

mgr Adam Kasperski

Dwuwymiarowe sieci molekularne: teoria i symulacje komputerowe

Streszczenie pracy doktorskiej napisanej w Zakładzie Chemii Teoretycznej pod kierunkiem
dr hab. Pawła Szabelskiego, prof. nadzw. UMCS

Rozwój chemii supramolekularnej układów zaadsorbowanych oraz coraz większe znaczenie praktyczne nowych nanomateriałów o zadanych funkcjach chemicznych, biologicznych, magnetoptycznych i innych znajduje odzwierciedlenie w dynamicznie rozwijających się pracach badawczych nad nanoporowatymi sieciami supramolekularnymi, stanowiącymi przykład programowalnych układów cząsteczkowych o bardzo szerokim obszarze potencjalnych zastosowań praktycznych. Układy te, wraz z osadzonymi w ich porach cząsteczkami obcymi mogą służyć m. in. jako katalizatory i adsorbenty o wysoce specyficznym działaniu. Dwuwymiarowe matryce supramolekularne otrzymywane są na drodze adsorpcji i samoorganizacji cząsteczek organicznych na podłożach stałych, w warunkach wysokiej próżni (UHV) lub na granicy faz ciec-ciało stałe, a za ich powstawanie odpowiedzialne są m. in. wiązania wodorowe, koordynacyjne oraz oddziaływania van der Waalsa. Jednymi z najczęściej stosowanych w celu konstrukcji takich układów na powierzchni cząsteczek-budulca są płaskie, sztywne organiczne molekuly w kształcie gwiazdy, zbudowane z rdzenia i trzech lub czterech ramion (w kształcie krzyża), takie jak pochodne ftalocyjanin i porfiryn.

Badania przedstawione w pracy koncentrują się na opisie teoretycznym spontanicznego formowania się nanoporowatych monowarstw cząsteczkowych zaadsorbowanych na powierzchni ciał stałych oraz na przewidywaniu własności adsorpcyjnych takich superstruktur. Zasadniczym celem rozprawy jest zbadanie wpływu czynników takich jak rozmiar, geometria i skład chemiczny cząsteczki-budulca sieci, temperatura, stopień pokrycia powierzchni oraz skład warstwy zaadsorbowanej na morfologię dwuwymiarowych sieci molekularnych. Równorzędny cel badań stanowi próba skonstruowania dwuwymiarowego enancjoselektywnego adsorbentu, wykorzystując do tego cząsteczki krzyżowe. Badania teoretyczne opisane w pracy zostały wykonane przy pomocy

symulacji Monte Carlo w układzie siatkowym, zakładając prosty model rozpatrywanych układów w skali mezoskopowej, pomijając jednocześnie detale jego budowy na poziomie kwantowym.

Rozprawa została podzielona na część literaturową oraz dyskusję wyników. Część literaturowa zawiera opis procesów top-down i bottom-up jako metod otrzymywania nanostruktur (rozdział 1), charakterystykę najważniejszych badań eksperymentalnych dotyczących dwuwymiarowych sieci molekularnych stabilizowanych przez wiązania wodorowe, oddziaływania van der Waalsa i wiązania koordynacyjne (rozdział 2) oraz przedstawienie eksperymentalnych (STM) oraz teoretycznych (DFT, dynamika molekularna, metoda Monte Carlo) metod badania sieci supramolekularnych (rozdział 3).

Dyskusję wyników rozpoczyna rozdział 4 stanowiący opis zastosowanego modelu oraz symulacji Monte Carlo. W rozdziale 5 zaprezentowano wyniki symulacji MC w układach cząsteczek krzyżowych o jednorodnej budowie. Przeprowadzone obliczenia wskazują, że geometria cząsteczki ma istotny wpływ na morfologię wynikowych warstw adsorpcyjnych. Dodatkowo, określono wpływ symetrii cząsteczki-budulca na stabilność termiczną badanych układów. Rozdział 6 przedstawia wyniki obliczeń, których celem było wyznaczenie wpływu liczby i wewnątrzcząsteczkowego rozkładu centrów aktywnych w cząsteczce-budulca na morfologię wynikowych układów. Otrzymane wyniki wykazały, że odpowiednie rozmieszczenie centrów aktywnych w cząsteczce pozwala na utworzenie zróżnicowanych struktur powierzchniowych, w tym chiralnych sieci molekularnych. Badania samoorganizacji cząsteczek funkcjonalnych zostały ponadto rozszerzone na mieszaniny racemiczne. W rozdziale 7, w rozważanych układach uwzględniono obecność dwu- lub czterokoordynacyjnego metalu. Wykonane obliczenia pokazały, że poprzez zastosowanie odpowiedniej kombinacji asymetrycznej cząsteczki krzyżowej, wraz z odpowiednimi atomami metalu, możliwe jest utworzenie nanostruktur o różnej morfologii na powierzchni. Przeprowadzone symulacje, których wyniki zawarto w rozdziale 8, pozwoliły na wyprowadzenie selektywności adsorpcji w granicy niskich ciśnień w postaci prostych wyrażeń matematycznych i wskazały, że (enancjo)selektywność badanych powierzchni zależy jedynie od względnych właściwości adsorpcyjnych materiałów, z których zbudowane są aktywne i nieaktywne miejsca adsorpcyjne. Przeanalizowano enancjoselektywne właściwości adsorpcyjne rozważanych sieci molekularnych i wybrano sieć molekularną

o najkorzystniejszych możliwościach wychwytywania enancjomerów z odpowiednich mieszanin racemicznych cząsteczek obcych. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że wybiórcze właściwości adsorpcyjne sieci molekularnych zależą silnie od rodzaju cząsteczki-budulca, a także gęstości zaadsorbowanej fazy, utworzonej w danych warunkach zewnętrznych.

Zastosowany w pracy prosty model siatkowy Monte Carlo pozwala na przewidywanie struktury warstwy zaadsorbowanej, zbudowanej z cząsteczek w kształcie krzyża. Przedstawione rozważania teoretyczne mogą być użyteczne przy wytwarzaniu sieci molekularnych o pożądanych właściwościach przez ułatwienie wstępnego wyboru cząsteczek o optymalnym kształcie, rozmiarze i budowie chemicznej oraz ograniczenie liczby ich testowych syntez. Dodatkowo, obliczenia stabilności termodynamicznej badanych sieci supramolekularnych oraz adsorpcji cząsteczek-gości mogą posłużyć do ustalenia zakresu stosowalności i możliwości użycia danej sieci w procesie selektywnego wychwytywania enancjomerów. Otrzymane wyniki symulacji mogą przysłużyć się do sformułowania ogólnych wskazówek odnośnie preparatyki nanomateriałów wykorzystujących porowate sieci supramolekularne.

Wyniki badań przedstawione w rozprawie są efektem projektu naukowego nr DI 2011 011941 finansowanego przez MNiSW w latach 2012-2015 w ramach programu „Diamentowy Grant”.