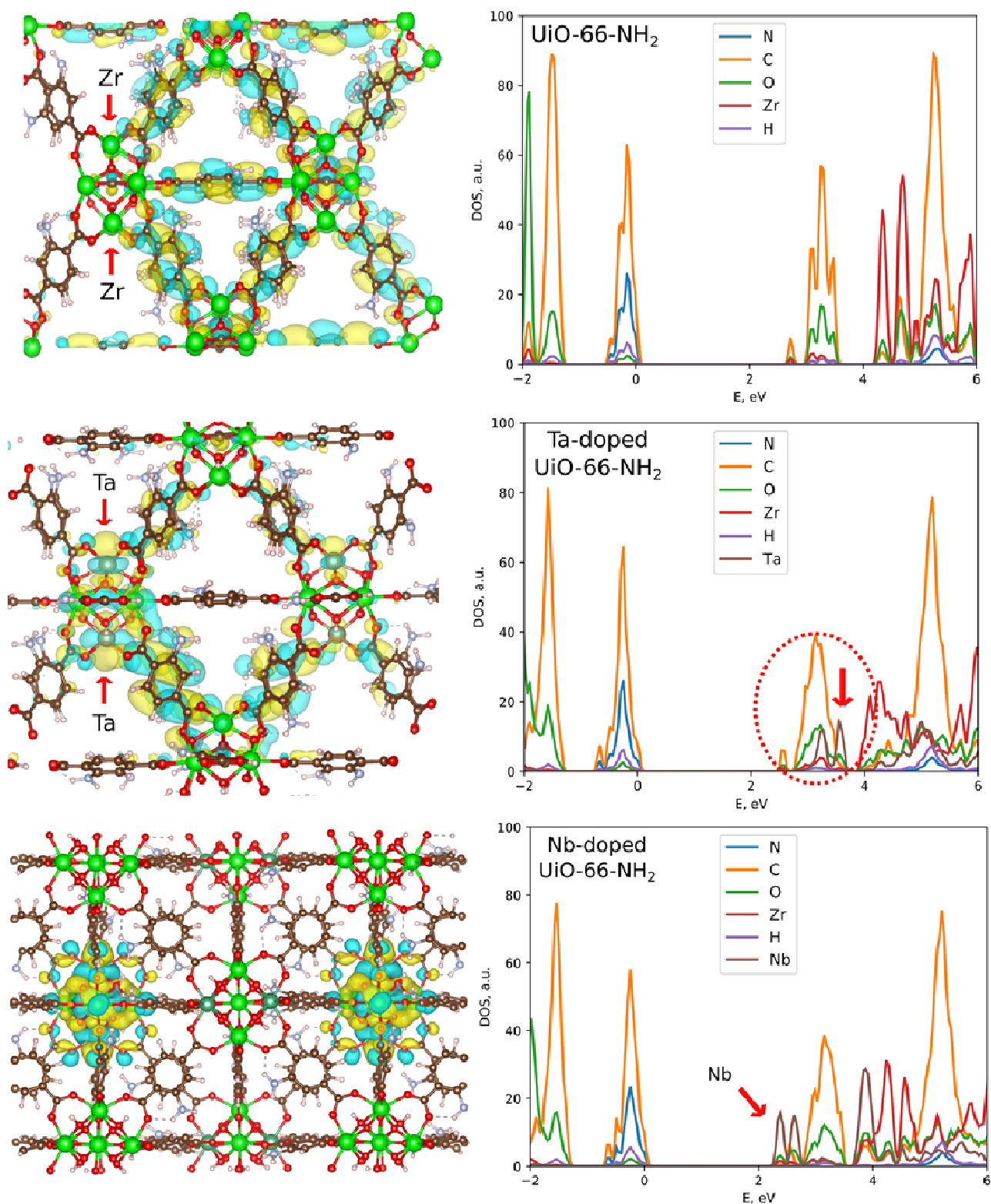


Рисунок 14. Слева: HBMO UiO-66-NH₂ и производных, допированных Ta и Nb; справа: плотность электронных состояний, парциальные вклады различных атомов. 25% Zr замещено Ta, в результате чего 2 атома Ta на узел приходится на 3 из 4 узлов.

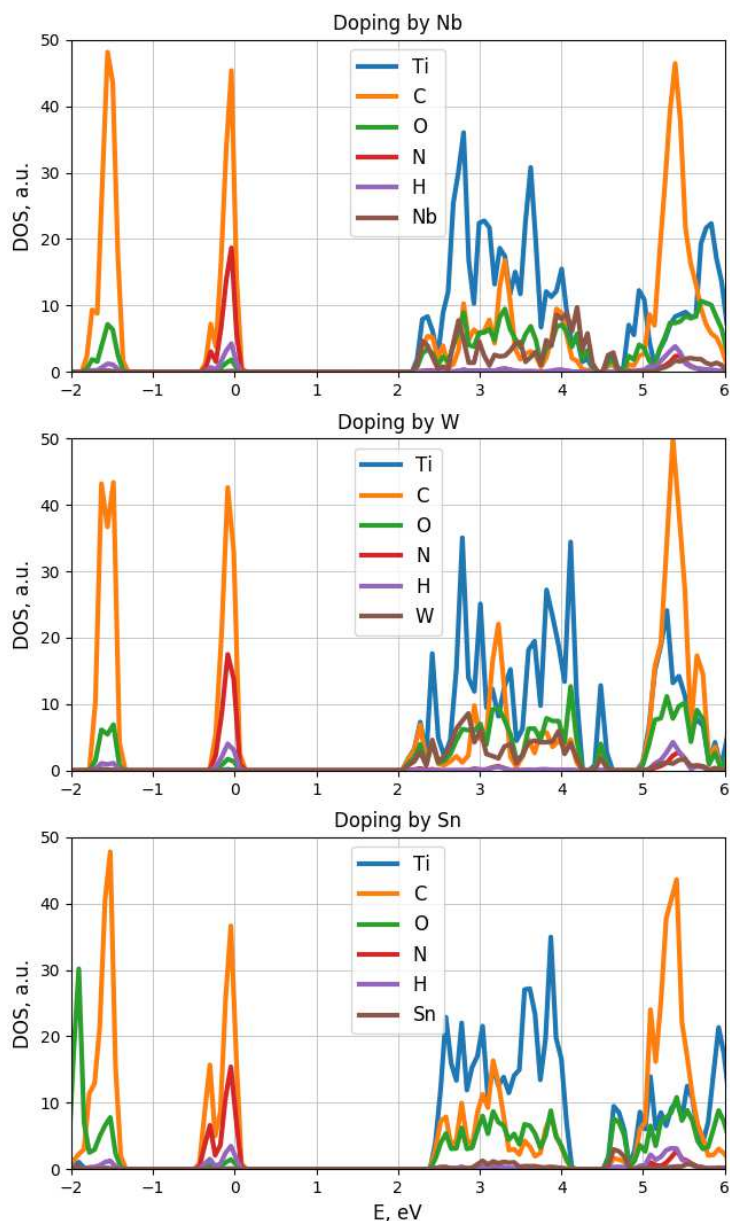


Рисунок 15. Сравнение плотности электронных состояний, спроектированных на атомы для производных UiO-66-NH₂, допированных Nb, W и Sn.

Частичное стехиометрическое замещение Y в структуре UiO-66-NH₂, сопровождается гидроксिलированием мостиковых атомов кислорода и приводит к появлению состояний иттрия значительно выше края зоны проводимости. Этого следовало ожидать, поскольку абсолютное положение E_{CB} для Y₂O₃, находится на 1,0–2,0 эВ выше, чем у ZrO₂. В связи с этим сравнительно близкая ширина запрещенной зоны, как в случае Y₂O₃ и ZrO₂, не может быть единственным критерием выбора примеси.

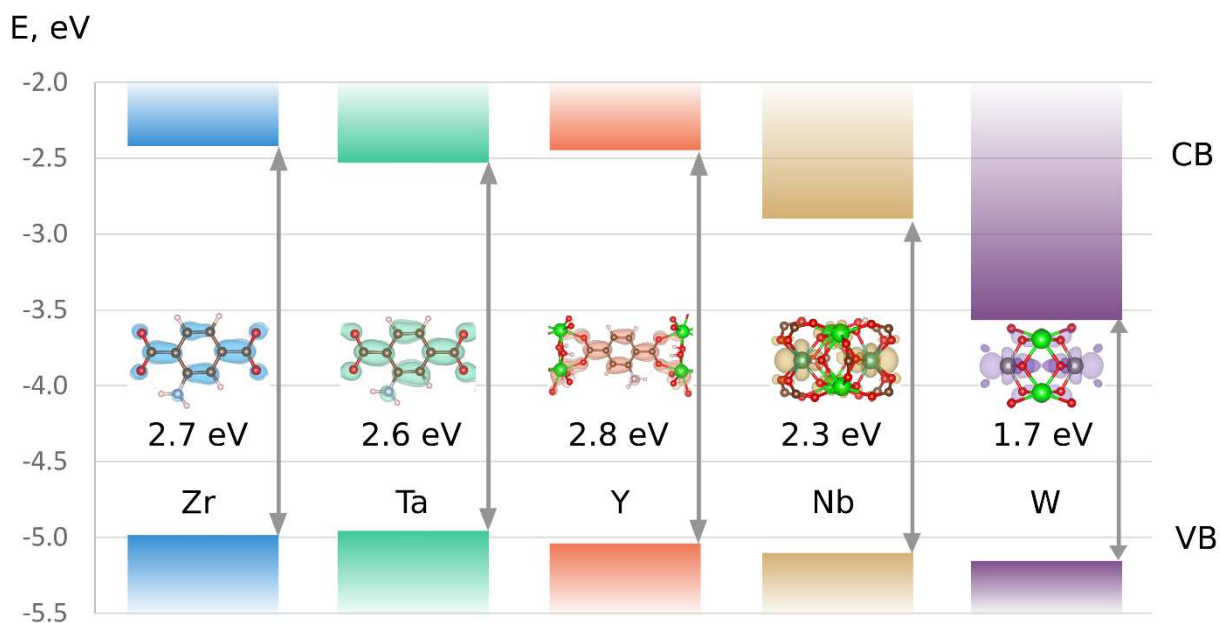


Рисунок 16. Абсолютные положения зон в допированном UiO-66-NH₂. Концентрации добавок, выраженные в доле занятых позиций у UiO-66-NH₂: Y— 4/24; Ta, Nb— 6/24; W— 2/24.

Добавление атомов Ta приводит к появлению металлических состояний на нижнем крае зоны проводимости, которые компенсируют разделение между низколежащими уровнями лиганда и центрированными на Zr уровнями, расположенными выше края зоны проводимости. Несмотря на то, что электронного сродства легирующей примеси в этом случае недостаточно для сдвига уровней металлического узла ниже уровней лиганда, перекрывание своеобразной "щели" между уровнями металла и лиганда может быть полезным. Такое перекрывание *a priori* должно способствовать релаксации возбужденного "горячего" электрона к нижнему краю зоны проводимости. В случае UiO-66-NH₂ атомы Ta можно использовать в качестве дополнительной примеси с каким-либо другим металлом. Более того, повышенная делокализация металл-лиганд, обеспечиваемая танталом, благоприятна для повышения проводимости в возбужденном состоянии, что важно для фотовольтаических приложений, при этом, как и в случае с ниобием, амплитуда изменения может быть подобрана путем варьирования концентрации легирующей примеси.

3.1.4 Экспериментальная валидация теоретического подхода

Для того, чтобы апробировать данные теоретические принципы был проведен эксперимент по допированию MIL-125-NH₂ ионами V⁴⁺ и V³⁺ и UiO-66-NH₂ ионом Nb⁵⁺. Необходимо отметить, что хотя в литературе имеются сообщения [89,90] о различных методах синтеза и пост-синтетических подходах к модификации, особенно трудно даётся допирование ионами металлов в высокой степени окисления, в частности 5+ [91]. До недавнего времени большинство МОК синтезировали с использованием двухвалентных ионов 3d-переходных металлов. Металлы с более высокой степенью окисления встречаются редко из-за высокой реакционной способности соответствующих катионов, образующих оксиды или плохо закристаллизованные координационные полимеры [92]. Примеры включают МОК на основе Ta⁵⁺ и внешнюю функционализацию узла ионами V⁵⁺ [93,94]. Известно включение Nb⁵⁺ или в виде оксида Nb₂O₅ или в виде неорганических цепочек NbOF₅²⁻ каркаса KAUST-7 [95], что указывает на совместимость степени окисления Nb⁵⁺ с органической средой МОК.

MIL-125-NH₂ и UiO-66-NH₂ были синтезированы в виде кристаллического порошка, кристаллическая структура была уточнена при помощи метода Ритвельда по данным рентгеновской дифракции на порошкообразных образцах [82]. С теоретической точки зрения при допировании MIL-125-NH₂ ванадием и UiO-66-NH₂ ниобием должно происходить смещение края спектра поглощения в красную область, что может быть подтверждено экспериментально, результаты приведены в данном разделе.

MIL-125-NH₂ был допирован 12,5% и 25% ванадия 3+ и 4+ с использованием соответствующего соотношения солей металлов в синтезе. Анализ полученного материала с помощью оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) показывает содержание V в %, близкое к соотношению реагентов, что указывает на то, что V

действительно присутствует в материале, причем соотношение V:Ti близко к ожидаемому соотношению 1:7 и 2:6 [82].

Спектры поглощения УФ/видимой области и фотографии порошков показаны на рисунках 17 и 18. Сдвиг края спектра поглощения в данном случае проявляется в резком изменении цвета порошка исходного MIL-125-NH₂ желтого цвета на коричневый и черный в случае с допированным материалом. Поэтому наш анализ основан на порошковой рентгенограмме и оптических спектрах. Теория и расчеты предсказывают большой сдвиг края полосы поглощения при допировании V как за счёт собственного вклада V, так и за счёт степеней окисления с частично заполненными d оболочками, предполагающих низкоэнергетические d-d переходы, что хорошо согласуется с экспериментальными спектрами.

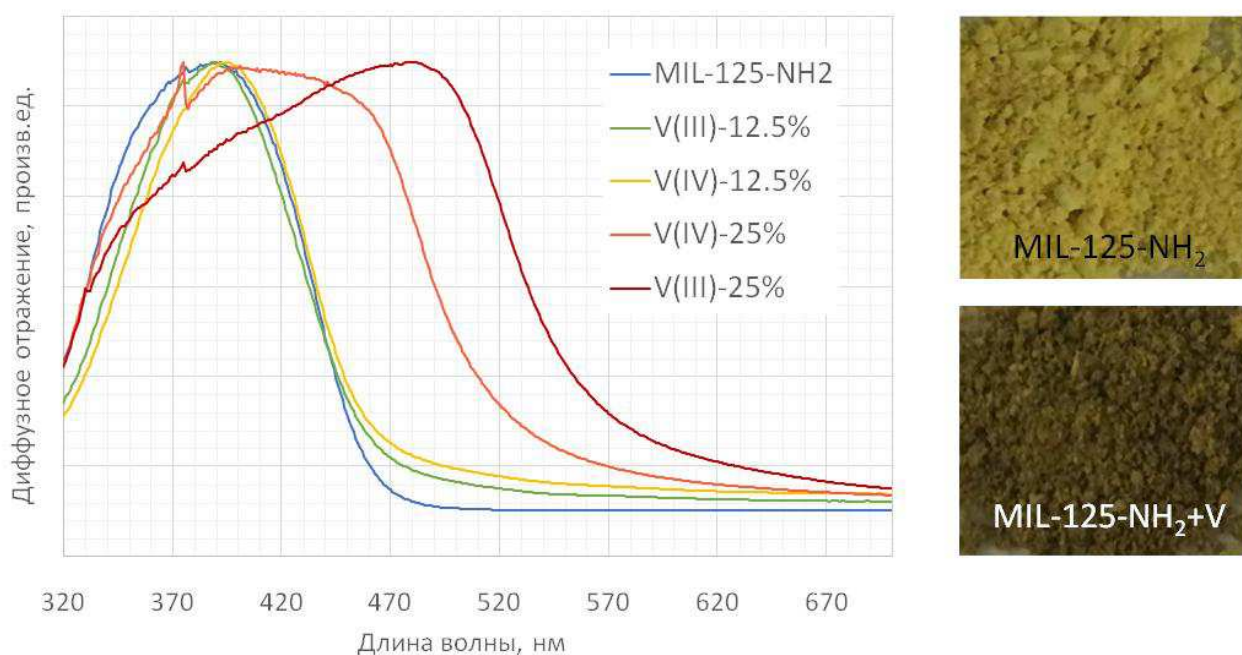


Рисунок 17. Оптические спектры и фотографии образцов чистого и легированного ванадием V³⁺ и V⁴⁺ MIL-125-NH₂.

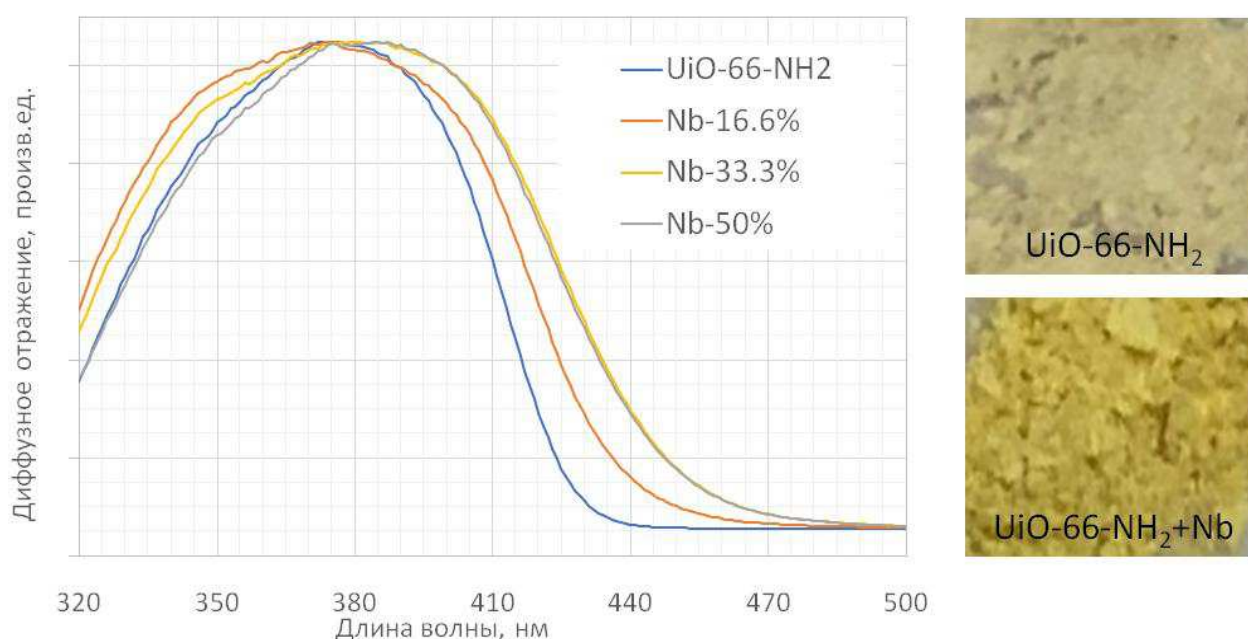


Рисунок 18. Оптические спектры и фотографии образцов чистого и легированного ниобием Nb^{5+} UiO-66-NH_2 .

Концентрации ниобия в легированном UiO-66-NH_2 составляли 16,6; 33,3 и 50%. Анализ ICP-OES также показывает присутствие Nb в материале, причем %Nb соответствует тому, что используется в синтезе, а сохранение кристаллической структуры подтверждается рентгеноструктурным анализом [82]. Сдвиг края поглощения также наблюдается в оптическом спектре, однако в меньшей степени, чем в случае V@MIL-125-NH_2 , что обусловлено как параметрами самого ниобия, так и отсутствием электронов на d-оболочке, и полностью совпадает с теоретическим предсказанием. Увеличение концентрации Nb приводит к дальнейшему сдвигу спектра в красную область (рисунок 18). Необходимо отметить, что Nb_2O_5 имеет ширину запрещенной зоны в 3,4 эВ, т.е. большую, чем допированный МОК [84], что также доказывает внедрение Nb в структуру оксидного кластера ZrO_2 и его синергетический эффект с Zr в формировании электронных свойств МОК.

Интересно отметить, что Nb-содержащие МОК относительно редки. Эддауди и его коллеги [95] были одними из первых, кто выполнил синтез, включив Nb^{5+} в каркас, в котором цепочки на основе Nb соединяли 2D-слои. В

нашей работе также есть убедительные доказательства того, что Nb также может быть включен в полную трехмерную структуру. Важно отметить, что подобное замещение металлов проводилось в рамках простого одностадийного одnoreакторного синтеза, обеспечивая пути для рационального дизайна МОК с целевой электронной структурой.

Экспериментальная валидация проводилась в Лаборатории Молекулярного Моделирования Лозаннской политехнической школы Профессором Берендом Смитом (Prof. Berend Smit), Доктором Кристофером Айреландом (Dr. Christopher Ireland) и Фатимой Ибрагим (Fatimah M. Ebrahim).

3.2 Модификация электронной структуры функционализацией лигандов

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [96]³.

Одним из способов настройки электронных свойств МОК является позиционирование и упорядочение лиганд-центрированных состояний в их зонной структуре, что может быть достигнуто путем изменения химического состава органических лигандов. Основная сложность состоит в том, чтобы узнать, как выбор химических компонентов влияет на электронную структуру МОК. В первом приближении в качестве начального предположения можно принять энергетические уровни изолированных лигандов. Подобно узлам металлов, как показано в предыдущем разделе, потенциал ионизации (IP) и сродство к электрону (EA) лигандов можно использовать для оценки энергетических позиций лиганд-центрированных и гибридизованных с металлом состояний в МОК (рисунок 19).

Действительно, в ряде работ орбитальные энергии органических лигандов, аппроксимирующие IP и EA, а также их разность, коррелируют с положением зон и шириной запрещенной зоны в МОК [20,97,98]. Тем не менее, до настоящего времени не было проведено систематического исследования того, вызывают ли одни и те же лиганды сходные эффекты в разных МОК. Кроме того, в литературе недостаточно информации о влиянии центральной части (ядра) лиганда на электронную структуру МОК, в частности о его химических модификациях, которые могут вызывать сдвиги энергетических уровней. При рассмотрении абсолютных положений зон следует учитывать, что энергии лиганд-центрированных состояний в МОК не обязательно должны точно совпадать с энергиями изолированных лигандов. Во-первых, формирование протяженного

³ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад М. А. Сызганцевой составил 60%. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования..

твёрдого тела из изолированных строительных блоков приводит к расщеплению энергетических уровней.

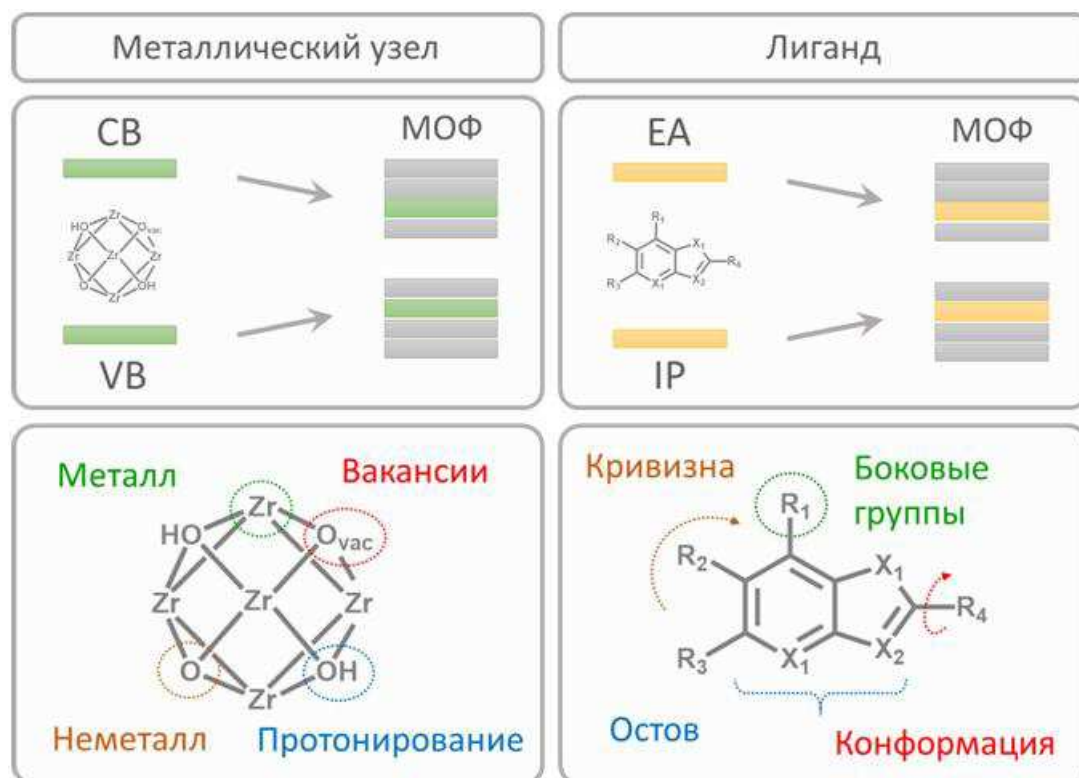


Рисунок 19. Рычаги для изменения электронной структуры в МОК: модификация металлического узла и органического лиганда.

Кроме того, электронные состояния металлических кластеров в МОК отличаются от состояний соответствующего объемного полупроводника, такого как оксид металла, из-за эффекта размерного квантования, связанного с уменьшением размера частиц. Более того, взаимодействие между лигандами и металлическими узлами может изменять положение их орбиталей и создавать новые гибридные состояния. Следовательно, может потребоваться оценка абсолютных положений полос в МОК в явном виде. Систематическое извлечение их из эксперимента может быть трудоемкой задачей. Действительно, в литературе экспериментальных данных мало. В ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии (UPS) и обратной фотоэмиссионной спектроскопии (IPES), которые обычно используются для определения абсолютных энергий зон, тонкие пленки предпочтительнее порошковых образцов,

что накладывает ограничения на прямое измерение в МОК. Кроме того, экспериментально трудно контролировать конкретное состояние исследуемого образца, которое может повлиять на абсолютное положение зон. Теория, в свою очередь, предоставляет инструменты, необходимые для систематической оценки энергетического положения зон и работы выхода в МОК, и позволяет полностью контролировать атомные конфигурации. При этом необходимо отметить, что точная оценка абсолютных положений зон в этом случае требует соответствующего выбора эталонного уровня вакуума и теоретического подхода. Изменение химического состава лиганда, характеризующегося молекулярным остовом (бензол, порфирина, имидазол и т. д.) и боковыми группами, позволяет модифицировать электронную структуру как изолированного лиганда, так и МОК. Таким образом, интересно выяснить, в какой степени одни и те же остовы и боковые группы оказывают сходное влияние на электронную структуру лигандов и МОК, и можно ли напрямую использовать параметры лигандов для оценки положения состояний лиганда в электронной структуре МОК. На основании полученных результатов сформулированы принципы проектирования электронной структуры МОК и оценки ее количественных параметров вычислительным путем. Данная работа является первой систематизацией подходов подобного рода для МОК.

3.2.1 Влияние функциональных групп

Для характеристики электронных состояний нейтральных лигандов с протонированными COOH-группами были использованы орбитальные энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), а также IP и EA, а для МОК используем абсолютные положения краев электронных зон, которые непосредственно связаны с IP и EA в случае периодических твердых тел (рисунок 20). Эти значения рассчитываются в DFT, с использованием функционала плотности PBE, поскольку он хорошо описывает края зон для рассматриваемых МОК. Абсолютные положения зон МОК получаются путем их соотнесения к

электростатическому потенциалу в центре самой большой поры, по схеме предложенной Батлером и соавторами [99].

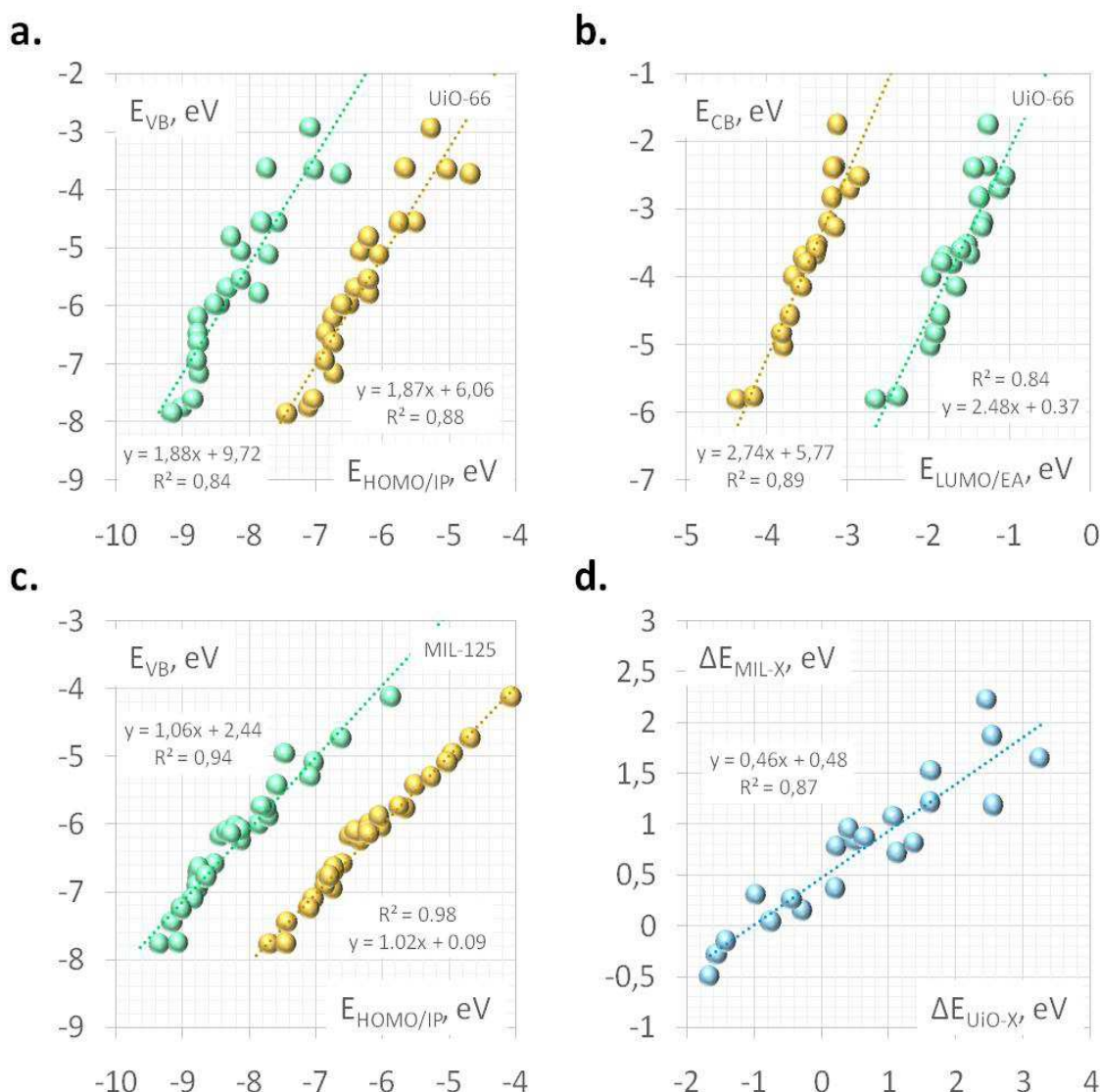


Рисунок 20. Корреляции между уровнями молекулярных орбиталей, IP, EA лигандов и энергетическими положениями краев электронных зон в UiO-66 и MIL-125: (a) корреляция ВЗМО/IP – VB в UiO-66; (b) корреляция НВМО/EA –CB в UiO-66; (c) корреляция ВЗМО/IP – VB в MIL-125; (d) корреляция между смещениями E_{VB} , вызванными введением различных боковых групп в функционализированные MIL-125 и UiO-66, по отношению к первичным соединениям. Желтые точки (a,b,c) представляют корреляции с энергиями ВЗМО и НВМО, а зеленые точки (a,b,c) обозначают корреляции с IP и EA.

Влияние функциональных групп на положение полос в МОК исследовано для MIL-125 и UiO-66 как модельных систем, в которых лигандом является ТФК. Хотя влияние боковых групп на электронную структуру в этих МОК рассматривалось ранее [100,101], еще не было систематически изучено, вызывают ли одни и те же боковые группы количественно одинаковые сдвиги, и существует ли корреляция между энергетическими уровнями лигандов и МОК.

Среди возможных боковых групп выбирают те, которые не создают стерических затруднений в МОК. Так, для MIL-125 замещение H осуществляется с использованием F, Cl, Br, I, OH, SH, CN, NH₂, NO₂, SO₃H, PO₃H₂ и NMe₂, а для UiO-66 F, Cl, Br, I, OH, SH, CN, NH₂ и NO₂. Рассмотрены варианты моно-, ди- и тетразамещения в ТФК. Поскольку в MIL-125 и UiO-66 ионы ТФК имеют плоскую конфигурацию, для обеспечения равных условий исключены замены, вызывающие поворот COOH-групп (ТФК-(SH)₄, ТФК-Br₄ и ТФК-I₄). Кроме того, в случае групп NMe₂, CONH₂, SO₃H и PO₃H₂ в MIL-125 рассматриваются только монозамещенные аналоги ТФК.

Используя эти данные, построены линейные корреляции ВЗМО/IP-VB и НВМО/ЕА-СВ. В UiO-66 края, как валентной зоны, так и зоны проводимости лиганд-центрированы, в то время как в MIL-125 на лиганде центрирован только край валентной зоны. Край зоны проводимости в MIL-125 составлен из орбиталей металлического узла с некоторым вкладом орбиталей лиганда. Следовательно, не ожидается сильной корреляции между энергиями зон проводимости в замещенном MIL-125 и ВЗМО/ЕА лиганда. Поэтому, для UiO-66 и его аналогов производится поиск корреляций с молекулярными состояниями для энергий краев обеих зон полосы, тогда как в случае с MIL-125 коррелирует только верх валентной зоны (рисунок 20).

Полученные линейные корреляционные зависимости имеют положительный наклон, что ожидаемо из качественных соображений, согласно которым введение электронодонорных групп (галогены, OH, SH, NX₂) будет увеличивать энергию лиганд-центрированных состояний, а

электроноакцепторных групп (CN, NO₂, SO₃H) вызовет противоположный эффект. Как показано на рисунке 20, коэффициенты корреляции между ВЗМО/IP лигандов и E_{VB} MIL-125 близки к 1. Так как наклон и точка пересечения линейной зависимости ВЗМО – VB практически равны 1 и 0 соответственно, то это позволяет предположить, что в случае MIL-125 энергии ВЗМО можно использовать как прямую оценку положения валентной зоны. Для UiO-66 и валентная зона, и зона проводимости хорошо коррелируют с ВЗМО/IP и НВМО/ЕА лиганда, соответственно. Меньшие коэффициенты R² в этом случае можно объяснить тем, что введение боковых заместителей в UiO-66 приводят к большим структурным искажениям по сравнению с MIL-125. Эти искажения приводят к конформационным изменениям, изгибам и скручиваниям, которые, как известно, влияют на электронные свойства органических лигандов [102]. Поэтому в таких случаях можно ожидать больших отклонений. Важно отметить, что эти структурные изменения, в принципе, представляют собой дополнительные рычаги для модуляции электронной структуры в соответствии с появлением подхода «геометрического несоответствия» [103] для дизайна МОК.

Интересно, что для UiO-66 наклон линейных регрессий близок к 2. Это означает, что изменение энергетических уровней в изолированных лигандах при введении боковых групп меньше, чем в семействе UiO-66. Следовательно, меньший эффект для изолированного лиганда соответствует большему эффекту в МОК. Например, если разница орбитальной энергии в двух лигандах с разными боковыми группами составляет 1 эВ, то в МОК UiO-66 та же замена боковой группы приведет к разнице энергетических уровней примерно в 2 эВ, т. е. эффект замены боковой группы сильнее в МОК. Действительно, изменение орбитальных энергий или IP и ЕА лигандов в пределах 2–3 эВ, вызывают изменение энергии края валентной зоны или зоны проводимости в 4–5 эВ.

Для сравнения эффекта функционализации лиганда в двух семействах МОК построена корреляция между сдвигами валентной полосы в MIL-125 и UiO-66. Сдвиг определяется как разница энергий краев валентной зоны исходного МОК

($E_{\text{MIL-125}}$, $E_{\text{UiO-66}}$) и МОК с лигандом, имеющим боковую группу X ($E_{\text{MIL-125-X}}$, $E_{\text{UiO-66-X}}$). В результате, получена следующая линейная корреляция:

$$(E_{\text{MIL-125-X}}^{\text{VB}} - E_{\text{MIL-125}}^{\text{VB}}) = a \cdot (E_{\text{UiO-66-X}}^{\text{VB}} - E_{\text{UiO-66}}^{\text{VB}}) + b$$

где коэффициенты a и b равны 0,46 и 0,48, и таким образом отличны от 1 и 0, соответственно. Отсюда становится ясно, что в разных МОК функционализация лиганда может оказывать различное количественное влияние на электронную структуру МОК. Следовательно, количественное влияние боковой группы на зонную структуру следует оценивать путем моделирования всего МОК.

Однако качественно наблюдаемая тенденция соответствует химической жесткости и мягкости боковых групп (по Пирсону): более мягкие приводят к меньшим значениям IP в МОК с лиганд-центрированной валентной зоной. Мягкие боковые группы увеличивают количество электронной плотности в бензольном кольце, что подразумевает, что плотность может использоваться в качестве дескриптора для определения IP и EA в МОК. Кроме того, введение боковых групп в МОК также изменяет их кислотно-основные свойства, что необходимо для снижения реакционных барьеров некоторых важных промежуточных стадий окислительно-восстановительных реакций. Например, сильная кислотная группа, такая как SO_3H , которая может поляризовать молекулы воды, *a priori* будет способствовать депротонированию воды, которое необходимо для реакции выделения водорода.

3.2.2 Влияние молекулярного остова

Чтобы выяснить, в какой степени зонная структура МОК предопределена химией лигандного остова, производится сравнение электронных структур MIL-125, UiO-66, MOF-5 и Al-PMOF-Zn. Первые три МОК имеют один и тот же лиганд ТФК с бензольным остовом, в то время как последний имеет существенно отличающийся остов порфиринового кольца. Моделирование в рамках теории функционала плотности показывает, что валентная зона может отличаться на 0,75 эВ в зависимости от топологии и химического состава МОК. Действительно, MIL-

125 имеет самый низкий край E_{VB} среди трех соединений. У MOF-5 она выше на 0,3–0,4 эВ, а у UiO-66 на уровне PBE E_{VB} на 0,75 эВ выше, чем у MIL-125. Лиганд-центрированные зоны проводимости в MOF-5 и UiO-66 также различаются на 0,18 эВ. Следовательно, электронные уровни, обусловленные одним и тем же остовом, могут различаться в МОК, и именно поэтому энергетические параметры лиганда не могут быть использованы в качестве уникального дескриптора для нахождения абсолютных значений энергетических уровней в МОК. Однако, они являются хорошим показателем энергетического интервала, в котором находятся эти состояния. Действительно, для ТФК энергетическая позиция E_{VB} находится в пределах от -7 до -6 эВ (PBE) или от -8 до -7 эВ (PBE0).

Напротив, край валентной зоны, центрированной на порфирине в Al-PMOF-Zn, расположен выше, чем у МОК на основе ТФК $\sim$ -5 эВ (PBE). При сравнении лигандов на основе бензола с порфириновым лигандом, видно, что последний имеет большее количество локализованных на нем электронов. Важно отметить, что такая же тенденция наблюдается при увеличении степени сопряжения в органическом лиганде [104]: ширина запрещенной зоны МОК сужается, что означает подъем E_{VB} вверх и смещение вниз E_{CB} . Это наблюдение также поддерживает подход [105] использования электронной плотности на лиганде в качестве дескриптора для оценки потенциалов ионизации и сродства к электрону МОК.

Электронодонорную способность можно увеличить, используя гетероциклы, где N, S и O присутствуют в виде гетероатомов. Особый интерес представляют соединения тиазола, содержащие одновременно N и S, которые, как известно, обладают низким потенциалом ионизации. Порфирины и фталоцианины представляют собой другие классы лигандов с низким потенциалом ионизации и высоким сродством к электрону, которые можно использовать для создания лиганд-центрированных состояний на краях энергетических зон. В этом отношении критерий жёсткости и мягкости по Пирсону может подойти для

предсказания потенциалов ионизации и сродства к электрону МОК [105]. Чем больше плотность электронов на фрагменте, тем легче будет оторвать электрон, и тем меньше потенциал ионизации.

3.2.3 Уровень отсчёта

Отсутствие общего эталонного уровня в расчетах периодических твердых тел ставит проблему, ограничивающую прямое сравнение уровней энергии в разных соединениях. Чтобы справиться с этой проблемой в МОК, Батлер с соавторами [99] предложили использовать электростатический потенциал Хартри в центре поры, который был использован в большом количестве теоретических исследований. Хотя ожидаемо, что потенциалы пор близки друг к другу для МОК с аналогичным составом и размером пор, в принципе существенно отличающиеся топологии и химический состав могут привести к большим различиям между электростатическими потенциалами пор. Кроме того, сам по себе электростатический потенциал поры не обязательно должен быть равен абсолютному потенциалу вакуума. Следовательно, различные возможности выбора уровня отсчета могут привести к дополнительному смещению позиций по абсолютной энергии. В связи с этим возникает вопрос, насколько электростатический потенциал поры отличается от уровня абсолютного вакуума вдали от поверхности МОК, который, насколько нам известно, еще не рассматривался.

Учет реального уровня вакуума требует использования моделей поверхностей. Чтобы исследовать влияние эталона абсолютного вакуума в отличие от потенциала поры, мы рассматриваем разницу между потенциалом в центре поры и абсолютного вакуума вдали от поверхности, а также положение валентной зоны и зоны проводимости в зависимости от толщины вакуума и количества поверхностных слоев. Для этого используются (001) поверхности MIL-125 и UiO-66 как модельные системы.

Касательно стехиометрических поверхностей МОК, есть два предельных случая: поверхностные слои, состоящие полностью из металлических кластеров или из органических лигандов. Здесь рассмотрен каждый из них. Для MIL-125 выполнение условия электронейтральности для поверхности с концевыми оксидными кластерами требует депротонирования поверхностных гидроксильных групп с обеих сторон пластины. Для получения стехиометрической металлизированной поверхности UiO-66 верхнюю часть Zr кластера $Zr_6O_4(OH)_4$ срезают, чтобы получить минимальное количество оборванных связей или участков с низкой координацией в случае с поверхностью, оканчивающейся металлическими кластерами. При этом стехиометрия поверхностных кластеров становится следующей: $Zr_5O_4(OH)_4$, и нет необходимости протонирования/депротонирования для выполнения условия электронейтральности. Что касается поверхностей с концевыми лигандами, к концевым COO^- группам молекул ТФК, несоприкасающимся с металлическими узлами добавляются атомы водорода для соблюдения электронейтральности.

Все модели поверхностей отрелаксированы с помощью функционала PBE. Этот функционал также используется для расчета положений полос и электростатических потенциалов на этом этапе. Чтобы проверить сходимость абсолютных положений электронных уровней и электростатических потенциалов пор, мы проводим расчеты для поверхностных моделей различной толщины. Из них находим, что сходимость в пределах 0,1 эВ достигается уже для однослойной поверхности МОК (рисунок 21). Наблюдаемые колебания абсолютных положений электронных уровней и электростатических потенциалов пор неизбежны и вызваны небольшими различиями в геометрии, связанными с независимой релаксацией геометрии каждой поверхности. Кроме того, толщина вакуума, необходимая для получения сходящегося результата, в обоих случаях составляет около ~ 100 Å. Для всех дальнейших расчетов была установлена толщина вакуума 150 Å.

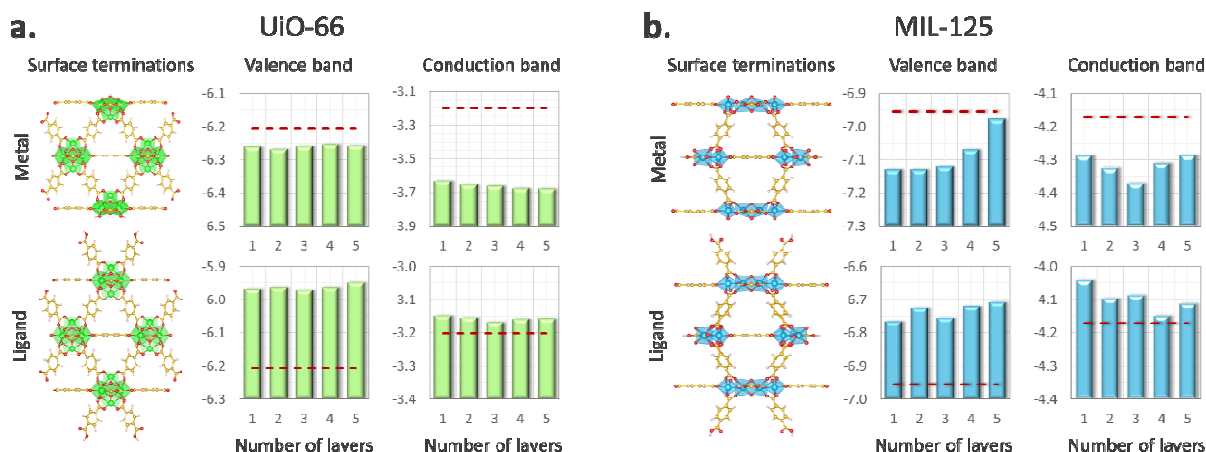


Рисунок 21. Положение валентной зоны и зоны проводимости MIL-125 (a) и UiO-66 (b), выровненных на уровень абсолютного вакуума вдали от (001) поверхностей МОК, в зависимости от количества слоев в моделируемом слое. Коричневые пунктирные линии изображают положение полосы в объемном МОК, отнесенном к электростатическому потенциалу поры.

Разница между электростатическим потенциалом вакуума и поры для MIL-125 с металлическим окончанием составляет примерно 0,12 эВ. Положения E_{VB} и E_{CB} смещаются вниз на $\sim 0,1$ эВ по отношению к их значениям в объеме, определенным относительно потенциала поры, и становятся, таким образом, более низкими по энергии.

Эта небольшая разница между потенциалами объемной и поверхностной ионизации и сродством к электрону в рассмотренных МОК свидетельствует о том, что создание поверхности не вызывает значительного искривления зон. Напротив, для металлической поверхности UiO-66 разница между электростатическим потенциалом поры и вакуума больше и достигает 0,5 эВ. Зона проводимости UiO-66 в этом случае сдвинута больше (0,4-0,5 эВ), чем валентная зона (0,1-0,2 эВ). Формирование поверхности в обоих МОК в основном приводит к небольшому изменению ширины запрещенной зоны на 0,1-0,2 эВ, наблюдаемому для всех толщин слоя и практически не зависящему от него. Интересно, что разность между электростатическим потенциалом поры и потенциалом вакуума вдали от поверхности сходится уже для однослойной поверхности МОК. Это говорит о том, что, по крайней мере, для подобных МОК

такие поверхности можно использовать для вычисления абсолютных положений полос относительно уровня абсолютного вакуума.

3.2.4 Подбор обменно-корреляционного функционала

Положения зон в МОК обычно рассчитываются с использованием теории DFT, ассимилирующей энергии невзаимодействующих одноэлектронных состояний Кона-Шэма с уровнями энергии квазичастиц, т.е. абсолютными значениями потенциалов ионизации и сродства к электрону:

$$|\epsilon_{\text{ВЗМО}}| \approx |IP|$$

$$|\epsilon_{\text{НСМО}}| \approx |EA|$$

Для периодических систем в пределе бесконечного твердого тела вертикальный потенциал ионизации и сродство к электрону по абсолютному значению равны соответствующим собственным значениям гамильтониана Кона-Шэма для любого функционала, что широко используется для моделирования абсолютных энергетических положений зон в МОК. Однако само по себе это не гарантирует, что рассчитанные IP и EA будут близки к экспериментальным значениям. Поэтому обменно-корреляционный функционал должен быть выбран таким образом, чтобы хорошо описывать экспериментальные положения зон.

Чтобы выяснить, насколько абсолютные энергии электронных состояний зависят от обменно-корреляционного функционала, и какой из них дает более точную оценку абсолютных положений полос, мы рассмотрим три функционала плотности, которые, как известно, обеспечивают точную электронную плотность и обычно используются в вычислительном материаловедении: PBE [32], HSE06 [34] и PBE0 [33]. Чтобы оценить их эффективность для определения абсолютных положений зон в МОК, мы исследовали два МОК топологии UiO-66, для которых положение валентной зоны, определенное в эксперименте UPS, доступно из литературы. Согласно работе [102], в UiO-66-NH₂-Zr_{75%}-Ti_{25%} (соединение 1) край валентной зоны расположен на уровне -6,38 эВ. Что касается (UiO-66-NH₂)_{83,3%}-

(UiO-66-(NH₂)₂)_{16,7%}-Zr_{75%}-Ti_{25%} (соединение 2), то положения двух отдельных максимумов для валентной зоны, предположительно центрированных на лигандах, производных ТФК (ТФК-NH₂ и ТФК-(NH₂)₂), были определены на уровнях -6,12 эВ и -4,06 эВ [106].

Для расчета положения валентной зоны рассматриваются как объемные структуры МОК, так и лиганд- и металл-терминированные (001) поверхности. Результаты представлены на рисунке 22. В соответствии с ожиданиями, PBE дает положение E_{VB} выше экспериментального уровня для всех структурных моделей. HSE06 улучшает описание по отношению к PBE, сдвигая E_{VB} вниз примерно на 0,6-0,7 эВ во всех трёх случаях.

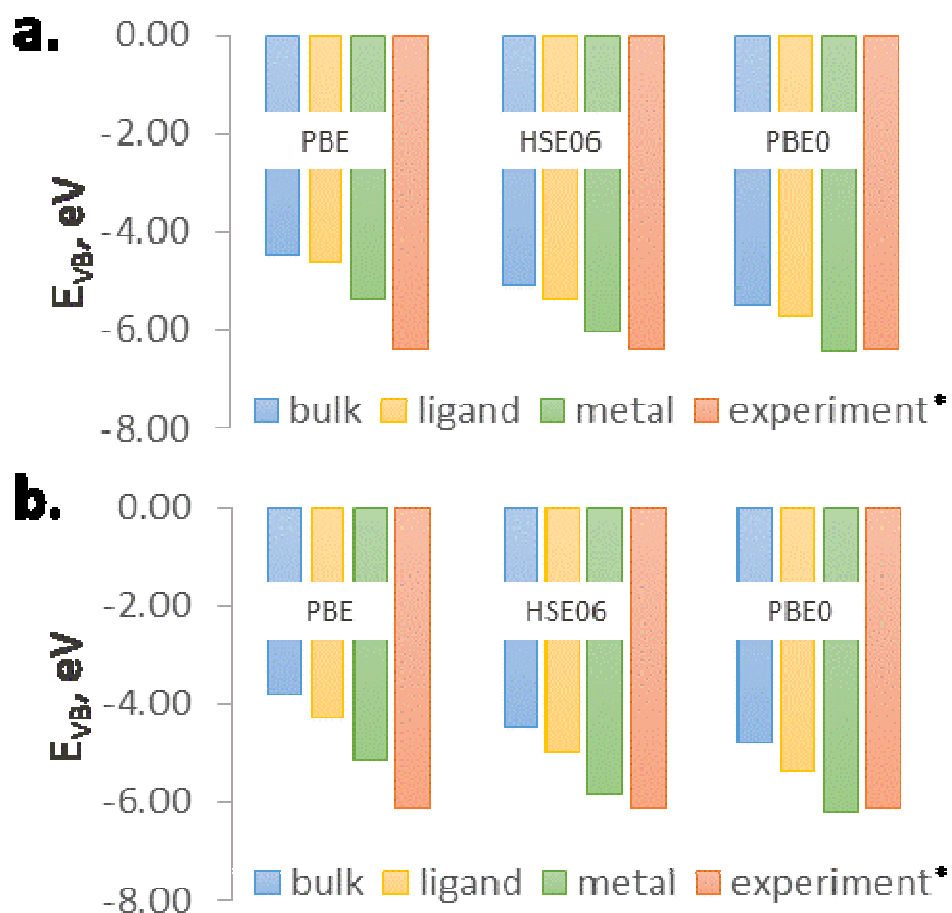


Рисунок 22. Абсолютное положение края валентной зоны в 1 (a) и 2 (b), вычисленное с помощью различных функционалов плотности, соотнесенное с экспериментом [106].

Известно, что HSE06 способен точнее предсказывать оптическую щель, поэтому для соединений, в которых важны экситонные эффекты, таких как МОК, можно ожидать дальнейшего сдвига энергий квазичастиц. Действительно, расчет положения E_{VB} соединения 1 с функционалом PBE0 приближает его к экспериментальным данным, сдвигая на ~ 1 эВ относительно значений PBE.

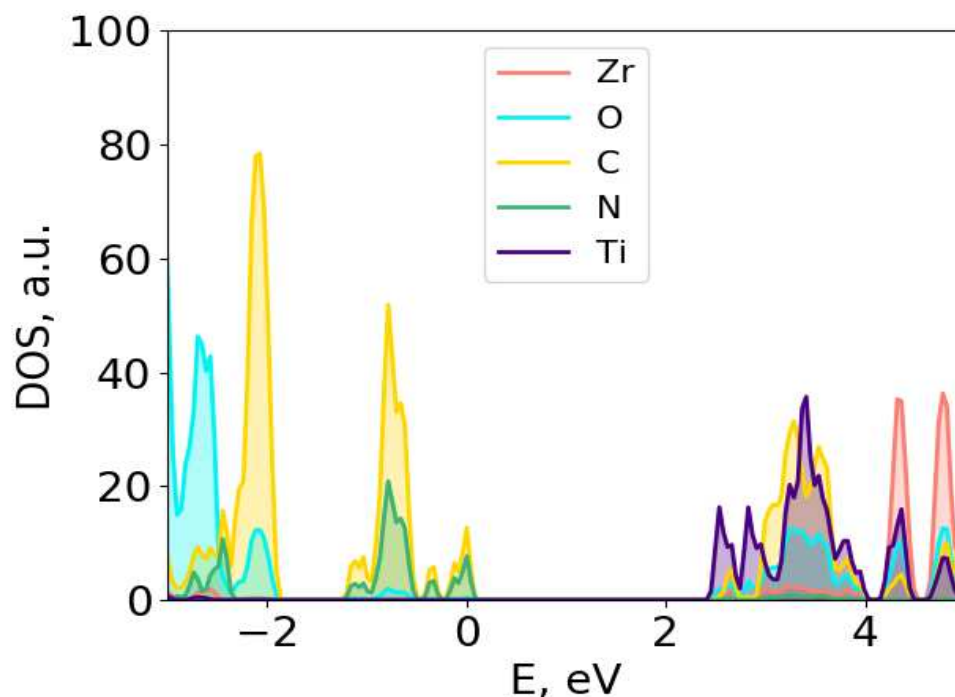


Рисунок 23. Плотность состояний для объемного $(\text{UiO-66-NH}_2)_{83.3\%}-(\text{UiO-66-(NH}_2)_2)_{16.7\%}\text{-Zr}_{75\%}\text{-Ti}_{25\%}$, вычисленная с функционалом плотности PBE0.

Рассматривая, в частности, соединение 2, отметим, что в расчетах металл-терминированных поверхностей наблюдается только край валентной зоны при $-6,12$ эВ, т.е. второй пик около $-4,06$ эВ не обнаружен. Не наблюдается большого расщепления пиков для объемных, лигандных или металл-оксидных поверхностных слоев (рисунок 23). Кроме того, PBE0 дает хорошую оценку положения E_{VB} как для 1, так и для 2. Более того, разница между орбитальными энергиями и потенциалами ионизации изолированных лигандов на уровне PBE составляет $0,83$ и $0,96$ эВ соответственно, что ниже уровня энергии расщепления $2,06$ эВ. Этот анализ позволяет предположить, что второй пик UPS, наблюдаемый в эксперименте при $-4,06$ эВ, может быть связан с другими структурными и морфологическими факторами (дефекты и неравномерное распределение

металла), и прекрасно иллюстрирует, как теория может быть полезна для интерпретации экспериментальных результатов.

Создание поверхностей с концевыми лигандами и металлами в обоих случаях смещает положение E_{VB} вниз. Наиболее близкие к эксперименту значения наблюдаются у последних, что может свидетельствовать в пользу гипотезы об окончании поверхности металла в семействе UiO-66. Несмотря на то, что PBE0 на поверхностях с металл-оксидным окончанием обеспечивает отличное согласие с экспериментом, необходимо иметь ввиду возможное влияние других факторов, таких как отличная от рассмотренных специфическая поверхностная структура, температурные эффекты, наличие дефектов или гостевых молекул в порах экспериментального образца.

3.2.5 Абсолютное положение зон в репрезентативных МОК

Использование качественных правил для выбора компонентов МОК в соответствии с их химическим составом и дальнейший точный расчет электронной структуры позволяют теоретически разработать МОК с целевой зонной структурой и, в более общем плане, электронными свойствами. Этот подход проиллюстрирован здесь на примере репрезентативных металл-органических каркасов MIL-125, UiO-66, MOF-5, PMOF, которые часто предлагаются для фотоиндуцированных приложений. Для этих соединений абсолютные положения зон рассчитываются, как было предложено в предыдущем разделе, с использованием функционала плотности PBE0. Результаты представлены на рисунке 24.

Абсолютное положение ТФК на краю валентной зоны в MOF-5, UiO-66 и MIL-125 находится при -8 – -7 эВ. Как и ожидалось, она одинакова во всех трех случаях и может быть использована в качестве качественной оценки абсолютных энергий граничных состояний с ТФК-центром в других МОК. Введение гетероциклов, содержащих атомы N и/или S, и удлинение сопряжения уменьшило бы абсолютные значения потенциала ионизации, подняв край E_{VB} .

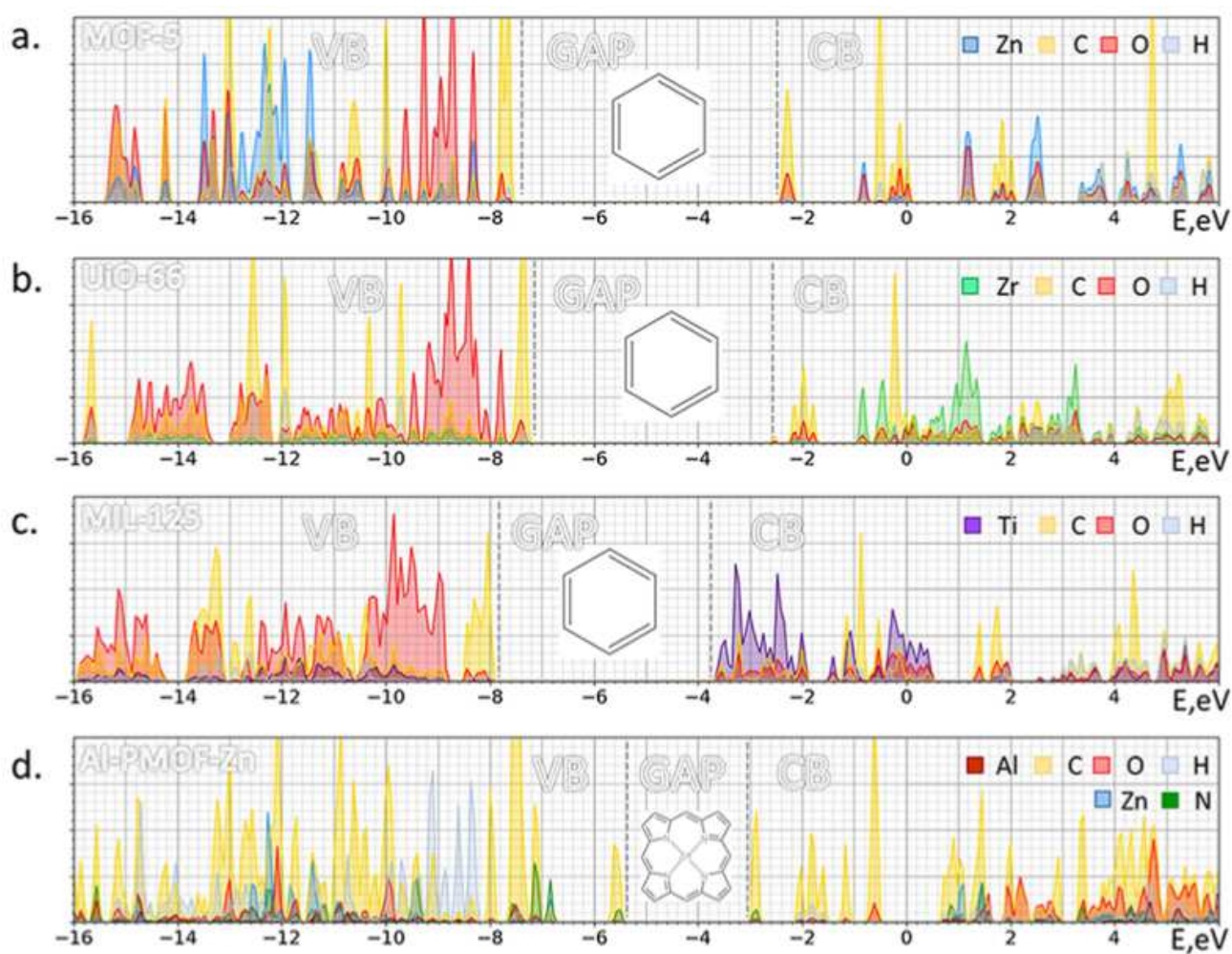


Рисунок 24. Абсолютное энергетическое положение электронных зон в репрезентативных МОК, содержащих различные химические компоненты: (а) MOF-5; (b) UiO-66; (c) MIL-125; (d) Al-PMOF-Zn.

Действительно, абсолютное положение E_{VB} в Al-PMOF-Zn, локализованного на порфириновой части, находится между -5 и -6 эВ, т.е. выше уровней ТФК в других МОК. Сравнение его с другими PMOF показывает, что их край E_{VB} также расположен в области энергий -5 – -6 эВ, что позволяет предположить, что это значение можно использовать в качестве ориентировочного положения края E_{VB} порфирина в других МОК. Таким образом, повышение химической мягкости лиганда, которое может быть достигнуто за счет образования N,S-гетероциклов, удлинения сопряжения или добавления мягких боковых групп, сдвигает состояния лиганда вверх по энергии.

Глава 4 Результаты моделирования рекомбинации в МОК

4.1. Модельная система UiO-66-NH₂: отработка методики

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [54]⁴.

В этом разделе впервые рассматривается принципиальная возможность теоретического вычисления характеристических времен рекомбинации носителей заряда с применением временной теории функционала плотности и неадиабатической молекулярной динамики к оценке параметров и механизмов рекомбинации в МОК. Данная работа в первую очередь мотивирована необходимостью разрешить те трудности, которые возникают при отнесении сигналов в нестационарной спектроскопии поглощения и флуоресцентной спектроскопии к тому или иному процессу, в частности к электрон-дырочной рекомбинации с тем, чтобы сделать возможным извлечение характеристических времен жизни носителей заряда и выявление их основных рекомбинационных путей. В литературе есть противоречивые данные о диапазоне времен рекомбинации, характерном для различных МОК. Так для UiO-66-NH₂, рассматриваемого в данной главе в качестве модельной системы, в литературе приведены времена от 1,5 пикосекунд до нескольких наносекунд. Этот пример демонстрирует одну из проблем при интерпретации эксперимента и указывает на необходимость исследования временных масштабов рекомбинации носителей заряда, в т.ч. в модельной системе UiO-66-NH₂. В этом разделе попытаемся выяснить характерный диапазон времен для процессов рекомбинации в МОК, оценим изменения, происходящие при частичном замещении атомов Zr в узлах на Ti, и сравним результаты для схемы расчёта FSSH и DISH.

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад М. А. Сызганцевой составил 70%. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

Исходная экспериментальная структура UiO-66 была взята из работы [107], модифицирована добавлением аминогруппы ($-\text{NH}_2$). Результирующая ячейка содержала 504 атома и имела стехиометрию $[\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4]_{24}[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]_4$. Вся структура, включая параметры ячейки (с сохранением орторомбической симметрии), была отрелаксирована с использованием функционала PBE, базиса MOLOPT DZVP, псевдопотенциалов GTN для остовных электронов и параметром $\text{cutoff} = 800 \text{ Ry}$. Для расчета частот колебаний использовался пакет Phonopy, точечные расчеты сил для смещённых геометрических конфигураций были выполнены в программе VASP.

Траектория молекулярной динамики составляла 2,7 пс после уравнивания системы в течение примерно 60 пс в ансамбле NVT при 300 K. Волновые функции были рассчитаны с помощью пакета Quantum Espresso с функционалом PBE, ультрамягкими псевдопотенциалами, и параметрами $\text{cutoff}=80 \text{ Ry}$ для волновой функции и $\text{cutoff}=800 \text{ Ry}$ для плотности заряда, расчёты проводились в Γ -точке. При работе в программе PYXAID использовалось усреднение по 10 различным начальным точкам и не менее 100 000 стохастических реализаций для каждой из них. Размер активного пространства варьировался от 2 (1×1) до 10 (2×5) орбиталей Кона-Шэма.

4.1.1 Время рекомбинации и квантовый выход

Используя матричные элементы дипольных моментов перехода, рассчитанные для нескольких низших состояний, была оценена вероятность спонтанного излучения и соответствующее характеристическое время. Оптический спектр, отображённый на рисунке 25, на краю содержит восемь самых нижних оптических переходов диапазоне 1,83–1,95 эВ, соответствующих одноэлектронным переходам $\text{ВЗМО-}i \rightarrow \text{НВМО}$. Все орбитали $\text{НОСО-}i$ похожи по форме, центрированы на лиганде с заметным вкладом боковой группы $-\text{NH}_2$, и близки по энергии. С учетом только низшего по энергии перехода (ВЗМО-НВМО) время затухания фотолюминесценции в UiO-66- NH_2 должно быть в районе $\sim$

2500нс. Суммируя скорости восьми близко расположенных нижних переходов между центрированными на лиганде орбиталями, получаем значение времени жизни ~ 450 нс.

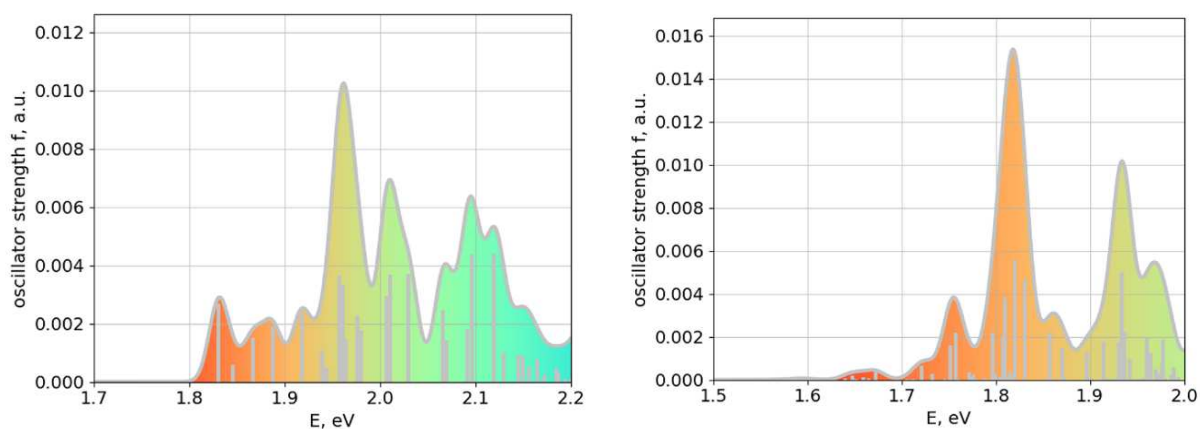


Рисунок 25. Край оптических спектров поглощения для Zr-UiO-66-NH₂. (слева) и Zr/Ti-UiO-66-NH₂ (справа), смоделированный в рамках TDDFT.

Время безызлучательной рекомбинации, полученное с помощью DISH для активного пространства 1×1 , включая только НВМО-ВЗМО переход, примерно на 1,5-2 порядка меньше расчётного времени излучательной рекомбинации, усредненная оценка даёт около 37 нс, т.е. десятки наносекунд. Активное пространство из 2 орбиталей Кона-Шема задаёт наименьший безызлучательный предел времени жизни электрона и дырки. Общий эффект от увеличения активного пространства состоит в небольшом увеличении времени, примерно до 50 нс, т.е. время остается в том же диапазоне.

В эксперименте [78] по нестационарной зондовой спектроскопии Гаскон и соавторы получили значение в диапазоне единиц пикосекунд — 1,5 пс, что достаточно быстро для такого рода процессов в системах подобных МОК. В эксперименте Ли и соавторов по разрешенной во времени флюоресцентной спектроскопии для суспензии UiO-66-NH₂ в ацетонитриле значение эффективного времени попадает в наносекундный диапазон — $3,6 \pm 0,9$ нс [108]. Расхождение теоретического времени на порядок со временем, наблюдаемым в эксперименте Ли, *a priori* может быть связано с наличием дефектов в реальном образце или с

ролью растворителя. Так наличие дефектов может приводить к ускорению процесса рекомбинации электрон-дырочных пар, что могло бы объяснить соотношение 3,6 нс : 37 нс. С другой стороны, среда, как и гостевые молекулы в порах МОК, могут влиять как на излучательный, так и на безызлучательный каналы, при наличии у них соответствующих физико-химических свойств. В частности, молекулы растворителя могут создавать дополнительные диссипационные каналы, ускоряя таким образом безызлучательную рекомбинацию.

В этом разделе мы проводили расчёты как с помощью DISH, так и с помощью подхода FSSH, чтобы обосновать необходимость учёта декогеренции при моделировании динамики МОК. Как указано в обзорной части FSSH *a priori* даёт слишком быструю динамику рекомбинации в тех случаях, когда эффект декогеренции играет важную роль. Время рекомбинации электронов и дырок, получаемое в динамике FSSH, по порядку превышает 10^1 пс. С одной стороны, этот диапазон временной шкалы соответствует гораздо более быстрой динамике, чем для DISH. С другой, наблюдаемое в FSSH время на порядки больше, чем экспериментальное время, сообщаемое Гасконом и соавторами — 1,5 пс.

Моделирование релаксации горячих электронов с помощью DISH, показало, что переходы по каскаду с высоко возбужденных уровней на более низкие, т. е. релаксация горячих электронов, может происходить за время порядка 1 пс, за это время происходит переход к стационарной заселённости возбужденных состояний (рисунок 26). Кроме того, это время очень близко к наблюдениям в работе Гаскона и соавторов (1,5 пс), что позволяет предположить, что наблюдаемый в экспериментальной работе процесс с характеристическим временем в 1,5 пс относится к релаксации горячих электронов, а не к электро-дырочной рекомбинации с переходом в основное электронное состояние.

Преобладание канала безызлучательной рекомбинации как таковое подтверждается малым значением экспериментального квантового выхода

фотолюминесценции, что является характерным для безызлучательного тушения. Если рассчитать квантовый выход люминисценции, используя теоретические излучательное и безызлучательное время, то для $\tau_{nr} = 37$ нс и $\tau_r = 2500$ нс предсказываемое теоретически значение η примерно равно 1%, что близко к данным эксперимента [108]. Также интересно сравнить этот результат с гипотетической оценкой излучательного времени для 1,5 пс, полученных в эксперименте с разрешенным во времени нестационарным поглощением [78]. Исходя из низкого квантового выхода основным каналом тоже будет безызлучательная рекомбинация, при этом для $\eta=0,01$ временной масштаб излучательного пути будет примерно 0,1 нс, что на целых 4 порядка ниже оценки скорости излучательной рекомбинации, полученной с помощью TDDFT. Данный анализ также поддерживает нашу гипотезу об отнесении временной шкалы в 1 пс в UiO-66-NH₂ к процессам релаксации горячих электронов.

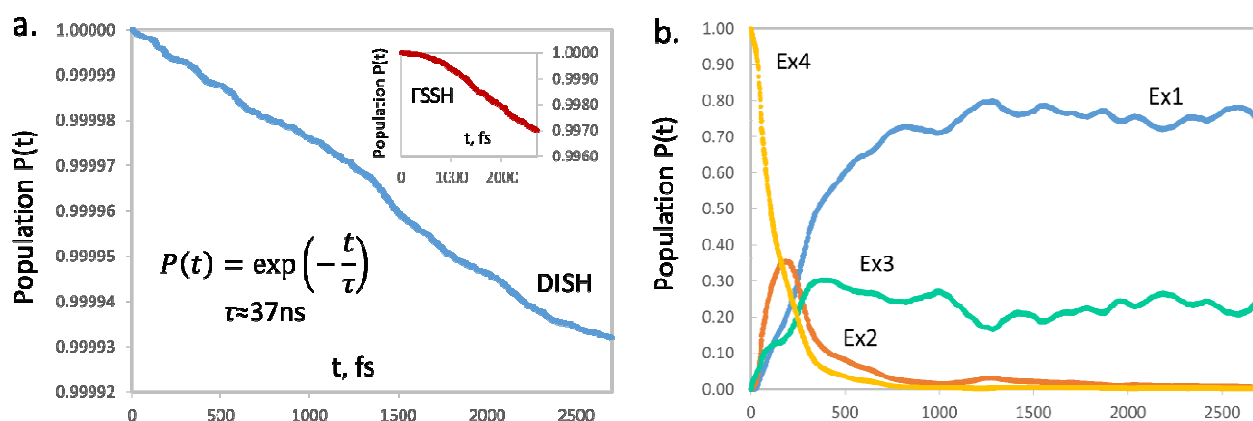


Рисунок 26. Динамика безызлучательных электронных переходов в UiO-66-NH₂: (а) переход из возбужденного электронного состояния в основное (безызлучательная рекомбинация); (б) динамика релаксации “горячих” электронов.

4.1.2 Замещение циркония титаном в UiO-66-NH₂

Поскольку замещение циркония титаном в UiO-66-NH₂ до этого в диссертации не обсуждалось, кратко опишем изменения в электронной структуре данного МОК при замещении металла. Если в чисто циркониевом МОК верх валентной зоны и дно зоны проводимости состоят из орбиталей лиганда, а состояния Zr-кластеров в зоне проводимости располагаются достаточно высоко по энергии над краем $E_{\text{СВ}}$, то в смешанно-металлическом UiO-66-NH₂ (Zr/Ti) дно зоны проводимости в основном состоит из орбиталей металлического узла с небольшим вкладом лиганда (рисунок 27).

Рассмотрим изменение характеристического времени при легировании UiO-66-NH₂ атомами Ti (на 25%). При моделировании спектра поглощения для данного состава наблюдается уменьшение силы осциллятора первого перехода примерно на 2 порядка, $\tau_f \approx 10^5$ нс. Это согласуется с тем, что на дне зоны проводимости в UiO-66-NH₂(Zr/Ti) сосредоточены в основном металлические состояния, а верх валентной зоны по-прежнему образуется за счёт состояний лиганда. Это, в свою очередь, приводит к разделению соответствующих орбиталей в пространстве и уменьшению дипольного момента перехода между ними.

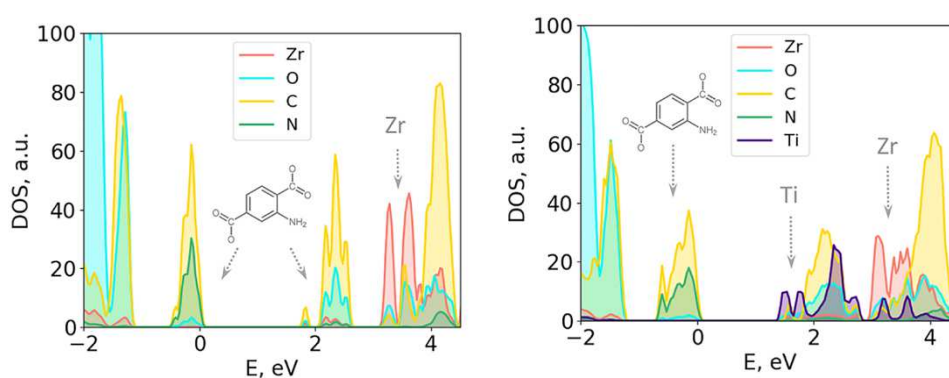


Рисунок 27. Спроектированная на атомы плотность электронных состояний Zr-UiO-66-NH₂ (слева) и Zr/Ti-UiO-66-NH₂ (справа).

Расчётное безызлучательное время, полученное с помощью DISH, также увеличивается на порядок по сравнению с чисто циркониевым МОК — 10^2 нс. Полученное Ли с соавторами в эксперименте по нестационарной фотолюминисценции время жизни составляет 24,5 нс и снова наблюдается различие на порядок величины. Увеличение излучательного времени жизни на два порядка и увеличение безызлучательного на один порядок в UiO-66-NH₂(Zr,Ti) согласуется с наблюдаемым в эксперименте снижением квантовой эффективности до 0,15%. Все описанные выше теоретические и экспериментальные параметры для сравнения собраны в таблице 5.

Таблица 5. Сравнение излучательного, безызлучательного и эффективного времени рекомбинации, квантового выхода для Zr-UiO66-NH₂ и Zr/Ti-UiO66-NH₂, рассчитанных с помощью функционалов PBE и в эксперименте по нестационарной флюоресцентной спектроскопии [108].

МОК	τ_r , нс	τ_{nr} , нс	$\tau_{эфф}$, нс	$\tau_{эксп}$, нс	$\eta_{теор}$, %	$\eta_{эксп}$, %
UiO66-NH ₂ (Zr)	$2,5 \cdot 10^3$	37	36	$3,6 \pm 0,9$	1,46	$1 \pm 0,1$
UiO66-NH ₂ (Zr/Ti)	$\sim 10^5$	$\sim 10^2$	$\sim 10^2$	$24,5 \pm 1,7$	0,1	$0,15 \pm 0,05$

4.1.3 Анализ функции спектральной плотности

Преобладание безызлучательной рекомбинации означает, что способ увеличения времени жизни носителей должен базироваться на ослаблении безызлучательных путей с участием фононов. Чтобы проанализировать вклад разных типов колебаний в процесс электрон-дырочной рекомбинации, мы вычисляем функцию спектральной плотности для перехода между первым возбужденным и основным состояниями. Как видно по рисунку 28 наиболее высокие пики имеют и, соответственно, наибольший вклад вносят "мягкие" низкочастотные моды в районе 60 и 200 см⁻¹, а также колебания с частотами около

660 и 880 см^{-1} . Анализ формы нормальных колебаний показал, что моды около 60 см^{-1} в основном представляют собой заторможенное вращение бензольных колец, связанное с малоамплитудными взаимными поворотами лиганд-кластер. Моды в районе примерно 200 и 660 см^{-1} также включают в себя как колебания лиганда, так и колебания металлического кластера. Причем в случае лиганда они в значительной степени представляют собой смещение атомов углерода и NH_2 группы из плоскости, а втором случае вклад в нормальную моду дают в основном колебания атомов кислорода внутри оксидного кластера UiO-66- NH_2 . Частоты в районе 880 см^{-1} соответствуют изменению двугранного угла между $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ или между $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ в бензольном кольце лиганда. Логично предположить, что "улучшение" параметров времени жизни электронов и дырок может быть достигнуто за счет блокировки основных путей передачи энергии, например, посредством замены лиганда, а также замены металла в металлическом узле. На практике это означает, что скорость рекомбинации электронов и дырок в МОК может быть эффективно изменена путем выстраивания граничных орбиталей таким образом, чтобы минимизировать электрон-фононное взаимодействие, резонансное с переходом из возбужденного электронного состояния в основное.

Итак, полученные результаты были использованы для интерпретации экспериментальных данных по спектроскопии с временным разрешением, которые являются основным источником данных о временной шкале динамики носителей заряда в МОК. Действительно, наносекундный временной масштаб согласуется с экспериментом по затуханию фотолюминесценции в UiO-66- NH_2 , что позволяет разрешить расхождение между двумя экспериментальными работами в пользу Ли и соавторов. Кроме того, важным результатом является то, что преобладает безызлучательный канал рекомбинации, осуществляемый в основном за счет низкочастотных фононов, и лишь в небольшой степени за счёт высокочастотных.

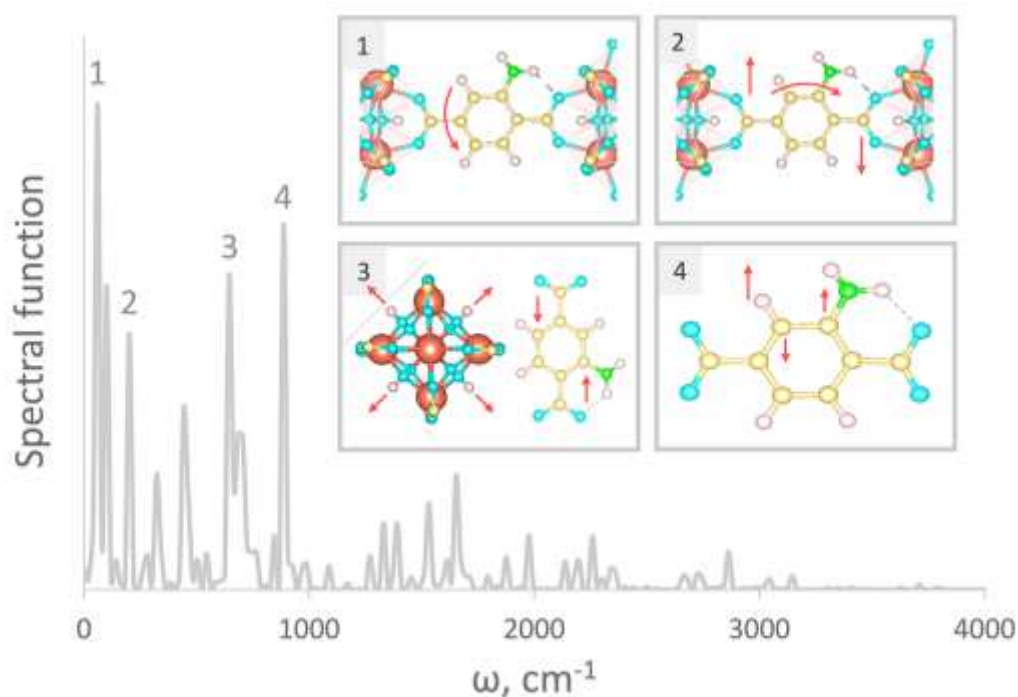


Рисунок 28. Функция спектральной плотности для перехода между основным и возбужденным состоянием в МОК UiO-66-NH₂(Zr).

Предсказанные теоретически время жизни электрон-дырочных пар и эффективность люминесценции находятся на настоящий момент в наилучшем согласии с экспериментальным из имеющихся в литературе примеров. Это позволяет предположить, что стоит продолжать исследования в заданном направлении, и что указанная методология в общем может быть использована для предсказания времени жизни носителей и интерпретации экспериментальных данных. На основании полученных в этом разделе результатов, в дальнейшем попытаемся исследовать и сформулировать принципы модификации геометрии и состава МОК, которые позволят целенаправленно менять время жизни носителей.

4.2 Моделирование процесса рекомбинации в Ce-UiO-66

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [109]⁵.

Замещение металлов в МОК является одним из основных способов изменения их свойств. За счёт частичного замещения можно получить биметаллические МОК, которые являются перспективными материалами для каталитических приложений [81]. Замещение лантаноидами других атомов металлов в узловой части МОК предлагается в литературе как многообещающий путь для увеличения времени жизни носителей заряда. В частности, ожидается, что замещение атомов Zr на Ce приведёт к увеличению времени жизни, благодаря большему разделению зарядов в возбужденном состоянии [110-112]. Поэтому изучение на атомистическом уровне влияния замещения металлов на лежащий в основе процессов рекомбинации механизм представляет научный интерес.

Исходная структура Ce-UiO-66 была получена путем замещения атомов Zr на Ce в ячейке Zr-UiO-66 кристаллографической группы $Fm\bar{3}m$, содержащей 456 атомов (рисунок 29). Параметры ячейки и положения атомов в дальнейшем были полностью отрелаксированы с сохранением кубической симметрии. Параметр ячейки, оптимизированный для PBE, равен 21,765 Å. Стандартные базисные наборы MOLOPT были дополнены библиотекой MOLOPT-UCL для атомов Ce, cutoff для базиса плоских волн = 600 Ry.

⁵ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад М. А. Сызганцевой составил 80%. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

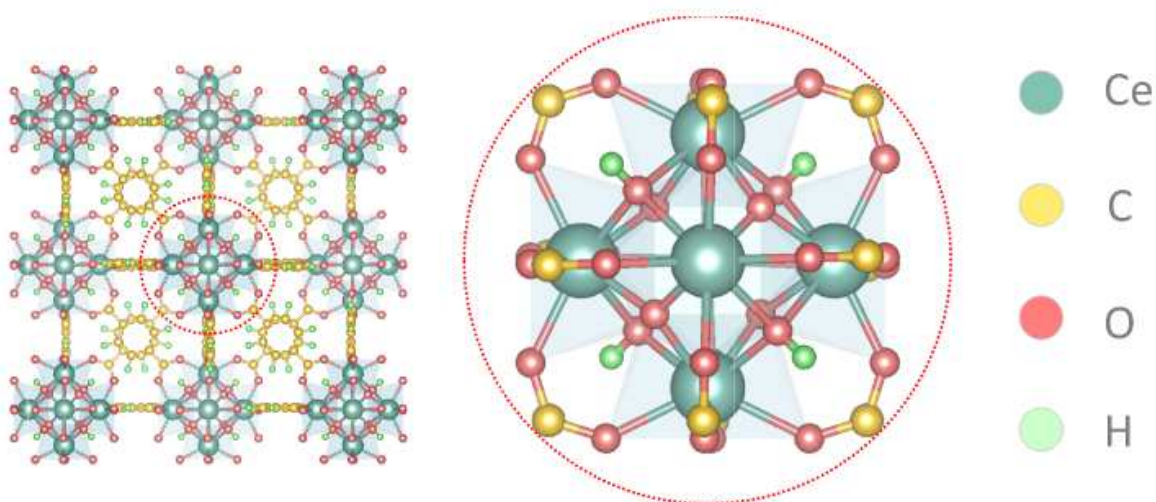


Рисунок 29. Структура МОК Ce-Uio-66, строение узла в увеличенном виде.

Энергии переходов рассчитывались с помощью TDDFT: всего было рассчитано 2000 возбужденных состояний, параметр cutoff для кинетической энергии был выбран на уровне 200 Ry, критерий сходимости по энергии составил 10^{-3} эВ. ИК-спектр поглощения и формы нормальных колебаний были рассчитаны в Γ -точке с помощью пакета CP2K.

Молекулярно-динамическая траектория составляла 3 пс после уравнивания системы в течение 10 пс в ансамбле NVT, термостат цепей Нозе-Хувера. Число начальных точек при моделировании неадиабатической динамики в PYXAID варьировалось от 10 до 100, число стохастических реализаций для каждой из них 10^5 – 10^6 , что было необходимо для достижения сходимости, разрешения и гладкости кривой заселенности возбужденного состояния. Также в этом разделе для проверки фазовой согласованности волновой функции была протестирована фазовая коррекция для расчета коэффициентов неадиабатического связывания.

4.2.1. Электронная структура Ce-Uio-66

Электронная структура нижней границы зоны проводимости, полученная с помощью PBE и PBE0 схожи (рисунок 30). В обоих случаях край зоны проводимости состоит в основном из 4f-орбиталей атомов Ce. Основное различие

заключается в ширине запрещенной зоны: 3,5 эВ для PBE0 и 1,75 эВ в случае PBE, экспериментальные значения оптической ширины зоны для этого соединения находятся в диапазоне от 2,86 до 2,95 эВ [113,114]. Важно отметить, что в расчётах с функционалом PBE разделение между 4f состояниями и остальной частью зоны проводимости соответствует тому, что наблюдается в расчётах с PBE0. Как для PBE, так и для PBE0 вершина валентной зоны локализована на лигандах с доминирующим вкладом 2p-орбиталей C и O. ВЗМО имеет одинаковый характер как в PBE так и в PBE0, будучи орбиталью π -типа центрированной на лиганде (рисунки 30, 31). Параметры электронной структуры, описанные в данной работе, хорошо согласуются с расчётами из литературы: работы Ву и соавторов [110,111], а также Хендрикса и соавторов [115], в которых используются функционалы PBE и HSE06, подтверждают адекватность результатов. Это вполне ожидаемо, поскольку известно, что PBE правильно воспроизводит основные тенденции в электронной структуре для семейства МОК UiO-66.

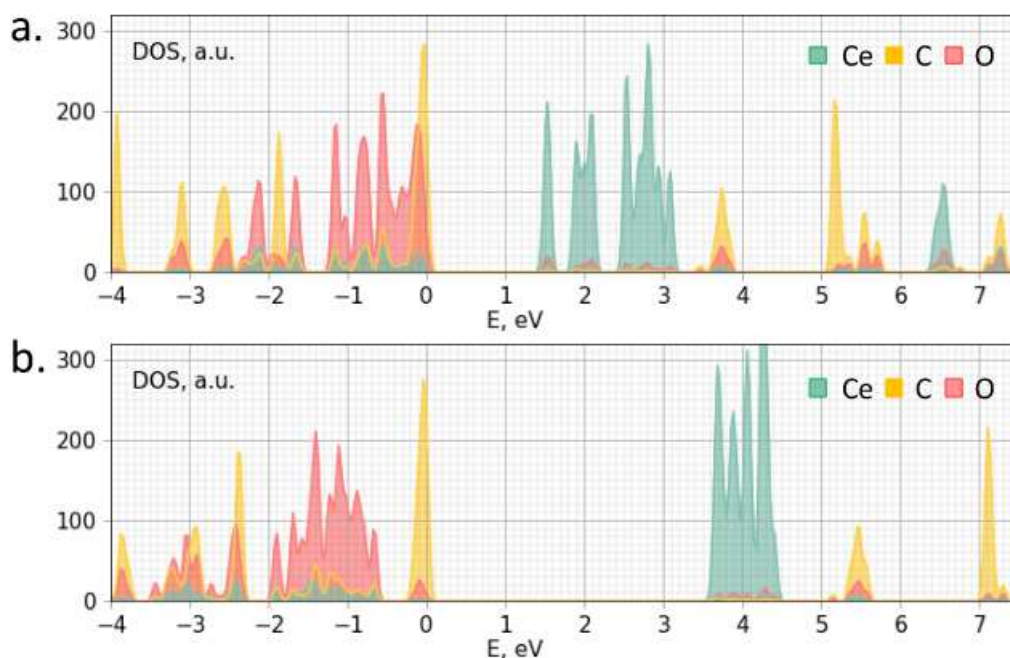


Рисунок 30. Плотность электронных состояний, спроектированная на атомы для Ce-Uio-66, рассчитанная с помощью методов PBE (a) и PBE0 (b). Край валентной зоны помещён в начало координат.

Поскольку моделирование в рамках DFT систем, содержащих лантаноиды и церий в том числе, вызывает вопросы об обоснованности в выборе функционала плотности, мы также проводили расчёты электронной плотности с помощью метода DFT-U с поправкой Хаббарда [116], который используют при моделировании оксидов церия. В то время как ширина запрещенной зоны, рассчитанная с помощью PBE, заметно меньше экспериментальных значений, DFT-U позволяет получить значение ширины зоны "с необходимой точность" (рисунок 32). Анализ плотности электронных состояний показал, что характер локализации состояний HВМО и ВЗМО воспроизводит результаты PBE и PBE0, т.е. использование DFT-U приводит к сдвигу только 4f состояния, что может в итоге повлиять на нефизичное выравнивание энергетических зон.

Поэтому, с точки зрения отработки методики расчёта, использование методов DFT, использующих меньшую степень параметризации представляется более правильной стратегией. Использование гибридных функционалов высокого уровня точности может потребовать огромных ресурсов, из-за необходимости оптимизировать волновые функции при различных геометриях вдоль траектории. Поэтому в дальнейшем мы также сравниваем результаты расчёта коэффициентов неадиабатического взаимодействия, а также функцию заселенности возбужденного состояния от времени, полученные с помощью функционалов PBE и PBE0, для ограниченного участка молекулярно-динамической траектории.

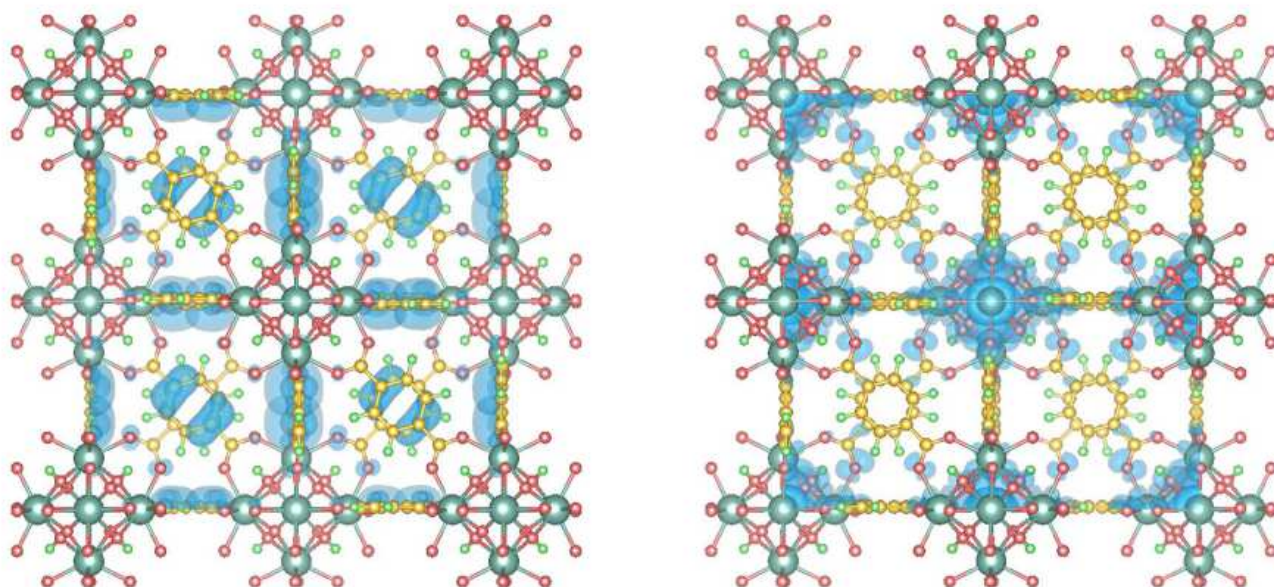


Рисунок 31. Распределение электронной плотности на ВЗМО (слева) и на НВМО (справа) для Ce-UiO-66. Атомы С обозначены жёлтым, Н — светло-зелёным, О — розовым и Се— зелено-голубым. Изоповерхность выбрана для ВЗМО и НВМО на уровне 10^{-4} и 10^{-5} электронов/Бор³, соответственно.

Орбитали на краях зон соответствуют переходам между лигандом и 4f-орбиталями Се. Как видно по данным таблицы 6 и рисунку 33 они сильно вырождены по энергии: 2000 состояний, соответствующих самым низким уровням возбуждения охватывают лишь узкий диапазон 0,2 эВ. Эта ситуация в целом способствует термализации носителей заряда на края зоны проводимости и валентной зоны перед испусканием.

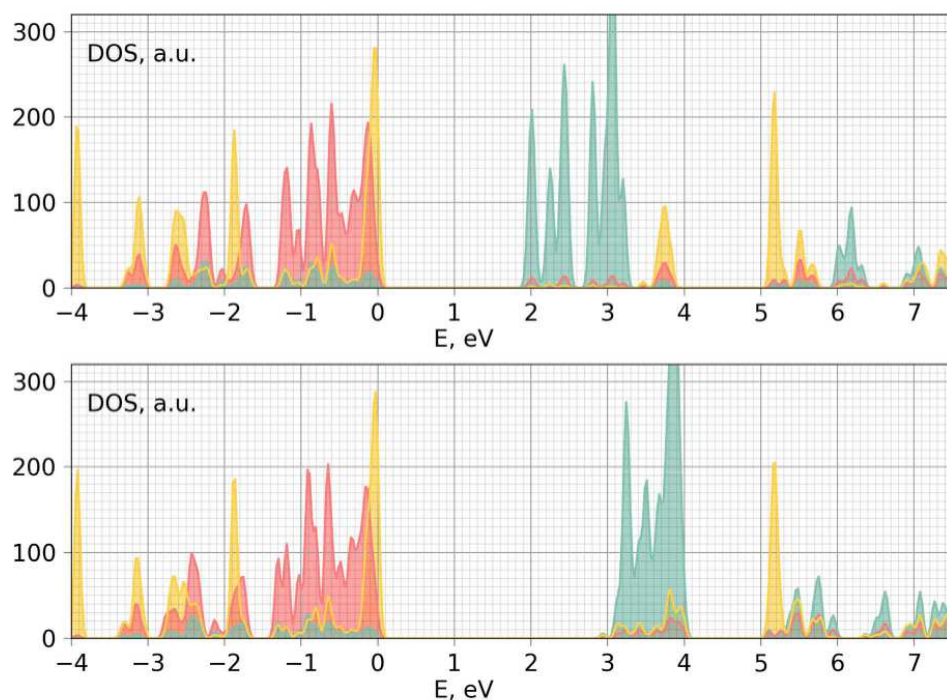


Рисунок 32. Плотность электронных состояний, спроектированная на атомы для Ce-UiO-66, рассчитанная в рамках подхода PBE+U: $U_{\text{eff}} = 4$ эВ (вверху); $U_{\text{eff}} = 10$ эВ (внизу). Состояния Ce, C и O обозначены голубым, желтым и красным цветом соответственно.

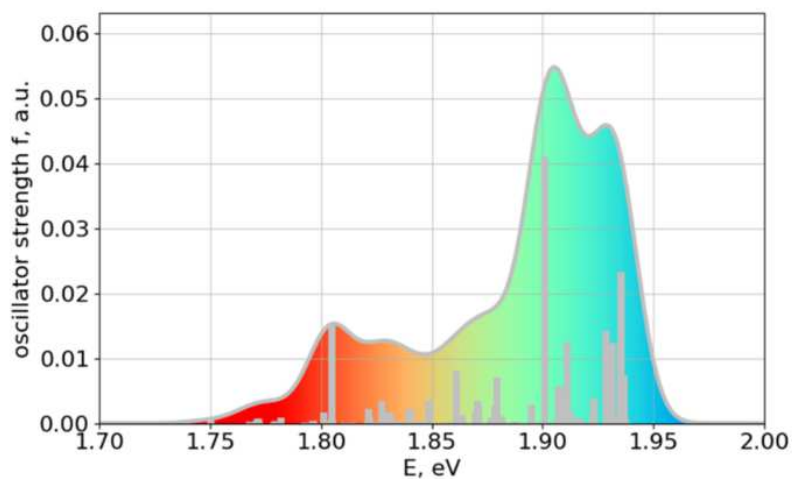


Рисунок 33. Оптический спектр поглощения Ce-UiO-66, рассчитанный с помощью TDDFT (функционал PBE).

4.2.2. Время рекомбинации в Ce-UiO-66

Поскольку характер локализации орбиталей в методах PBE и PBE0 идентичен, и, можно ожидать, что дипольные моменты перехода также близки, мы воспользуемся для расчёта менее требовательным к вычислительным ресурсам PBE. С помощью TDDFT всего было рассчитано 2000 возбужденных состояний, в таблице 6 приведены энергии переходов, вероятности переходов, и рассчитанное излучательное время жизни носителей для первых 10 уровней.

Таблица 6. Энергии, вероятности переходов из возбужденных уровней в основное состояние, а также излучательные времена жизни для Ce-UiO-66, рассчитанные с помощью функционала PBE.

Номер перехода	Энергия перехода, эВ	Вероятность перехода	τ_r , мкс
1	1,750	$1,560 \cdot 10^{-12}$	16
2	1,750	$1,516 \cdot 10^{-12}$	16
3	1,750	$1,556 \cdot 10^{-12}$	16
4	1,750	$7,776 \cdot 10^{-14}$	311
5	1,750	$1,126 \cdot 10^{-13}$	217
6	1,750	$7,716 \cdot 10^{-14}$	314
7	1,751	$9,486 \cdot 10^{-16}$	26000
8	1,751	$3,076 \cdot 10^{-16}$	79000
9	1,751	$1,826 \cdot 10^{-16}$	133000
10	1,751	$1,576 \cdot 10^{-15}$	15000

В результате пространственного разделения НВМО-ВЗМО, указанным переходам соответствуют малые значения дипольных моментов перехода и малые силы осцилляторов. Как видно из таблицы 6, излучательное время для отдельных уровней варьируется от десятков микросекунд до сотен миллисекунд, после вычисления эффективного времени для всех десяти уровней мы получим примерно 5 мкс. При этом понятно, что более высокие состояния, имеющие времена порядка миллисекунд, не будут вносить значительный вклад в эту

величину, поэтому можно сказать, что излучательное время для Ce-UiO-66 лежит в микросекундном диапазоне. По сравнению с циркониевым МОК эти времена как минимум на порядок больше.

Если сравнивать расчётные и экспериментальные значения, то мы увидим, что микросекундный масштаб намного больше, чем наблюдаемые времена в экспериментах по нестационарной флюоресцентной спектроскопии: в работе [113] сообщалось о временах 1,7 нс и 43 нс. Это говорит о том, что эффективные времена жизни существенно уменьшаются из-за безызлучательных процессов, а также, что существуют возможности для увеличения времени жизни, поскольку верхний предел диктуется скоростями излучательного затухания.

Понятно, что, в зависимости от начального возбуждения, динамика электронно-дырочной рекомбинации может меняться. В предыдущей главе мы показали, что процессы "термализации" носителей заряда к краям зон, в т.ч. переход горячих электронов с более высоких уровней возбуждения на первый возбужденный уровень на краю зоны проводимости, является достаточно быстрым процессом с пикосекундным временным диапазоном. И, если в случае с излучательной компонентой мы рассматривали и области с более высоким возбуждением и иной силой осциллятора, то для безызлучательной рекомбинации мы рассмотрим процесс начального возбуждения как переход одного электрона с ВЗМО к НВМО, т. е. с вершины зоны проводимости к низу валентной зоны.

Также добавим, что, как и в случае с излучательным процессом, учёт дополнительных каналов рекомбинации может или не повлиять на численное значение эффективного времени жизни, или уменьшить его. Поэтому, с этой точки зрения, мы получаем как минимум верхнюю границу для соответствующей теоретической модели, использующей определённый квантово-химический метод. Результаты расчёта безызлучательного времени жизни для Ce-UiO-66 представлены на рисунке 34.

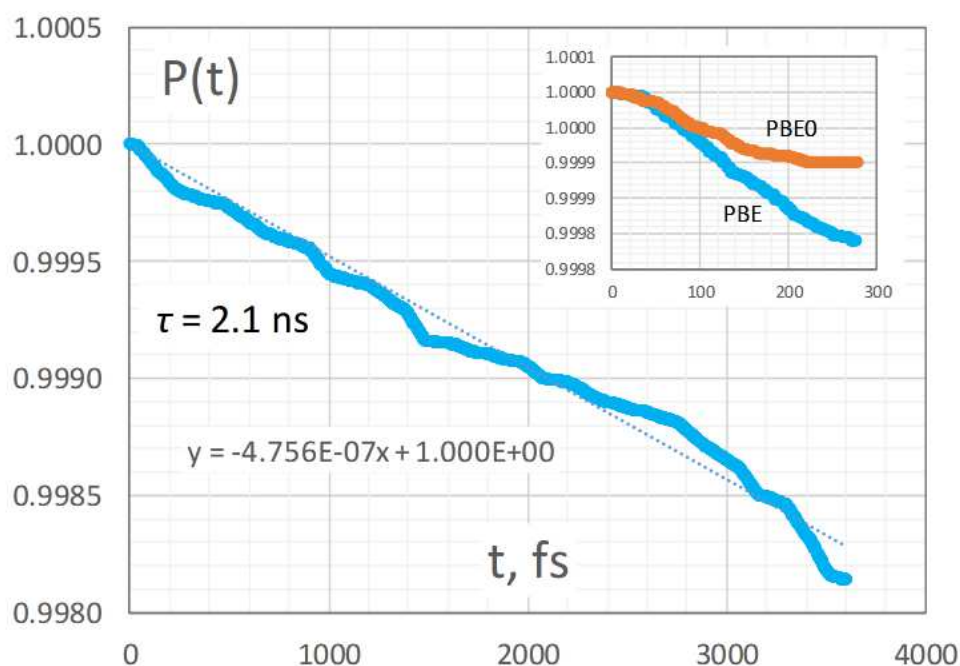


Рисунок 34. Уменьшение заселённости первого возбужденного уровня в зависимости от времени для Ce-UiO-66. Синий график — расчёт с помощью функционала PBE, оранжевый график — расчёт с помощью функционала PBE0.

Расчет динамики DISH с функционалами PBE и PBE0 даёт одинаковый наносекундный диапазон. Моделирование неадиабатической динамики с функционалом PBE даёт безызлучательное время 2,1 нс (таблица 7). Аналогичные результаты получаются с использованием функционала PBE0, при этом скорость рекомбинации остается в пределах того же порядка, а время близко к 2 нс. Усреднённые коэффициенты НАС для PBE и PBE0 сопоставимы по величине. Это говорит о том, что при моделировании неадиабатической динамики и расчёта траектории на основе PBE результаты могут не сильно отличаться по точности от PBE0, поэтому использование PBE, в тех случаях, когда PBE0 работает корректно, также может быть целесообразным.

Авторы экспериментальной работы указывают два времени характеризующих процесс распада состояния, это 1,7 нс, что крайне близко к рассчитанным величинам, и 43 нс [113]. Усреднённое с помощью весовых множителей время составляет 26,9 нс, т.е. различие с ним, как и в предыдущем

параграфе, составляет порядок величины. Понятно, что учёт большего числа состояний мог бы только незначительно ускорить теоретически предсказанный темп распада. Скорее всего, в этом случае использование более сложного квантово-химического метода могло бы изменить ситуацию.

Таблица 7. Сравнение излучательного, безызлучательного и эффективного времени рекомбинации и квантового выхода для Ce-UiO-66, рассчитанных с помощью функционалов PBE и PBE0, экспериментальные результаты по нестационарной флюоресцентной спектроскопии, из работы [113].

DFT функционал	τ_r , нс	τ_{nr} , нс	$\tau_{эфф}$, нс	$\eta_{теор}$, %	$\tau_{эксп}$, нс	$\eta_{эксп}$, %
PBE	$16 \cdot 10^3$	2,1	2,1	0,013	1,7	-
PBE0		~2	~2		43	

Сравнение скоростей в последних двух разделах наглядно показывает, что с одной стороны замещение металла может увеличить "предельное" значение излучательного времени жизни, а с другой – эффективные скорости соответствующих переходов могут быть увеличены за счёт безызлучательной рекомбинации. В следующем параграфе подробно показано, какие фононы в наибольшей степени участвуют в этих процессах.

4.2.3. Анализ характерных путей рекомбинации

Для того чтобы выявить, какие именно безызлучательные каналы, а именно типы фононных мод отвечают за передачу энергии колебательной подсистеме, мы проанализировали функции спектральной плотности для Ce-UiO-66. Результаты представлены на рисунке 35. Видно, что наиболее интенсивные пики в порядке возрастания соответствуют 1600 см^{-1} , 850 см^{-1} , 710 и 660 см^{-1} . При этом наиболее широкие пики расположены в области до 200 см^{-1} , в районе $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ и $600\text{--}750\text{ см}^{-1}$. В области выше 1750 см^{-1} расположены незначительное количество пиков слабой интенсивности, из чего можно сделать вывод, что наибольший вклад в процессы рекомбинации вносят низкочастотные колебания и, частично колебания в среднем диапазоне по сравнению с высокочастотными колебаниями.

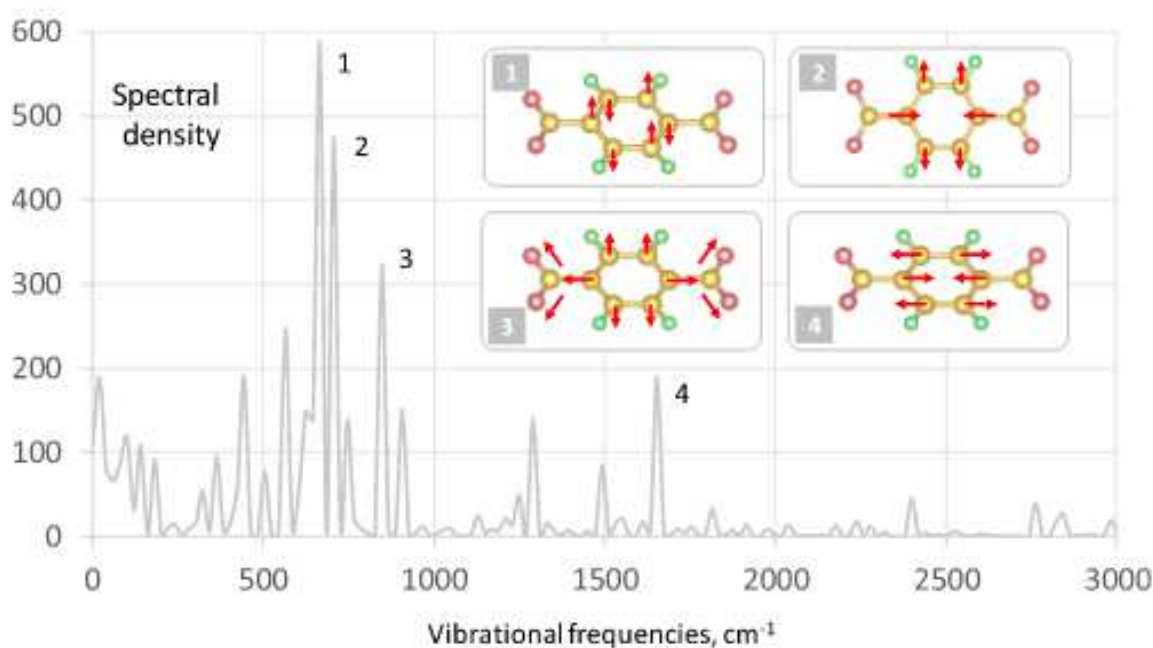


Рисунок 35. Функция спектральной плотности для переходов ВЗМО-НВМО в МОК Ce-UiO-66. Также для четырёх типов колебаний, соответствующих максимумам спектральной плотности приведены атомные смещения отдельно для лиганда.

Для дальнейшего анализа требуется рассмотреть колебательный спектр, уровни энергии и формы нормальных колебаний, которые соответствуют

приведённым выше диапазонам. По данным квантовохимических расчётов было показано, что наиболее "широкие" пики в районе 20 см^{-1} в основном обусловлены вращением бензольных колец, а наиболее интенсивный пик около 660 см^{-1} соответствует внеплоскостным искажениям типа "кресло" бензольных колец одновременно с колебательными движениями атомов кислорода и групп ОН в металлических кластерах, сопровождающихся растяжением связей Се–О и О–Н и изменением двугранных углов.

Также вклад вносят колебания кластера Се–О–Н в сочетании с антисимметричными искажениями в плоскости бензольного кольца примерно при 710 см^{-1} . Около 850 см^{-1} имеет место «дышащее» колебание лиганда, сопровождаемое внеплоскостными смещениями атомов водорода, способствующее процессу безызлучательной рекомбинации. И, наконец, колебания около 1600 см^{-1} представлены симметричными искажениями бензольного кольца с сохранением плоской структуры.

Можно ожидать, что блокирование описанных колебательных мод позволило бы снизить скорость безызлучательного канала, что должно привести к увеличению времени жизни и квантовой эффективности. Важность мягких, низкочастотных мод в безызлучательном механизме предполагает, что придание жёсткости самому каркасу МОК в качестве реальной стратегии продления времени жизни для экспериментальных исследований выглядит довольно перспективно. Для достижения этой цели можно предложить несколько подходов, в частности, выбор лиганда с изначально более жёсткой структурой, создание МОК-полимерных композитов, где взаимодействие с полимерами обеспечивает увеличение жёсткости [117] или внедрение различных гостевых молекул [28]. Недавно вышло экспериментальное сообщение о практической реализации одного из подходов для увеличения квантового выхода люминесценции, а именно за счет введения гостевых молекул в поры МОК [28].

4.3 Функционализация лигандов

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [118]⁶.

В этом разделе обсуждается влияние функционализации лиганда на время и пути безызлучательной рекомбинации. Для анализа механизмов рекомбинации в качестве объектов исследования были выбраны четыре структуры из семейства MIL: исходный MIL-125, в котором лиганд - это незамещённая ТФК и его монозамещённые аналоги с амино- (MIL-125-NH₂), гидроксо- (MIL-125-OH) и тιο- (MIL-125-SH) группами.

Исходная структура MIL-125 была взята из эксперимента [119] и затем из неё, с помощью программы ASE, были сконструированы геометрии остальных трёх МОК из серии. После параметры ячейки и положения атомов MIL-125-R были отрелаксированы с сохранением орторомбической симметрии. Все расчеты, включая оптимизацию параметров ячейки, молекулярную динамику и вычисление NAC, выполнены с использованием одного гибридного функционала плотности PBE0. Параметры ячеек отлично согласуются с доступными экспериментальными данными для MIL-125 и MIL-125-NH₂ (таблица 10 в приложении). Максимальное отклонение от эксперимента не превышает 1,3%.

Для описания плотности заряда использовался вспомогательный базис плоских волн с cutoff=600 Ry. Для описания электронного остова использовались GTN псевдопотенциалы: для атомов Ti, O/S, N, C и H —12, 6, 5, 4 и 1 электронов в валентной области, соответственно. Молекулярно-динамическая траектория получена с помощью BOMD: длина траектории—2 пс после уравнивания при 300 К.

⁶ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад М. А. Сызганцевой составил 80%. Согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, в публикациях отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

Активное пространство состояло из 3 занятых и 3 вакантных орбиталей, при этом было сконфигурировано 9 возбужденных состояний в дополнение к основному состоянию. NAMD была выполнена для 10 начальных условий и 10^4 стохастических реализаций. Процесс рекомбинации электронов и дырок описывался как переход из макросостояния, включающего возбуждения с/на 3 ВЗМО и 3 НВМО орбитали, в основное состояние. Влияние фазовой коррекции волновой функции оценивали, как описано в [120]. Оптический спектр был рассчитан в рамках реализованной в CP2K линейной теории возмущений функционала плотности, зависящей от времени, включая 10 нижних возбужденных состояний и используя $\text{cutoff} = 200 \text{ Ry}$.

4.3.1 Изменение электронной структуры

На рисунке 36 представлена функция плотности электронных состояний в MIL-125-X ($X = \text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{SH}$), спроектированная на атомные орбитали. Верх валентной зоны в исходном соединении MIL-125 соответствует орбиталям, центрированными на лиганде. Основной вклад в эти состояния вносят орбитали атомов углерода и кислорода. Замена водорода в бензольном кольце на NH_2 -, OH - или SH -группы приводит к появлению дополнительных лиганд-центрированных групп состояний в верхней части валентной зоны, при этом значительным вкладом обладают состояния атомов азота, кислорода или серы, соответственно. Это согласуется с данными, полученными ранее с помощью других методов [101, 121, 122]. Положение этих полос смещается вверх по энергии относительно остальных уровней валентной зоны примерно на 1,5 эВ в случае боковых групп NH_2 и SH и 1 эВ в случае OH группы. Край зоны проводимости в основном состоит из атомных орбиталей титана, кислорода, а также в определённой степени углерода, что, как и ожидалось [101, 123], приводит к сохранению их типа и локализации в практически неизменном виде при модификации лиганда. Появление новых состояний в валентной зоне и их сдвиг относительно края зоны в немодифицированной структуре, описанной в предыдущем разделе, естественно приводит к изменению фундаментальной ширины зоны, оцененной с помощью

энергий граничных орбиталей Кона-Шэма. Ширина запрещенной зоны уменьшается с 4,62 эВ в MIL-125 до 3,56 эВ в MIL-125-OH и 3,15 эВ в MIL -125-NH₂/SH. Оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитанная при равновесной геометрии с использованием TDDFT, меньше на 0,6–0,8 эВ: 3,86, 2,95, 2,54 и 2,56 эВ для R = H, OH, NH₂ и SH соответственно (таблица 8). Экспериментальные значения соответствуют примерно 3,6-3,8 эВ для MIL-125 и 2,6–2,8 эВ для MIL-125-NH₂. [121, 124]

Подводя промежуточные итоги, нужно сказать, что расчетные теоретические значения геометрических параметров, а также ширины зоны и других величин, характеризующих электронную структуру МОК, находятся в отличном согласии с имеющимися в наличии экспериментальными данными, что, в свою очередь, подтверждает адекватность выбранной "структурно-расчетной" модели.

Таблица 8. Физико-химические и NAMD характеристики МОК MIL-125-R (R = -H, -OH, -NH₂, -SH), полученные как с помощью расчетов, так и в эксперименте.

МОК	E _{расчёт} , эВ (DFT)	E _{расчёт} , эВ (TDDFT)	E _{эксп} , эВ	NAC, Ридберги	τ _{дефаз} , фс
MIL-125-H	4,62	3,86	3,6–3,8	9,30·10 ⁻⁶	~6
MIL-125-OH	3,56	2,95	-	1,27·10 ⁻⁵	~6
MIL-125-NH ₂	3,15	2,54	2,6–2,8	1,25·10 ⁻⁵	~7
MIL-125-SH	3,15	2,56	-	1,22·10 ⁻⁵	~6

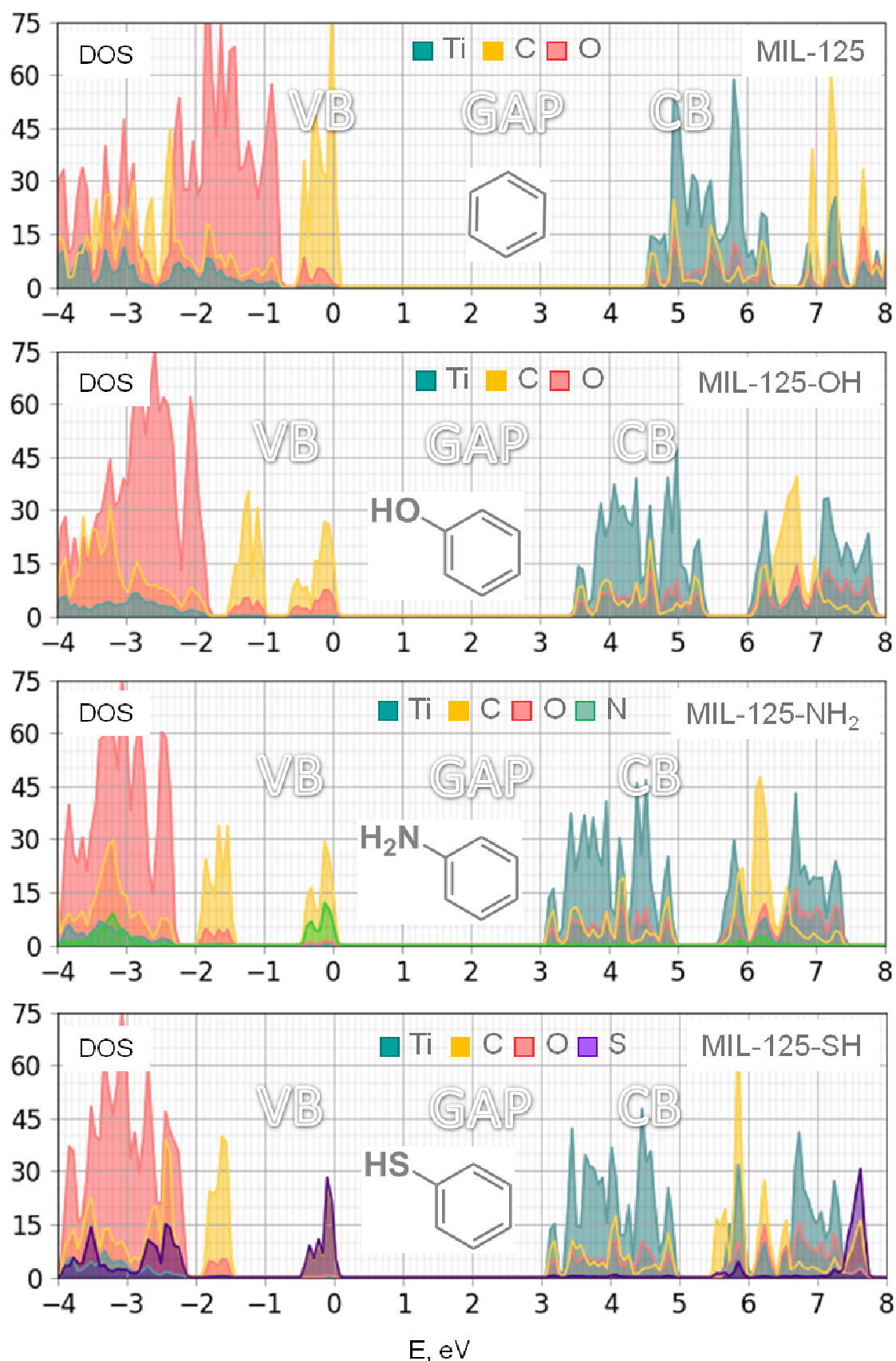


Рисунок 36. Сравнение плотностей состояний четырех МОК с различными заместителями (-H, -OH, -NH₂, -SH) в структуре лиганда.

4.3.2 Характеристические времена безызлучательной рекомбинации

При вычислении характеристического времени рекомбинации использовались графики убывания заселенности из возбужденного электронного макросостояния в основное (рисунок 37). Размер активного пространства был выбран в пределах трёх высших занятых орбиталей и трёх низших вакантных орбиталей (3×3). Данное активное пространство соответствует одному основному и девяти возбужденным микросостояниям. Следует отметить, что эти одноэлектронные состояния в активном пространстве покрывают энергетический интервал больше, чем значение kT при 300 К.

Еще одним важным аспектом, который может оказывать влияние на абсолютную величину моделируемых скоростей электронно-дырочной рекомбинации, является сохранение согласованности фаз волновых функций, используемых для вычисления NAC. Для этого требуется применение к орбиталям Кона-Шэма ступенчатой фазовой коррекции. С учётом того, что волновые функции вычисляются только в Γ -точке, фазовая коррекция будет соответствовать изменению знака волновой функции. При введении поправки, как и следовало ожидать, средний абсолютный неадиабатический коэффициент несколько увеличивается. Максимальная разница между средними нескорректированными и скорректированными коэффициентами составляет 26% относительно скорректированных значений NAC, т.е динамика рекомбинации должна несколько ускориться. Однако мы наблюдаем, что фазовая коррекция оказывает здесь лишь незначительное влияние на времена электронно-дырочной рекомбинации, поскольку в тестовом случае MIL-125 поправка составляет менее 0,5 нс.

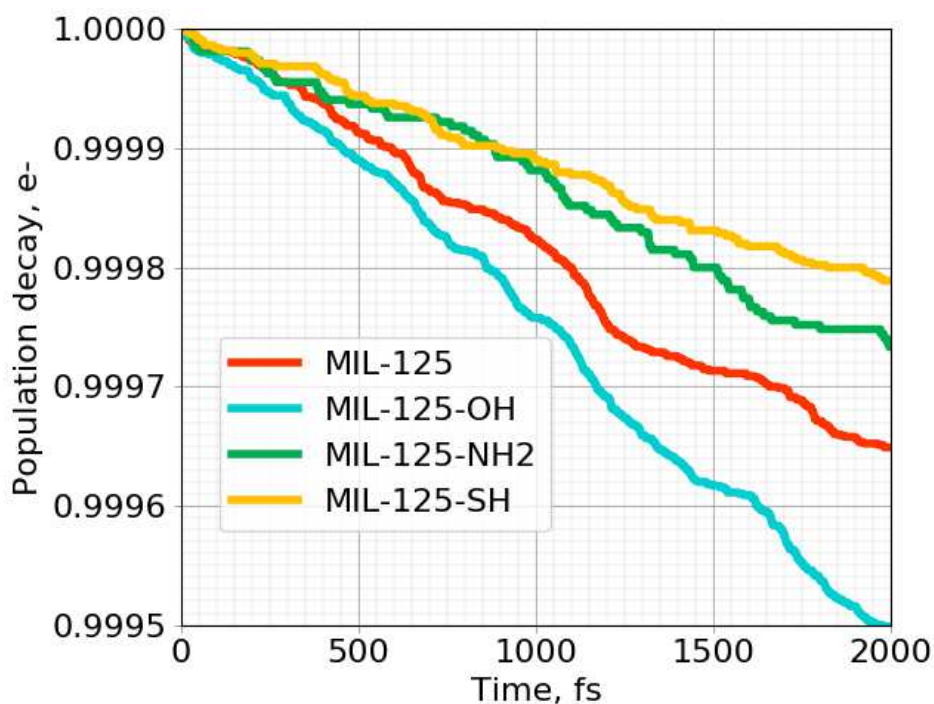


Рисунок 37. Уменьшение заселённости возбужденных состояний в зависимости от времени для MIL-125-R. Приведены кривые для четырёх МОК MIL-125-R ($R = -H, -OH, -NH_2, -SH$), рассчитанные с помощью функционала PBE0.

Все данные приведены в таблицах 8 и 9. Для MIL-125 расчётное время жизни составило 5,5 нс при обработке кривой убывания заселенности с использованием моноэкспоненциального закона. Экспериментальные значения для данного соединения изменяются от 1 нс, полученной с помощью спектроскопии нестационарного поглощения, до 7 нс в случае разрешенной во времени эмиссионной спектроскопии [78,80].

При этом для МОК с введенной в структуру амино-группой MIL-125-NH₂, теоретически предсказанное время электрон-дырочной рекомбинации составляет 7,5 наносекунд. В литературе есть экспериментальные данные, полученные тремя различными методами для этого соединения: спектроскопия нестационарного поглощения - 8-9 наносекунд, фотолуминесцентная спектроскопия с временным разрешением: 7 наносекунд и нестационарная эмиссионная спектроскопия - 14 нс [78-80,125]. При сравнении экспериментальных данных для двух МОК наглядно видна тенденция к увеличению эффективного времени жизни при переходе к

замещенному MIL-125-NH₂. Таким образом, более быстрая электронно-дырочная рекомбинация в MIL-125 по сравнению с MIL-125-NH₂ правильно предсказывается с помощью метода неадиабатической молекулярной динамики DISH. Кроме того, оба теоретических значения прекрасно согласуются с экспериментом, что подтверждает применимость методики на основе функционала PBE0 для количественного теоретического предсказания времени жизни носителей заряда в МОК.

Таблица 9. Сравнение времени рекомбинации для четырёх МОК MIL-125-R (R = -H, -OH, -NH₂, -SH), полученных с помощью молекулярной динамики DISH и различных экспериментальных методов [78-80,125].

МОК	$\tau_{\text{расчёт}}, \text{нс}$	$\tau_{\text{эксп}}(\text{TRPL}), \text{нс}$	$\tau_{\text{эксп}}(\text{TAS}), \text{нс}$	$\tau_{\text{эксп}}(\text{TRES}), \text{нс}$
MIL-125-H	5,5	-	1	7
MIL-125-OH	4,0	-	-	-
MIL-125-NH ₂	7,5	7	8-9	14
MIL-125-SH	9,0	-	-	-

Экспериментально измеренные времена жизни носителей заряда в MIL-125-OH и MIL-125-SH отсутствуют, поэтому используем эту возможность для прогнозирования и сравним с другими временами в серии. Время рекомбинации, предсказанное для MIL-125-OH, меньше, чем во всех трех других соединениях, хотя и достаточно близко ко времени, полученному для MIL-125. Это согласуется с большим средним абсолютным значением NAC в MIL-125-OH по сравнению с MIL-125 и самым быстрым временем дефазировки, обычно указывающим на быструю электронно-дырочную рекомбинацию [126]. Время жизни в MIL-125-SH ожидаемо близко к MIL-125-NH₂, оно составляет 9,0 нс, и является самым большим в серии.

Часто более широкая запрещенная зона указывает на более медленную скорость рекомбинации, обусловленной электрон-фононным взаимодействием. Однако, в литературе есть примеры, в которых наблюдается обратная тенденция

[126]. Похожим образом дело обстоит и с MIL-125 и его производными: несмотря на большую фундаментальную и оптическую запрещённую зону, MIL-125 имеет более высокую скорость рекомбинации по сравнению с производными, включающими $-\text{NH}_2$ и $-\text{SH}$ группы. Это объясняется тем, что скалярные коэффициенты неадиабатического связывания d_{ij} обратно зависят не только от ширины запрещенной зоны, но и составляющих $\langle \psi_i | \nabla_R H | \psi_f \rangle$ и $\dot{R}$:

$$d_{ij} = \langle \psi_i | \nabla_R H | \psi_f \rangle \cdot \dot{R} = \frac{\langle \psi_i | \nabla_R H | \psi_f \rangle}{\varepsilon_f - \varepsilon_i} \cdot \dot{R}$$

Средние абсолютные значения коэффициентов неадиабатического связывания для рассматриваемого макросостояния (3×3) в замещенных соединениях достаточно близки между собой, времена дефазировки также соответствуют одному порядку величин (таблица 8). Отметим, что средние НАС, вычисленные на траектории с PBE0, равны порядка $10^{-6} - 10^{-5}$ Ry, что аналогично полученным значениям для серии UiO-66. В конечном счёте, это приводит к тому, что соответствующие временные диапазоны электрон-дырочной рекомбинации, наблюдаемые в обеих сериях МОК, сопоставимы.

4.3.3 Анализ характерных путей рекомбинации

Для всех четырех соединений наблюдается сходство типов колебаний, вносящих наибольший вклад в безызлучательную электронно-дырочную рекомбинацию. А именно, они включают в себя колебания бензольных колец и карбоксилатных групп, зачастую связанных с нормальными модами, обусловленными колебаниями атомов металлического узла. Однако, из-за различной функционализации лиганда каждый случай имеет свою специфику, проявляющуюся в положении и интенсивности пиков функции спектральной плотности. График спектральной плотности практически одинаков для всех межзонных одноэлектронных переходов в пределах активного пространства, поэтому проанализируем его для случая 1-0.

На рисунке 38 приведены четыре графика спектральной функции плотности для серии MIL-125-X ($X = -H, -OH, -NH_2, -SH$). Видно, что для MIL-125 наиболее интенсивный пик располагается примерно около $820-830\text{ см}^{-1}$, причем пик достаточно острый и высокий по сравнению с другими соединениями. По данным анализа колебательного спектра (рисунок 39) эта область частот соответствует деформационным колебаниям групп COO^- , сопряженных с искажениями бензольных колец в плоскости и колебаниями OH-групп на атомах Ti внутри кластеров $Ti_8O_8(OH)_4$. В этом случае заметно влияние присутствия групп OH в металлическом узле на безызлучательную рекомбинацию. Вблизи этой области в районе $\sim 800-810\text{ см}^{-1}$ располагаются деформационные колебания O-Ti-O. В районе более высоких частот, т.е. $\sim 840\text{ см}^{-1}$, находятся деформационные колебания группы COO, сопровождающиеся малоамплитудными колебаниями Ti-O.

Спектральные плотности MIL-125-OH и MIL-125 похожи, хотя в случае MIL-125-OH появляется резкий двойной пик, сдвинутый в сторону более низких частот: примерно $700-780\text{ см}^{-1}$. Колебания при 700 см^{-1} , как и у MIL-125, имеют вклад от "дыхательных" мод бензольного кольца в плоскости, сложных валентных колебаний Ti-O в металлическом узле, деформационных колебаний COO-группы

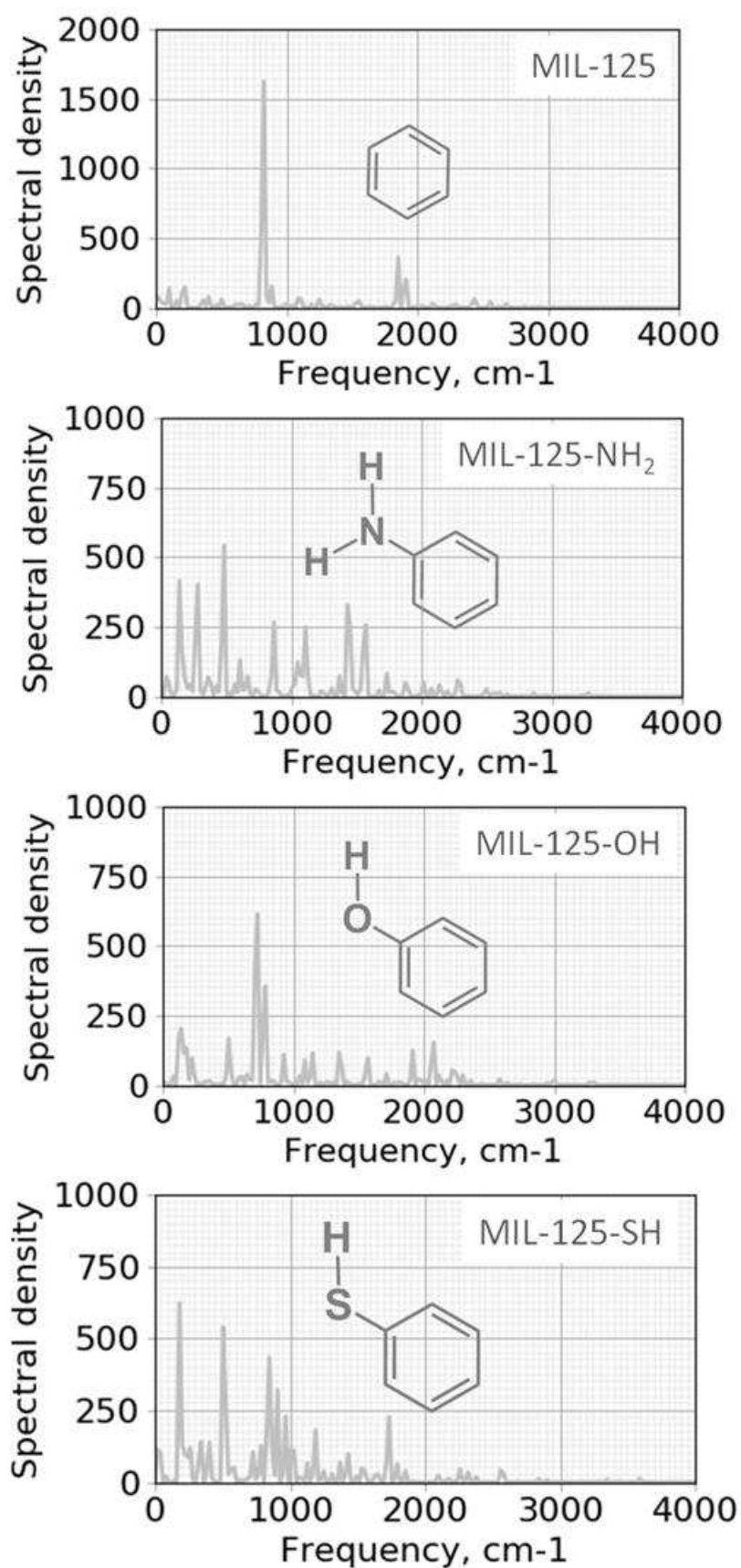


Рисунок 38. Функция спектральной плотности для MIL-125-R.

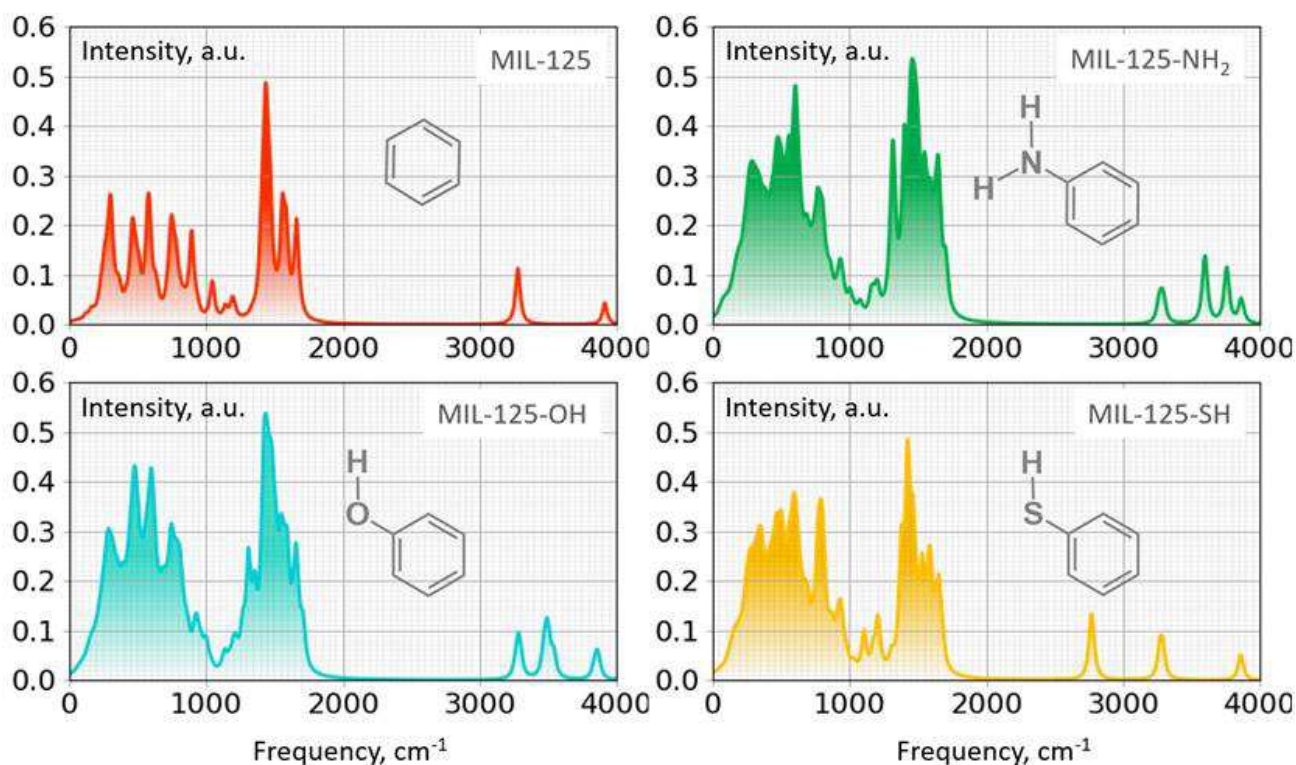


Рисунок 39. Колебательные спектры для МОК MIL-125-R (R = -H, -OH, -NH₂, -SH). Серым цветом приведены соответствующие заместители, для уширения использовался лоренцевский контур с параметром 20 см⁻¹.

и дополнительно внеплоскостных колебаний группы OH в лиганде. В отличие от MIL-125, совместные колебания OH-группы лиганда и OH-групп на металлических узлах проявляются около 780 см⁻¹. Это различие также проявляется в спектре колебательных частот, на рисунке 39 видно перераспределение плотности в области низких частот и появление дополнительных пиков, характерных для колебаний OH-группы.

Спектральная плотность в MIL-125-NH₂ разбита на несколько сопоставимых вкладов. Резонансные фононы можно разделить на две категории: низкочастотная группа (~150 см⁻¹, ~300 см⁻¹, ~500 см⁻¹), соответствующие «дыхательным» модам кластеров титана и другим колебаниям атомов Ti и O, связанными с колебаниями группы -NH₂; и группа средних частот —внеплоскостные и плоскостные колебания бензольного кольца (~1000 см⁻¹, ~1430 см⁻¹), также с участием -NH₂.

По сравнению с MIL-125, MIL-125-SH также имеет качественно иной спектр резонансных фононов с основным вкладом низкочастотных мод, так же как и для MIL-125-NH₂. Сравнивая самый низкий переход ВЗМО-НВМО, а также другие переходы с участием ВЗМО, во всех случаях нужно отметить множество мягких фононов в области 0-500 см⁻¹ с максимумом около 200 см⁻¹, которые способствуют безызлучательному распаду возбужденного состояния. В частности, по данным анализа колебательных частот (рисунок 39) в этот диапазон частот попадают колебания групп SH и моды металлического кластера, включающие смещения как атомов Ti, так и атомов O. Пик около 500 см⁻¹ соответствует совместным колебаниям кластера диоксида титана и его OH-групп вместе с валентными колебаниями в лиганде. Моды около 855-890 см⁻¹ при анализе форм нормальных колебаний соответствуют колебаниям OH-групп в титановом узле, деформационными колебаниями угла между группой SH и бензольным кольцом, а также различным искажениям бензольных колец. Кроме того, в окрестности 1000 см⁻¹ находятся сложные деформационные колебания, в которых задействованы как группы -SH, так и -H, выходящие из плоскости бензольного кольца. Наконец, небольшой пик при 1700 см⁻¹ соответствует плоскостным искажениям бензольного кольца, сопровождающимся изменением внутренних углов между C-C связями и колебаниями группы COO-. Если говорить о наиболее интенсивном фоновом пике, находящимся около ~200 см⁻¹, то он соответствует мягким фоновым модам, в которых одновременно задействованы практически все атомы в решётке. Таким образом, функционализация лиганда изменяет распределение фононов, участвующих в процессе релаксации: либо за счёт усиления связи узел-лиганд, либо за счёт увеличения вклада низкочастотных фононов, что способствует относительному замедлению рекомбинации.

Как видно по значениям времён безызлучательной рекомбинации, функционализация лигандов в этом случае является скорее методом тонкой настройки указанного параметра. Это согласуется и со значениями модулей

коэффициентов неадиабатичности — они тоже близки. При этом различающаяся картина колебаний в спектральной функции плотности позволяет выдвинуть гипотезу о том, что стратегия блокировки описанных выше колебаний, может значительно отличаться, если мы захотим добиться изменения параметров рекомбинации. В одном случае может понадобиться точечное связывание функциональных групп, например, за счёт гостевых молекул растворителя. В других, большее влияние оказывает общая жёсткость всего каркаса, и здесь могут сыграть роль другие виды модификации.

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.

6. 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 несовершенных 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 литературы

1. *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.
2. *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.
3. *Guillerm V. and Maspoch D.* Geometry Mismatch and Reticular Chemistry: Strategies To Assemble Metal–Organic Frameworks with Non-default Topologies // *JACS*.— 2019.— V. 141, №42.— P. 16517-16538.
4. *Bennett T.D. and Cheetham A.K.* Amorphous Metal–Organic Frameworks // *Accounts of Chemical Research*. — 2014. — V. 47, №5. — P. 1555-1562.
5. *Luo, Y., Ahmad, M., Schug, A., Tsotsalas, M.* Rising Up: Hierarchical Metal–Organic Frameworks in Experiments and Simulations // *Adv. Mater.*. — 2019. — V. 31. — P. 1901744.
6. *Férey G.* Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future // *Chem. Soc. Rev.*. — 2008. — V. 37, №1. — P. 191–214.
7. *Geng K., He T., Liu R., Dalapati S., Tan K. T., Li Z., Tao S., Gong Y., Jiang Q., and Jiang D.* Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions // *Chemical Reviews*.— 2020.— V. 120, №16.— P. 8814-8933.
8. *Coudert F.-X., Fuchs A. H.* Computational characterization and prediction of metal–organic framework properties // *Coordination Chemistry Reviews*.— 2016.— V. 307.— P. 211-236.
9. *Mellot Draznieks C., Newsam J. M., Gorman A. M., Freeman C. M., Férey G.* De Novo Prediction of Inorganic Structures Developed through Automated Assembly

of Secondary Building Units (AASBU Method) // *Angew. Chem. Int. Ed.*.— 2000.— V. 39.— P. 2270–2275.

10. Database of Zeolite Structures (Structure Commission of the International Zeolite Association): <http://www.iza-structure.org/databases>

11. Reticular Chemistry Structure Resource: <http://rcsr.net>

12. *Ferey G.* A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area // *Science*.— 2005.— V. 309.— P. 2040–2042.

13. *Xiao X., Zou L. L., Pang H., Xu Q.* Synthesis of Micro/Nanoscaled Metal-Organic Frameworks and Their Direct Electro-chemical Applications // *Chem. Soc. Rev.*.— 2020.— V. 49.—P. 301–331.

14. *Borboudakis G., Stergiannakos T., Frysali M. et al.* Chemically intuited, large-scale screening of MOFs by machine learning techniques // *npj Comput Mater.*.— 2017.— V. 3.— P. 40.

15. *Wilmer, C.E., Snurr, R.Q.* Large-Scale Generation and Screening of Hypothetical Metal-Organic Frameworks for Applications in Gas Storage and Separations // *Topics in Current Chemistry*.— 2013.— V. 345.— P. 257–289.

16. *Chung Y. G., Camp J., Haranczyk M., Sikora B. J., Bury W., Krungleviciute V., Yildirim T., Farha O. K., Sholl D. S., Snurr R. Q.* Computation-Ready, Experimental Metal–Organic Frameworks: A Tool To Enable High-Throughput Screening of Nanoporous Crystals // *Chem. Mater.*.— 2014.— V. 26.—P. 6185–6192.

17. Cambridge Structural Database: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/CSD.aspx>

18. *Кустов Л. М., Куделин А. И., Исаева В. И.* Строение и периодичность свойств металл-органических каркасов // *Журнал физической химии*.— 2019.— Т. 93.— № 12.— С. 1763–1772.

19. Mancuso J. L., Mroz A. M., Le K. N., Hendon C. H. Electronic Structure Modeling of Metal–Organic Frameworks // *Chemical Reviews*.— 2020.— V. 120.— P. 8641–8715.

20. Lin C.-K., Zhao D., Gao W.-Y., Yang Z., Ye J., Xu T., Ge Q., Ma S., D.-J. Liu Tunability of Band Gaps in Metal–Organic Frameworks // *Inorganic Chemistry*.— 2012.— V. 51, № 16.— P. 9039–9044.

21. Hu Z., Deiberta B. J., Li J. Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection // *Chem. Soc. Rev.*— 2014.— V. 43.—P. 5815–5840.

22. Ajayan Z., Mandl G.A., Donnarumma P.R., Quezada-Novoa V., Bicalho H.A., Titi H.M., Capobianco J.A., and Howarth A.J. Modulating Photo- and Radioluminescence in Tb (III) Cluster-Based Metal–Organic Frameworks // *ACS Materials Letters*. — 2022. — V. 4, №6. — P. 1025–1031.

23. Li C., Xu H., Gao J., Du W., Shanguan L., Zhang X., Lin R.-B., Wu H., Zhou W., Liu X., Yao J. and Chen B. Tunable titanium metal–organic frameworks with infinite 1D Ti–O rods for efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution // *J. Mater. Chem. A*. — 2019. — V. 7. — P. 11928–11933.

24. Karthik P., Pandikumar A., Preeyanghaa M., Kowsalya M., Neppolian B. Amino-functionalized MIL-101(Fe) metal-organic framework as a viable fluorescent probe for nitroaromatic compounds // *Microchimica Acta*. — 2017. — V. 184. — P. 2265–2273.

25. Yang J., Ruan B., Ni W., Tsai L.-C., Ma N., Shi D., Jiang T. and Tsai F.-C. UiO-66-(OH)₂ Derived Porous Fluorescence Tunable Materials by Doping with Carbon Dots // *ECS J. Solid State Sci. Technol.*. — 2021. — V. 10. — P. 106011.

26. Zhang G., Yin J., Song X. and Fei H. A moisture-stable organosulfonate-based metal–organic framework with intrinsic self-trapped white-light emission // *Chem. Commun.*. — 2020. — V. 56, №9. — P. 1325–1328.

27. Wei Z., Gu Z.-Y., Arvapally R. K., Chen Y.-P., McDougald R. N., Ivy J. F., Yakovenko A. A., Feng D., Omary M. A., Zhou H.-C. Rigidifying Fluorescent Linkers by Metal–Organic Framework Formation for Fluorescence Blue Shift and Quantum Yield Enhancement // *JACS*. — 2014. — V. 136, №23. — P. 8269–8276.
28. Lustig W. P., Teat S. J., Li J. Improving LMOF luminescence quantum yield through guest-mediated rigidification // *J. Mater. Chem. C*. — 2019. — V. 7. — P. 14739–14744.
29. Wu X.-P., Choudhuri I., Truhlar D. G. Computational Studies of Photocatalysis with Metal–Organic Frameworks // *Energy & Environmental Materials*. — 2019. — V. 2, № 4. — P. 251-263.
30. Mardirossian N., Head-Gordon M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals // *Molecular Physics*. — 2017. — V. 115. — P. 2315-2372.
31. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* — 1980. — V. 58. — P. 1200–1211.
32. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — V. 77. — P. 3865– 3868.
33. Adamo C., Barone V. Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: The PBE0 Model // *J. Chem. Phys.* — 1999. — V. 110. — P. 6158–6170.
34. 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.

35. *Wu X.-P., Gagliardi L., Truhlar D. G.* Multilink F* Method for Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Calculations of Complex Systems // JCTC. — 2019. — V. 15, № 7. — P. 4208-4217.
36. *Schroder D. K.* Semiconductor Material and Device Characterization. — 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.. 2006. — P. 790.
37. *Pelant, I., Valenta, J.* Luminescence Spectroscopy of Semiconductors. — Oxford University Press: Oxford, 2012.
38. *Грибковский В. П.* Теория поглощения и испускания света в полупроводниках.— Минск: Наука и техника, 1975.— с. 464.
39. *Абакумов В.Н., Перель В.И., Ясиевич И.Н.* Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. — СПб., Изд- во ПИЯФ РАН, 1997.— с. 366.
40. *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии.— М: Москва, 2006.— с. 683.
41. *Neukirch A.J., Hyeon-Deuk K., Prezhd O.V.* Time-Domain Ab Initio Modeling of Excitation Dynamics in Quantum Dots // Coord. Chem. Rev.. — 2014. — V. 263. — P. 161–181.
42. *Akimov A. V., Prezhd O. V.* The Pyxaid Program for Non-Adiabatic Molecular Dynamics in Condensed Matter Systems // JCTC. — 2013. — V. 9. — P. 4959–4972.
43. *Long R., Fang W., Prezhd O. V.* Moderate Humidity Delays Electron–Hole Recombination in Hybrid Organic–Inorganic Perovskites: Time-Domain Ab Initio Simulations Rationalize Experiments// The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2016. — V. 7, №16. — P. 3215–3222.
44. *Sholl D. S., Lively R. P.* Defects in Metal–Organic Frameworks: Challenge or Opportunity? // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2015. — V. 6, №17. — P. 3437–3444.

45. *Miao T.J., Tang J.* Characterization of charge carrier behavior in photocatalysis using transient absorption spectroscopy // *J. Chem. Phys.*. — 2020. — V. 152. — P. 194201.
46. *Péan E. V., Dimitrov S., et al.* Interpreting time-resolved photoluminescence of perovskite materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.*. — 2020. — V. 22. — P. 28345–28358.
47. *Pattengale B., Ostresh S., Schmuttenmaer C. A., Neu J.* Interrogating Light-initiated Dynamics in Metal–Organic Frameworks with Time-resolved Spectroscopy // *Chemical Reviews*. — 2022. — V. 122, №1. — P. 132-166.
48. *Akimov A. V., Prezhdov O. V.* Advanced Capabilities of the Pyxaid Program: Integration Schemes, Decoherence Effects, Multi-excitonic States, and Field-Matter Interaction // *JCTC*. — 2014. — V. 10. — P. 789–804.
49. *Akimov A. V., Neukirch A. J., Prezhdov O. V.* Theoretical Insights into Photoinduced Charge Transfer and Catalysis at Oxide Interfaces // *Chemical Reviews*. — 2013. — V. 113. — P. 4496-4565.
50. *Tully J. C.* Molecular Dynamics with Electronic Transitions // *J. Chem. Phys.*. — 1990. — V. 93. — P. 1061–1071.
51. *Prezhdov O. V., Duncan W. R., Prezhdov V. V.* Dynamics of the Photoexcited Electron at the Chromophore-Semiconductor Interface // *Acc. Chem. Res.* — 2008. — V. 41. — P. 339–348.
52. *Jaeger H. M., Fischer S., Prezhdov O. V.* Decoherence-Induced Surface Hopping // *J. Chem. Phys.*. — 2012. — V. 137. — P. 22A545.
53. *Snoke D.* Solid State Physics: Essential Concepts (2 nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press. — 2020.

54. Syzgantseva M.A., Stepanov N.F., Syzgantseva O.A. Carrier lifetimes and recombination pathways in metal-organic frameworks // Journal of Physical Chemistry Letters. — 2019. — V. 10, № 17. — P. 5041–5046.

55. 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.

56. 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.

57. Kühne T. D., Iannuzzi M., Del Ben M., Rybkin V. V. ,Seewald P., Stein F., Laino T., Khaliullin R. Z., Schütt O. ,Schiffmann F., Golze D., Wilhelm J., Chulkov S. et al. CP2K: An Electronic Structure and Molecular Dynamics Software Package - Quickstep: Efficient and Accurate Electronic Structure Calculations // J. Chem. Phys.. — 2020. — V. 152. — P. 194103.

58. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I., 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.

59. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C.,Ceresoli D., Cococcioni M. et al. Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum ESPRESSO // J. Phys.: Condens. Matter. — 2017. — V. 29. — P. 465901.

60. 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.

61. *Guidon M., Hutter, J., Vande Vondele J.* Auxiliary Density Matrix Methods for Hartree-Fock Exchange Calculations // JCTC. — 2010. — V. 6. — P. 2348–2364.
62. *Goedecker S., Teter M., Hutter J.* Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.. — 1996. — V. 54, №3. — P. 1703–1710.
63. *Garrity K. F., Bennett J. W., Rabe K. M., Vanderbilt D.* Pseudopotentials for High-Throughput DFT Calculations // Comput. Mater. Sci.. — 2014. — V. 81. — P. 446–452.
64. *Casida M. E.* Time-Dependent Density-Functional Theory for Molecules and Molecular Solids // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. — 2009.— V. 914. — P. 3–18.
65. *Togo A., Tanaka I.* First Principles Phonon Calculations in Materials Science. Scr. Mater..— 2015.—V.108.— P. 1–5.
66. *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data // J. Appl.Crystallogr.. — 2011. — V. 44.— P. 1272–1276.
67. *Larsen A. H., Mortensen J. J., Blomqvist J., Castelli I. E., Christensen R., Dulak M., Friis J., Groves M. N., Hammer B., Hargus C., et al* The Atomic Simulation Environment-A Python Library for Working with Atoms // J. Phys. Condens. Matter. — 2017. — V. 29. — P. 273002.
68. *Nosé S.* A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular-Dynamics Methods // J. Chem. Phys..— 1984. — V. 81.—P. 511–519.
69. *Hoover W. G.* Canonical Dynamics - Equilibrium Phase-Space Distributions // Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.. — 1985. — V. 31. —P. 1695–1697.
70. *Duncan W. R., Stier W. M., Prezhdov O. V.* Ab Initio Nonadiabatic Molecular Dynamics of the Ultrafast Electron Injection Across the Alizarin-TiO₂ Interface // JACS. — 2005. — V. 127. — P. 7941-7951.

71. Syzgantseva O. A., Puska M., Laasonen K. Physical Factors Affecting Charge Transfer at the Pe-COOH-TiO₂ Anatase Interface // J. Phys. Chem. C.— 2014. — V. 118. — P. 25310–25319.

72. Syzgantseva O. A., Puska M., Laasonen K. Impact of Ga–V Co doping on Interfacial Electron Transfer in Dye-Sensitized TiO₂ // Journal of Physical Chemistry Letters. —2015. — V. 6. — P. 2603–2607.

73. Syzgantseva O. A., Puska M., Laasonen K. Charge Transfer at the Hybrid Interfaces in the Presence of Water: A Theoretical Study // J. Phys. Chem. C. — 2015. — V. 119. — P. 28347–28352.

74. Sato K., Pradhan E., Asahi R., Akimov A. V. Charge Transfer Dynamics at the Boron Subphthalocyanine Chloride/C-60 Interface: Non-Adiabatic Dynamics Study with LIBRA-X // PCCP.— 2018.—V. 20.— P. 25275-25294.

75. Akimov A. V. LIBRA: An Open-Source "Methodology Discovery" Library for Quantum and Classical Dynamics Simulations // J. Comput. Chem.— 2016.— V. 37.— P. 1626-1649.

76. Oliphant T. E. A guide to NumPy. Trelgol Publishing USA.— 2006.— V. 1.

77. Li Y., Fu Y., Ni B., Ding K., Chen W., Wu K., Huang X. and Zhang Y. Effects of ligand functionalization on the photocatalytic properties of titanium-based MOF: A density functional theory study // AIP Advances. — 2018. — V. 8. — P. 035012.

78. 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.

79. Santaclara J. G., Nasalevich M. A., Castellanos S., Evers W.H., Spoor F. C. M., Rock K., Siebbeles L. D. A., Kapteijn F., Grozema F., Houtepen A., Gascon J., Hunger J., van der Veen M.A. Organic Linker Defines the Excited-State Decay of

Photocatalytic MIL-125(Ti)-Type Materials // ChemSusChem. — 2016. — V. 9. — P. 388–395.

80. Wang J., Cherevan A. S., Hannecart C., Naghdi S., Nandan S. P., Gupta T., Eder D. Ti-based MOFs: New Insights on the Impact of Ligand Composition and Hole Scavengers on Stability, Charge Separation and Photocatalytic Hydrogen Evolution // Appl.Catal. B. — 2021. — V. 283.— P. 119626.

81. Chen L., Wang H.-F., Li C., Xu Q. Bimetallic Metal–Organic Frameworks and Their Derivatives // Chem. Sci.. — 2020. — V. 11. — P. 5369–5403.

82. 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 // JACS. — 2019. — Vol. 141, № 15.— P. 6271–6278.

83. Helali Z., Jedidi A., Syzgantseva O. A., Calatayud M., Minot C. Scaling reducibility of metal oxides // Theor. Chem. Acc.. — 2017.— V. 136.—P. 100.

84. Xu Y., Schoonen M. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals // Am. Mineral.— 2000.— V. 85.— P. 543.

85. Robertson J. High dielectric constant oxides // Eur. Phys. J. Appl. Phys.— 2004. — V. 28.— P. 265–291.

86. Ohta A., Yamaoka M., Miyazaki S. Photo electron spectroscopy of ultrathin yttrium oxide films on Si (100) // Microelectronic Engineering.— 2004.— V. 72.— P. 154–159.

87. Afanas'ev V.V. Electron Band Alignment at Interfaces of Semiconductors with Insulating Oxides: An Internal Photoemission Study // Advances in Condensed Matter Physics.— 2014.— P. 301302.

88. Liu X., Shi Y., Dong Y., Li H., Xia Y., Wang H. A facile solvothermal approach for the synthesis of novel W-doped TiO₂ nanoparticles/reduced graphene oxide

composites with enhanced photodegradation performance under visible light irradiation // *New J. Chem.* — 2017.— V. 41.— P. 13382–13390.

89. *Lammert M., Wharmby M. T., Smolders S., Bueken B., Lieb A., Lomachenko K. A., Vos D. D., Stock N.* Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity // *Chem. Commun.*— 2015. — V. 51.— P. 12578–2581.

90. *Sun D., Liu W., Qiu M., Zhang Y., Li Z.* Introduction of a mediator for enhancing photocatalytic performance via post-synthetic metal exchange in metal-organic frameworks (MOFs) // *Chem. Commun.*— 2015.— V. 51.— P. 2056– 2059.

91. *Leclerc H., Devic T., Devautour-Vinot S., Bazin P., Audebrand N., Férey G., Daturi M., Vimont A., Clet G.* Influence of the Oxidation State of the Metal Center on the Flexibility and Adsorption Properties of a Porous Metal Organic Framework: MIL-47(V) // *J. Phys. Chem. C.*— 2011.— V. 115.— P. 19828–19840.

92. *Assi H., Mouchaham G., Steunou N., Devic T., Serre C.* Titanium coordination compounds: from discrete metal complexes to metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.*— 2017.— V. 46.— P. 3431– 3452.

93. *Sargazi G., Afzali D., Mostafavi A., Ebrahimipour S. Y.* Ultrasound-assisted facile synthesis of a new tantalum(V) metal-organic framework nanostructure: Design, characterization, systematic study, and CO₂ adsorption performance // *J. Solid State Chem.*— 2017.— V. 250.— P. 32– 48.

94. *Nguyen H. G. T., Schweitzer N. M., Chang C.-Y., Drake T. L., So M. C., Stair P. C., Farha O. K., Hupp J. T., Nguyen S. T.* Vanadium-Node-Functionalized UiO-66: A Thermally Stable MOF-Supported Catalyst for the Gas-Phase Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexene // *ACS Catal.*— 2014.— V. 4.— P. 2496– 2500.

95. *Cadiau A., Adil K., Bhatt P. M., Belmabkhout Y., Eddaoudi M.* A metal-organic framework-based splitter for separating propylene from propane // *Science.*— 2016.— V. 353.— P. 137– 140.

96. 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.
97. Musho T., Li J. T., Wu N. Q. Band Gap Modulation of Functionalized Metal-Organic Frameworks // PCCP.— 2014.— V. 16.— P. 23646– 23653.
98. Grau-Crespo R., Aziz A., Collins A. W., Crespo-Otero R., Hernandez N. C., Rodriguez-Albelo L. M., Ruiz-Salvador A. R., Calero S., Hamad S. Modelling a Linker Mix-and-Match Approach for Controlling the Optical Excitation Gaps and Band Alignment of Zeolitic Imidazolate Frameworks // Angew. Chem., Int. Ed.— 2016.— V. 55.— P. 16012– 16016.
99. Butler K. T., Hendon C. H., Walsh A. Electronic Chemical Potentials of Porous Metal-Organic Frameworks // JACS.— 2014.— V. 136.— P. 2703– 2706.
100. Hendrickx K., Vanpoucke D. E. P., Leus K., Lejaeghere K., Van Yperen-De Deyne A., Van Speybroeck V., Van Der Voort P., Hemelsoet K. Understanding Intrinsic Light Absorption Properties of UiO-66 Frameworks: A Combined Theoretical and Experimental Study // Inorganic Chemistry.— 2015.— V. 54.— P. 10701– 10710.
101. Li Y., Fu Y. Q., Ni B. L., Ding K. N., Chen W. K., Wu K. C., Huang X., Zhang Y. F. Effects of Ligand Functionalization on the Photocatalytic Properties of Titanium-Based MOF: A Density Functional Theory Study // AIP Adv.— 2018.— V. 8.— P. 035012.
102. Syzgantseva O. A., Tognetti V., Joubert L., Boulange A., Peixoto P. A., Leleu S., Franck X. Electronic Excitations in Epicocconone Analogues: TDDFT Methodological Assessment Guided by Experiment // J. Phys. Chem. A.— 2012.— V. 116.— P. 8634– 8643.
103. Guillerm V., Maspoch D. Geometry Mismatch and Reticular Chemistry: Strategies to Assemble Metal-Organic Frameworks with Non-default Topologies // JACS.— 2019.— V. 141.— P. 16517– 16538.

104. Kuc A., Enyashin A., Seifert G. Metal-Organic Frameworks: Structural, Energetic, Electronic, and Mechanical Properties // J. Phys. Chem. B.— 2007.— V. 111.— P. 8179– 8186.

105. Syzgantseva M. A., Syzgantseva O. A. QTAIM Method for Accelerated Prediction of Band Gaps in Perovskites // Theor. Chem. Acc.— 2019.— V. 138.— P. 52.

106. Lee Y., Kim S., Kang J. K., Cohen S. M. Photocatalytic CO₂ Reduction by a Mixed Metal (Zr/Ti), Mixed Ligand Metal-Organic Framework Under Visible Light Irradiation // Chem. Commun.— 2015.— V. 51.— P. 5735– 5738.

107. Yang Q., Guillerm V., Ragon F., Wiersum A. D., Llewellyn P. L., Zhong C., Devic T., Serre C., Maurin G. CH₄ storage and CO₂ capture in highly porous zirconium oxide based metal-organic frameworks // Chem. Commun.— 2012. — V. 48. — P. 9831–9833.

108. Portillo A. S., Baldovi H. G., Fernandez M. T. G., Navalon S.,Atienzar P., Ferrer B., Alvaro M., Garcia H., Li Z. H. Ti as Mediator in the Photoinduced Electron Transfer of Mixed-Metal NH₂-UiO-66(Zr/Ti): Transient Absorption Spectroscopy Study and Application in Photovoltaic Cell // J. Phys. Chem. C. — 2017. — V. 121. — P. 7015–7024.

109. 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.

110. Wu X. P., Gagliardi L., Truhlar D. G. Metal Doping in Cerium Metal-Organic Frameworks for Visible-Response Water Splitting Photocatalysts // J. Chem. Phys.— 2019. — V. 150.— P. 041701.

111. Wu X. P., Gagliardi L., Truhlar D. G. Cerium Metal-Organic Framework for Photocatalysis // JACS. — 2018. — V. 140. — P. 7904–7912.

112. *Caballero-Mancebo E., Cohen B., Smolders S., De Vos D. E., Douhal A.* Unravelling Why and to What Extent the Topology of Similar Ce-Based MOFs Conditions their Photodynamic: Relevanceto Photocatalysis and Photonics // *Adv. Sci.* 2019.— V. 6.— P. 1901020.

113. *Zhang Y., Chen H., Pan Y., Zeng X., Jiang X., Long Z., Hou X.* Cerium-Based UiO-66 Metal–Organic Frameworks Explored as Efficient Redox Catalysts: Titanium Incorporation and Generation of Abundant Oxygen Vacancies // *Chem. Commun.* — 2019. — V. 55. — P. 13959–13962.

114. *Campanelli M., Del Giacco T., De Angelis F., Mosconi E., Taddei M., Marmottini F., D’Amato R., Costantino F.* Solvent-Free Synthetic Route for Cerium(IV) Metal-Organic Frameworks with UiO-66 Architecture and Their Photocatalytic Applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2019. — V. 11. — P. 45031–45037.

115. *Hendrickx K., Joos J. J., De Vos A., Poelman D., Smet P. F., Van Speybroeck V., Van Der Voort P., Lejaeghere K.* Exploring Lanthanide Doping in UiO-66: A Combined Experimental and Computational Study of the Electronic Structure // *Inorganic Chemistry.* — 2018. — V. 57.— P. 5463–5474.

116. *Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C. J., Sutton A. P.* Electron-Energy-Loss Spectra and The Structural Stability of Nickel Oxide: an LSDA+U study // *Phys. Rev. B.* — 1998. — V. 57. — P. 1505–1509.

117. *Yang S., Peng L., Syzgantseva O. A., Trukhina O., Kochetygov I., Justin A., Sun D. T., Abedini H., Syzgantseva M.A., Oveisi E., Lu G., Queen W. L.* Preparation of Highly Porous Metal–Organic Framework Beads for Metal Extraction from Liquid Streams // *JACS.* — 2020. — V. 142. — P. 13415–13425.

118. *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. — V. 12. — P. 829–834.

119. *Dan-Hardi M., Serre C., Frot T., Rozes L., Maurin G., Sanchez C., Ferey G.* A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium (IV) Dicarboxylate // JACS. — 2009. — V. 131. — P. 10857–10859.

120. *Akimov A. V.* A Simple Phase Correction Makes a Big Difference in Nonadiabatic Molecular Dynamics // Journal of Physical Chemistry Letters. — 2018. — V. 9. — P. 6096–6102.

121. *Hendon C. H., Tiana D., Fontecave M., Sanchez C., D'Arras L., Sasseo C., Rozes L., Mellot-Draznieks C., Walsh A.* // Engineering the Optical Response of the Titanium-MIL-125 Metal-Organic Framework through Ligand Functionalization // JACS. — 2013. — V. 135.— P. 10942–10945.

122. *Walsh A., Catlow C. R. A.* Photostimulated Reduction Processes in a Titania Hybrid Metal-Organic Framework // ChemPhysChem. — 2010. — V. 11. — P. 2341–2344.

123. *Mancuso J. L., Hendon C. H.* Titanium (IV) Inclusion as a Versatile Route to Photoactivity in Metal–Organic Frameworks // Adv. Theory Simul. — 2019. — V. 2. — P. 1900126.

124. *Cabrero-Antonino M., Alberio J., García-Vallés C., Álvaro M., Navalón S., García H.* Plasma-Induced Defects Enhance the Visible-Light Photocatalytic Activity of MIL-125(Ti)-NH₂ for Overall Water Splitting // Chemistry A European Journal — 2020. — V. 26. — P. 15682–15689.

125. *Kampouri S., Nguyen T. N., Ireland C. P., Valizadeh B., Ebrahim F.M., Capano G., Ongari D., Mace A., Guijarro N., Sivula K., Sienkiewicz A., Forro L., Smit B., Stylianou K.C.* Photocatalytic Hydrogen Generation from a Visible-Light Responsive Metal-Organic Framework System: the Impact of Nickel Phosphide Nanoparticles // J. Mater. Chem. A.— 2018. — V. 6.— P. 2476–2481.

126. *Li W., Chen Z., Tang J., Prezhd O. V.* Anti-correlation between Band gap and Carrier Lifetime in Lead Halide Perovskites under Compression Rationalized by Ab Initio Quantum Dynamics // *Chem. Mater.*. — 2020. — V. 32. — P. 4707–4715.

127. *Smalley A. P., Reid D. G., Tan J. C., Lloyd G. O.* Alternative Synthetic Methodology for Amide Formation in the Post-Synthetic Modification of Ti-MIL-125-NH₂ // *CrystEngComm.*— 2013.— V. 15.— P. 9368–9371.

Благодарность

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.

Спасибо моим родителям.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова. За что им огромная благодарность.

Список используемых обозначений и сокращений

МОК — металл-органические каркасы или **МОКП** — металл-органические каркасные полимеры;

DFT — density functional theory, теория функционала плотности;

PBE — функционал Пердью-Бёрка-Эрнцерхофа;

PBE0 — гибридный функционал на основе **PBE**

HSE — серия функционалов, предложенная Хейдом, Скусерией и Эрнцерхофом

ППЭ — поверхность потенциальной энергии;

ADMM — auxiliary density matrix method, метод вспомогательной матрицы плотности;

TDDFT — time-dependent density functional theory, теория функционала плотности, зависящая от времени (иначе нестационарная или временная);

BOMD — Born-Oppenheimer molecular dynamics, адиабатическая динамика Борна-Оппенгеймера;

NVT-ансамбль — молекулярно-динамический канонический ансамбль с постоянными температурой, объёмом и числом частиц;

NAC — nonadiabatic coupling coefficient; коэффициент неадиабатического взаимодействия/ неадиабатической связи;

FSSH — fewest-switches surface hopping, предложенный Талли Д. метод неадиабатической динамики с минимальным числом прыжков по поверхностям потенциальной энергии;

DISH — decoherence-induced surface hopping, предложенный Преждо О. и соавторами метод неадиабатической динамики прыжков по поверхностям потенциальной энергии, индуцированным декогеренцией;

CPA — classical path approximation, приближение классического пути;

TAS — transient absorption spectroscopy, спектроскопия нестационарного поглощения (или нестационарная зондовая спектроскопия);

TRPL — time-resolved photoluminescence, время-разрешённая фотолюминисцентная спектроскопия или фотолюминисцентная спектроскопия с временным разрешением;

E_{gap} — ширина запрещенной зоны (band gap);

E_{VB} — энергия края валентной зоны (valence band);

E_{CB} — энергия края зоны проводимости (conduction band);

DOS — спектральная плотность одноэлектронных состояний (density of states);

ТФК — терефталевая кислота или 1,4-бензолдикарбоновая кислота

Приложение

Таблица 10. Экспериментальные ([118], [127]) и расчётные параметры ячеек в MIL-125 незамещённом и его замещённых аналогах.

Соединение	Параметры ячейки, Å		
	a	b	c
MIL – 125 (эксп, [118])	18,654	18,654	18,144
MIL – 125	18,895	18,895	17,953
MIL – 125 – NH ₂ (эксп, [127])	18,703	18,703	18,203
MIL – 125 – NH ₂	18,897	18,859	17,971
MIL – 125 – OH	18,872	18,874	17,993
MIL – 125 – SH	18,873	18,836	18,041