

# Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Py molekulių monomerinių, dimerinių ir polimerinių struktūrų modeliavimas

## Modeling of Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Py monomeric, dimeric and polymeric molecular structures

Andrius Ibenskas<sup>1</sup>, Mantas Šimėnas<sup>2</sup>, Evaldas Tornau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

<sup>2</sup>Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

[andrius.ibenskas@ftmc.lt](mailto:andrius.ibenskas@ftmc.lt)

Halogeniniai (X···X) ryšiai tarp organinių halidų molekulių turi įdomių savybių ir yra tiriama greta kitų nekovoalentiųjų sąveikų dėl pritaikymo gaminant tvarkingas supramolekulines struktūras ant Au, Ag ir Cu paviršių [1]. X···X ryšys susidaro tarp vienos molekulės halogeno atomo elektroneigiamos srities ir kitos molekulės halogeną juosiančio elektroneigiamo žiedo.

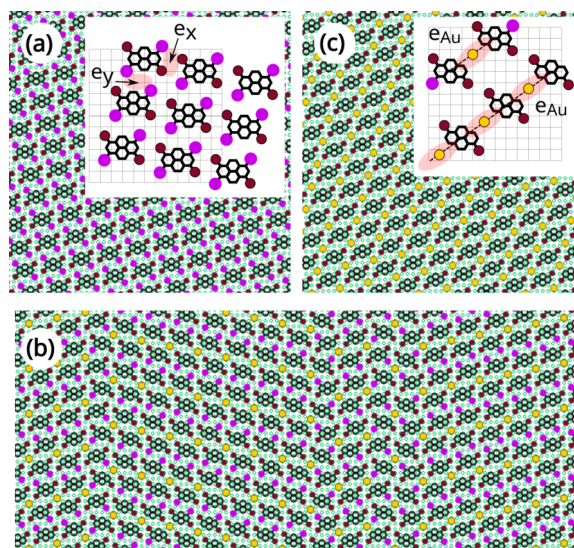
Organinių halidų ansambliai dažnai stabilizuojami bendrai X···X ir vandenilniais ryšiais. Vienas iš pavyzdžių yra 1,6-dibromo-3,8-dijodopireno (Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Py) molekulių jungimasis lygiagrečiomis eilėmis į tvarkingą (monomerinę) struktūrą kambario temperatūroje [2]. Čia molekulė yra supama keturių tokių pat kaimynų, su kuriais ji suformuoja Br···I, Br···H ir I···H ryšius.

Dalis Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Py molekulių jau kambario temperatūroje praranda vieną jodo atomą. Dvi vienąkart dejoduotos molekulės (Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Py·) gali susijungti C–Au–C ryšiu per Au atomą į metalo-organinį dimerą. Tokie dimerai sudaro tvarkingą fazę, kuri koegzistuoja su monomerine faze ant Au(111) [2]. Pašildžius iki 100°C, nuo molekulių atskykla ir likęs jodo atomas. Gautas dukart dejoduotos molekulės (Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Py··) rišasi su kaimynais iš dviejų pusių C–Au–C jungtimis. Taip susidaro vienmatės polimerinės grandinės, kurios išsidėsto lygiagrečiai viena kitai.

Šiame darbe tiriame Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Py molekulių susitvarkymą į dvimates monomerines, dimerines ir polimerines struktūras bei jų koegzistavimą ir atsiskyrimą. Molekulių tvarkymasis valdomas pagal mūsų išplėtotą porinių tarpmolekulinių sąveikų modelį ant kvadratinės gardelės (1 pav., intarpai). Porinės sąveikos  $e_x = -5.5$  ir  $e_y = -6.8$  (kcal/mol) išilgai gardelės x ir y ašių apskaičiuotos optimizuojant molekulių dimerus ir tetramerus tankio funkcionalo teorijos metodais. Abi sąveikos gali būti smulkiau išskaidytos į X···X ir X···H ryšius. Dalis šių ryšių yra nutraukiami, kai molekulės praranda jodą, tada  $e_x$  ir  $e_y$  susilpnėja. Modelyje kaip variacinį parametą taip pat įvedame metalo-organinę sąveiką  $e_{Au}$  (C–Au–C) tarp dviejų dejoduotų molekulių.

MC skaičiavimuose su porinių sąveikų modeliu buvo imamos įvairios sveikų ir dejoduotų molekulių koncentracijos, tokiu būdu atsižvelgiant į temperatūros didinimo efektą. Kiekvienai koncentracijai gautas atitinkamas žemiausios energijos molekulių išsidėstymas. Kai sistemą sudarė tik sveikos molekulės (Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Py), buvo stebimas susitvarkymas į monomerinę fazę (1a pav.), kas atitinka eksperimentą kambario temperatūroje. MC rezultatai taip pat patvirtino, kad vienąkart dejoduotos molekulės suformuoja dimerų fazę (1b pav.), o dukart dejoduotos – polimerinę struktūrą

(1c pav.). Tuo tarpu dvikomponenčių mišinių susitvarkymas labai priklauso nuo  $e_{Au}$ . Kai  $e_{Au} \approx e_x \approx e_y$ , sveikų ir vienąkart dejoduotų molekulių mišinys suformuoja vientisą salą, kuriame dimerų juostos įsiterpia į monomerinę fazę, arba atvirkščiai (priklausomai nuo dominuojančios komponentės). Ta pati tendencija būdinga vienąkart ir dukart dejoduotų molekulių mišiniui, kuriam tvarkantis persipina dimerinės ir polimerinės struktūrų fragmentai. Kai  $e_{Au}$  labai stipri ( $e_{Au}/e_y > 2$ ), visuose mišiniuose vyksta fazių atsiskyrimas pagal komponentes, t. y. į monomerinę, dimerinę arba polimerinę struktūras. Stipri  $e_{Au}$  nulemia, kad dejoduotų molekulių domenuose prie struktūrinių defektų atsiranda neužpildytų erdmių. Kiekybiškai mišinių struktūra buvo analizuojama skaičiuojant polimerinių grandinelių ilgius. Nustatyta, kad ilgesnės grandinės susidaro stiprinant  $e_{Au}$  ir ypač didinant dukart dejoduotų molekulių skaičių mišinyje.



1 pav. (a) Sveikų, (b) vienąkart dejoduotų ir (c) dukart dejoduotų Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Py molekulių tvarkingi dvimačiai išsidėstymai, atitinkantys kambario ir aukštesnę temperatūras. Spalviniai žymėjimai: violetinė (I), ruda (Br), geltona (Au), juoda (pireno žiedai).

*Reikšminiai žodžiai: molekuliniai sluoksniai, pirenai, halogeninis ryšys, Monte Carlo metodas, tankio funkcionalo teorija.*

### Literatūra

[1] G. Cavallo, P. Metrangolo et al., Chem. Rev. **116**, 2478 (2016).

[2] M. Lischka, M. Fritton et al., J. Phys. Chem. C **122**, 5967 (2018).