

## Raport de fază

**Contract nr. 30/2017:** *STRUCTURI BIDIMENSIONALE DE FTALOCIANINĂ ȘI PORFIRINĂ FORMATE PRIN LEGĂTURI COVALENTE: STUDIU TEORETIC*

Cod depunere: PN-III-P4-ID-PCE-2016-0217

**Etapa 2:** Studiul structurilor multilayer și calculul proprietăților fizice ale structurilor investigate in Etapa I: proprietăți de transport și magnetice.

Perioada: 01/01/2018 - 30/12/2018

# Cuprins

|          |                                                                                                                  |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Rezumatul etapei</b>                                                                                          | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Determinarea structurii geometrice pentru structuri de tip multilayer libere și adsorbite (A2.1)</b>          | <b>1</b>  |
| <b>3</b> | <b>Calculul proprietăților fizice de interes pentru molecule / structuri 2D adsorbite (A2.2)</b>                 | <b>3</b>  |
| <b>4</b> | <b>Proprietăți de transport pentru sisteme de tip: electrod - moleculă - electrod (A2.3)</b>                     | <b>5</b>  |
| <b>5</b> | <b>Investigații asupra structurilor de tip metal-porfirina/ftalocianina formate prin legare covalentă (A2.4)</b> | <b>10</b> |
| 5.1      | Structură geometrică, stabilitate . . . . .                                                                      | 10        |
| 5.2      | Structura electronică . . . . .                                                                                  | 13        |
| <b>6</b> | <b>Simularea imaginilor STM pentru structuri 2D adsorbite pe suprafața metalică (A2.5)</b>                       | <b>17</b> |
| <b>7</b> | <b>Concluzii și diseminare</b>                                                                                   | <b>18</b> |

## 1 Rezumatul etapei

Rezultatele estimate se grupează în trei categorii: (i) proprietăți fizice ale structurilor 2D de tip metal-porfirină/ftalocianină ca structuri izolate adsorbite pe suprafața metalelor nobile; vor fi monitorizate proprietățile care pot prezenta interes pentru viitoare aplicații (cum sunt momentele magnetice, transferul de sarcină); (ii) proprietăți de transport electronic în regim balistic pentru structuri formate din electrozi metalici în contact cu structuri de tip metal-porfirină; (iii) Proprietăți geometrice și structură electronică ale structurilor 2D formate prin legături covalente, inclusiv simulare de imagini STM care să pună în evidență semnăturile caracteristice ale fiecărei structuri investigate.

Prin coroborarea rezultatelor, ne propunem înțelegerea aprofundată a mecanismelor care duc la formarea structurilor sus-menționate, cat și investigarea detaliată a potențialelor aplicații.

## 2 Determinarea structurii geometrice pentru structuri de tip multilayer libere și adsorbite (A2.1)

Scopul activității a fost investigarea proprietăților geometrice ale nanostructurilor formate prin adsorpția pe suprafețe, așa cu rezultă din descrierea prin DFT a interacțiunii van der Waals și respectiv descrierea precisă a proprietăților metalului (parametrul de rețea în bulk și suprafață, utilizând SIESTA [2, 3, 5]. Acest pas reprezintă continuarea investigațiilor din etapa anterioară. Sistemele investigate au fost de tip metal tranziție-porfirină (TMPP) adsorbite pe Ag(111), unde metal=V,...Cu care formează un lanț de molecule în interacțiune (i.e. au fost impuse condiții la limită periodice pentru formarea unei structuri în care moleculele pot interacționa pe suprafață. Scopul acestor investigații este de a determina condițiile în care poate începe formarea unui multilayer.

Metodele computaționale sunt cele descrise anterior. Toate sistemele au fost încadrate în celule-unitate cu condiții la limită care au permis studiul suprafețelor metalice periodice; suprafața metalică a fost construită paralel cu planul XOY; super-celulele are o dimensiuni tipice de  $7 \times 7$  atomi de Au în planul XOY și includ 3-4 straturi de atomi, în funcție de modelul specific utilizat. Lungimea super celulei de-a lungul axei OZ a fost setată la  $L_Z = 30 \text{ \AA}$  pentru toate modelele, pentru a evita interferența sarcinii electrice de la o celula la alta. Parametrii de bulk pentru aur și argint au fost de  $4.08 \text{ \AA}$  (adică valori experimentale).

Am folosit un grid Monkhorst-Pack de  $3 \times 3$  pentru integrarea în zona Brillouin pe direcția transversala; periodicitatea de-a lungul axei Z a fost modelata cu un singur punct k. Ca seturi de baze, am folosit un set dublu-zeta polarizat pentru atomii de Au și un set triplu-zeta polarizat pentru moleculă, cu o limită de energie în setul de baze LCAO de 50 meV pentru toți atomii.

Gradientul maxim în structurile relaxate a fost de  $0.02 \text{ eV / \AA}$ . Corelația prezentă în orbitalii 3d a metalelor de tranziție a fost luată în calcul prin corecții LDA+U implementate în SIESTA

Se remarcă faptul că distanțele molecule-metal variază de la  $2.82 \text{ \AA}$  la  $3 \text{ \AA}$  cu un trend aproape linear de la poziția top la cea de tip bridge. Diferențele între molecule sunt neglijabile. Un trend similar este prezent și în

Figura 1: Stanga: Representare grafică pentru distanțele moleculă-suprafață pentru toate speciile chimice de tip TMPP. Top-inset: toată molecula, metalul de tranziție, atomii N, C and H. Bottom-inset: reprezentare schematică a pozițiilor pentru TM adsorbit on top pe suprafața de Ag(111). Aceste poziții le-am numit "t" (top), "i" (intermediate), "h" (hollow) and "b" (bridge). Dreapta: Representare grafică pentru energia de legătură  $\Delta\mathcal{E}$ , pentru sistemele investigate

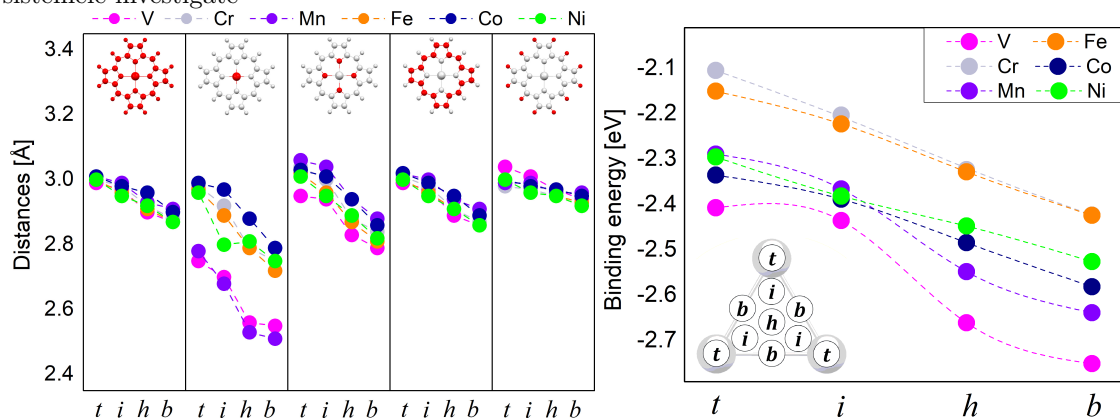
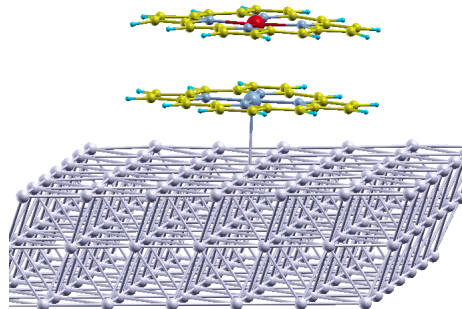


Figura 2: Exemplu de structură de tip dublu-molecular adsorbită pe Ag(111)



cazul atomului de tranziție TM (al doilea pannel in Figure 1). Pentru atomii V respectiv Mn există o tendință clară de poziținare mai jos decat restul atomilor. Diferența atinge 0.2 Å în poziția bridge.

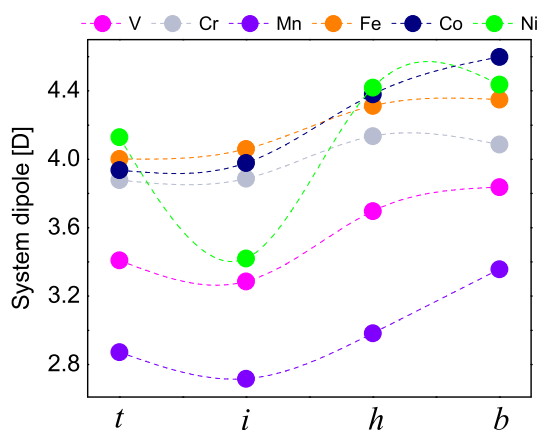
Se remarcă din Figura 1 - dreapta că pentru toater sistemele configurație bridge este cea mai stabilă. diferentle de energie în funcție de poziție ating 0.25 eV. Ordinea energiile de legătura (de sus în jos ) este : VPP, MnPP, CoPP, NiPP, FePP respectiv CrPP.

Moleculele studiate au fost utilizate ca bază pentru structurile de tip multilayer formate prin adsorpția a două molecule. Acestea sunt posibili precursori ai straturilor duble legate covalent pe suprafață. Au fost examinate de asemenea și modele mixte - cu diverse tipuri de atomi de tranziție în cele două straturi - vezi exemplu în figura 2. Dintre acestea am urmărit detalii pentru sistemul avand ca baza atomul de Co, iar pentru a doua moleculă am scanat toate posibilitățile. Datele sunt prezentate in Tabelul 1.

Tabelul 1: Momente magnetice per orbital, exprimate în  $\mu_B$  pentru a doua moleculă (top) din sistemele de tip dublu TMPP adsorbite pe suprafața de Ag(111). În contact direct cu argintul este molecula de Co-PP, cu momente magnetice în stare adsorbită de 0.24 ( $3dz2$ ), 0.04 ( $3dx2 - y2$ ), 0.11 ( $3dxz$ ) 0.01, ( $3dxy$ ) respectiv 0.11, ( $3dyz$ )  $\mu_B$ .

|             | CrPP | MnPP | FePP | CoPP | VPP  |
|-------------|------|------|------|------|------|
| $3dz2$      | 0.68 | 0.72 | 0.79 | 0.21 | 0.47 |
| $3dx2 - y2$ | 0.12 | 0.10 | 0.16 | 0.01 | 0.01 |
| $3dxz$      | 0.62 | 0.83 | 0.80 | 0.12 | 0.68 |
| $3dxy$      | 0.69 | 0.64 | 0.61 | 0.02 | 0.92 |
| $3dyz$      | 0.72 | 0.73 | 0.61 | 0.11 | 0.31 |

Figura 3: Momentele de dipol pentru toate sistemele TMPP - adsorbite pe suprafață, respectiv pentru toate pozițiile.



### 3 Calculul proprietăților fizice de interes pentru molecule / structuri 2D adsorbite (A2.2)

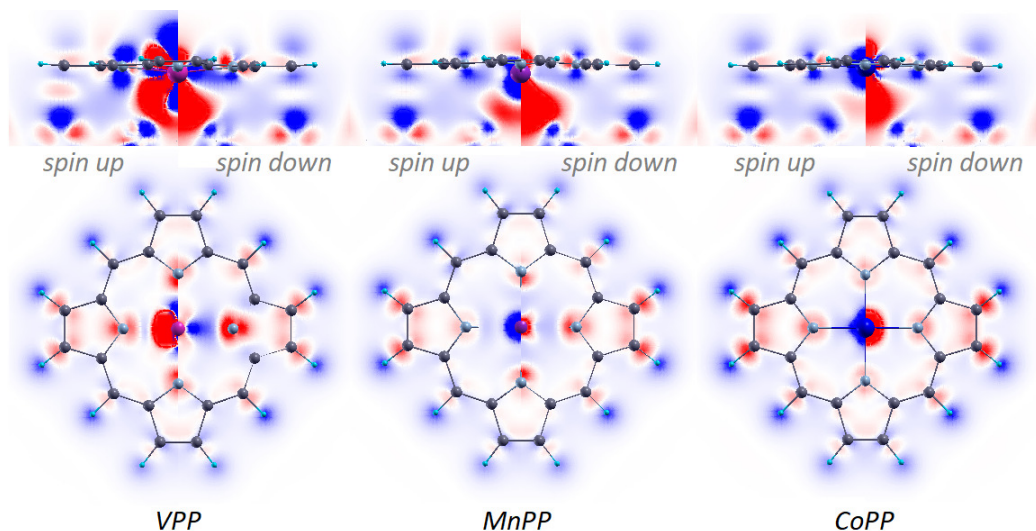
Au fost investigate detaliile modului de adsorbție al structurilor de tip metal-porfirină pe suprafața de Ag(111). În Figura 3 sunt reprezentate momentele de dipol pentru sistemele din Figurile 1. Momentele magnetice sunt sintetizate în Tabelul 2. Se remarcă dependența șoară de poziți ade adsorbție precum și dependența valorilor de rezultatele impuse de regula lui Hund.

Analiza transferului de sarcină între moleculă și suprafață metalică este făcută prin calculul diferenței dintre suma densităților electronice în moleculă respectiv suprafață și densitatea de electroni în sistemul moleculă+suprafață (în interacțiune). Valorile pentru  $\Delta\rho(\vec{r})$  pentru câteva dintre sistemele de tip TMPP (M=V, Mn, Co) sunt sintetizate în Figura 4. Se remarcă faptul că există diferențe semnificative în transferul de sarcină, determinate de gradul de completare al orbitalilor  $3d$ . De asemenea există diferențe semnificative între transferurile de sarcină

Tabelul 2: Momente magnetice în  $\mu_B$  pentru toate sistemele TMPP și toate pozițiile de adsorpție.

| Model | vacuum | $t$  | $i$  | $h$  | $b$  |
|-------|--------|------|------|------|------|
| VPP   | 3.00   | 2.97 | 2.92 | 2.88 | 2.85 |
| CrPP  | 4.00   | 3.69 | 3.69 | 3.62 | 3.57 |
| MnPP  | 5.00   | 4.73 | 4.74 | 4.73 | 4.72 |
| FePP  | 4.00   | 1.79 | 1.80 | 1.75 | 1.69 |
| CoPP  | 1.00   | 0.80 | 0.82 | 0.81 | 0.79 |
| NiPP  | 0.00   | 0.01 | 1.79 | 0.00 | 0.01 |

Figura 4: Valorile distribuției de densitate electronică  $\Delta\rho(\vec{r})$  pentru sisteme TMPP selectate (M=V, Mn, Co). Roșu: valori pozitive; albastru - negative. Valorile min/max  $\pm 0.0015$  e/Bohr<sup>3</sup>. Jos: valori în planul care include atomii de TMPP; sus: planul perpendicular pe acesta. Spin up/down - sunt reprezentați pe fiecare jumătate de imagine.



pentru fiecare orientare a spinului : up/down. Datele complete asupra transferului de sarcină sunt sintetizate în Tabelul 3 care prezintă populațiile electronice în moleculă respectiv metal pentru toate sistemele investigate.

Efectul formării de structuri suprapuse ”dublu moleculare” este rezumat în tabelul 4 pentru sistemele discutate în secțiunea anterioară (CoPP în contact direct cu Ag(111) dublat de o a doua moleculă de tip TMPP).

Tabelul 3: Populații Voronoi pe atomul central M pentru toate sistemele TMPP. De la stanga la dreapta: moleculă izolată relaxată; molecula izolată deformată de suprafață; molecula adsorbită în poziție ”bridge”.

| Model | Relaxed | Deformed | Adsorbed |
|-------|---------|----------|----------|
| VPP   | 0.310   | 0.237    | 0.133    |
| CrPP  | 0.542   | 0.546    | 0.508    |
| MnPP  | 0.339   | 0.362    | 0.209    |
| FePP  | 0.302   | 0.262    | 0.125    |
| CoPP  | -0.107  | -0.056   | -0.147   |
| NiPP  | 0.148   | 0.119    | 0.111    |

Tabelul 4: Momente magnetice în  $\mu_B$  respectiv distanțe pentru toate sistemele de tip dublu TMPP adsorbite pe suprafața de Ag(111). În contact direct cu argintul este molecula de Co-PP, cu moment magnetic în stare adsorbită de  $0.8 \mu_B$ . am pus în evidență distanța între planele PP ( $d_1$ ) respectiv între cei doi atomi de metal tranzițional ( $d_2$ ). Diferențele între cele două indica rolul interacțiunii magnetice între centri metalici în stabilirea structurii finale.

|            | CrPP | MnPP | FePP | CoPP | VPP  |
|------------|------|------|------|------|------|
| $d_1$ [Å ] | 3.62 | 3.48 | 3.43 | 3.57 | 3.51 |
| $d_2$ [Å ] | 3.63 | 3.44 | 3.42 | 3.53 | 2.92 |
| $\mu_B$    | 3.42 | 3.49 | 2.24 | 1.19 | 2.42 |

## 4 Proprietăți de transport pentru sisteme de tip: electrod - moleculă - electrod (A2.3)

Au fost efectuate calcule de transport în regim balistic pentru nanostructuri de tip electrod-TMP-electrod, unde TMP= metal de tranziție porfirină. Ca și metale de tranziție am investigat metal=Mn, Fe, Co, Ni și Cu. Cantitățile de interes pentru transportul balistic prin nanostructuri sunt conductanța și funcția de transmisie, date de:

$$\mathcal{G} = \frac{e^2}{h} \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k}_{\parallel} T_{\sigma}(\mathbf{k}_{\parallel}, E_F), \quad (1)$$

cu

$$T_{\sigma}(\mathbf{k}_{\parallel}, E) = \text{Tr} [\mathbf{\Gamma}_L^{\sigma}(\mathbf{k}_{\parallel}, E) \mathbf{G}^{\sigma\dagger}(\mathbf{k}_{\parallel}, E) \mathbf{\Gamma}_R^{\sigma}(\mathbf{k}_{\parallel}, E) \mathbf{G}^{\sigma}(\mathbf{k}_{\parallel}, E)] \quad (2)$$

unde  $e$  este sarcina electronului,  $h$  constanta Planck iar  $T_{\sigma}(\mathbf{k}_{\parallel}, E_F)$  probabilitatea de transmisie spin-dependentă între cei doi electrozi, la nivelul Fermi. Vectorul de undă este paralel cu direcția transportului (OZ)  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . Cantitățile  $\mathbf{\Gamma}_{L/R}$  reprezintă matricile de cuplaj electrod - zona de împrăștiere (spectral functions).

Modelul geometric utilizat în calcule este reprezentat în Figura 5, în care condiții la limită periodice sunt impuse în planul XOY. Pentru periodicitatea pe axa OZ, sunt efectuate calcule separate pentru simularea celor doi electrozi semi-infiniți (vezi de ex. manual de utilizare Transiesta). Un rezumat al parametrilor geometrici obținuți în urma relaxării structurale a sistemelor de tip aur-porfirina(metal) - aur este prezentat în Tabelul 5.

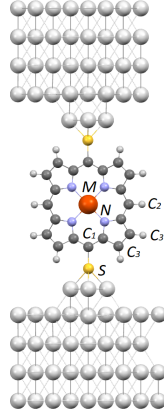


Figura 5: Reprezentarea grafică a sistemului electrod-moleculă-electrod utilizat în calculul de transport. În model sunt incluse și cele trei straturi metalice care reprezintă stările de bulk ale metalului. Sunt indicate simboluri specifice pentru diverse categorii de atomi, în funcție de vecinătatea acestora (C1, C2 etc).

| Model     | MnPP           | FePP           | CoPP           | NiPP           | CuPP           |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $S - Au$  | 2.542          | 2.528          | 2.535          | 2.465          | 2.450          |
| $M - N$   | 1.995 (0.003)  | 1.968 (0.004)  | 1.965 (-0.009) | 2.005 (-0.00)  | 2.025 (0.003)  |
| $C4 - N$  | 1.385 (0.002)  | 1.389 (0.008)  | 1.385 (0.007)  | 1.401 (0.008)  | 1.378 (0.002)  |
| $C1 - S$  | 1.800 (0.109)  | 1.801 (0.118)  | 1.805 (0.127)  | 1.741 (0.063)  | 1.753 (0.076)  |
| $C1 - C4$ | 1.401 (-0.026) | 1.396 (-0.033) | 1.395 (-0.035) | 1.401 (-0.023) | 1.400 (-0.039) |
| $C2 - C4$ | 1.384 (0.003)  | 1.380 (0.003)  | 1.379 (0.004)  | 1.384 (0.002)  | 1.387 (0.001)  |

Tabelul 5: Distanțe medii în sistemele electrod -metal-porfină -electrod (metal=Mn, Fe, Co, Ni și Cu). Valorile din paranteze reprezintă diferența dintre valorile în sistemul electrod -metal-porfină - electrod și cel din structurile metal-porfină în vacuum (molecule izolate) :  $\delta = l_{device} - l_{vacuum}$  . Notățiile atomilor (C1,C2 etc) sunt definite în Figura 5. Concluzia este că sistemul prezintă o stabilitate geometrică relativ mare la formarea nanojoncțiunii: diferențele între distanțele în molecula liberă și cele în joncțiune sunt minimale, cu excepția atomilor în contact direct cu metalul (i.e. Sulf, respectiv carbonul C1



Pentru analiza detaliată a efectului pe care îl au electrozii asupra densității de stări am calculat diferența dintre densitatea de electroni în sistemul în interacțiune și suma densităților în sistemele separate.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{mol+metal} - \rho(\vec{r})_{mol}\rho(\vec{r})_{metal} \quad (3)$$

Rezultatele pentru FePP și MnPP sunt date în Figurile 6 și 7.

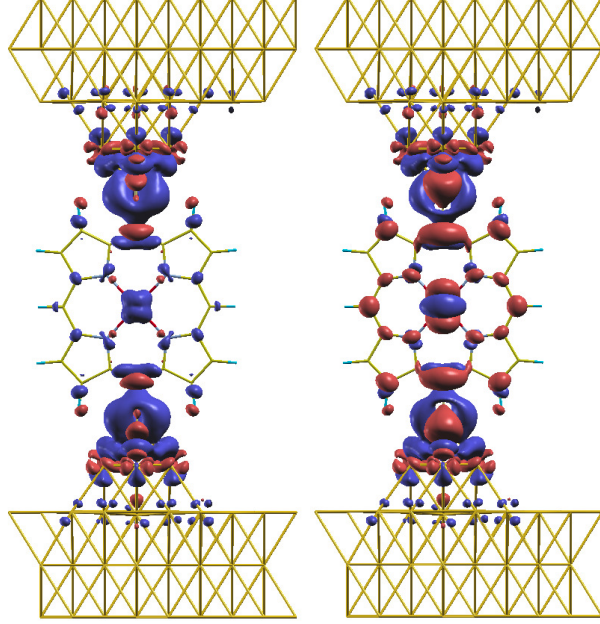


Figura 6: Reprezentare geometrică pentru  $\Delta\rho(\vec{r})$  definit în Eq. 3 pentru FePP: spin-up (stanga) and spin-down (dreapta). Contour plot la 0.001 e/Bohr<sup>3</sup>; roșu - pozitiv; albastru - negativ. Se remarcă faptul că variațiile sunt mari numai în regiunea contactelor.

Densitatea de stări proiectată pe stările moleculare respectiv pe stările metalului de tranziție este dată în Figure 8, pentru sistemele investigate. Analizând contribuțiile la nivelul Fermi pute separa datele în două categorii. Pentru FePP și MnPP metalul are o contribuție relativ importantă la DOS la nivelul Fermi. În aceste cazuri obținem de asemenea un moment magnetic/celulă relativ ridicat. Pentru Co, Ni and Cu, contribuția metalului este mai scăzută. ca regulă generală și momentele magnetice sunt diminuate.

| Model   | MnPP | FePP | CoPP | NiPP | CuPP |
|---------|------|------|------|------|------|
| $\mu_1$ | 3.46 | 2.18 | 1.00 | 0.00 | 1.00 |
| $n_H$   | 0.41 | 0.29 | 0.01 | 0.12 | 0.42 |

Tabelul 6: Momente magnetice (sus) respectiv populații Hirschfeld (jos) pentru metalul de tranziție în TM-porfirină.

Se poate afirma că efectul mecanic al plasării moleculei între doi electrozi de aur este relativ redus în ceea ce privește influența asupra momentului magnetic, populației electronice respectiv al densităților de stări. Pentru a investiga efectul mecanic asupra transmisiei, am luat în calcul trei tipuri de joncțiune. Acestea au fost obținute

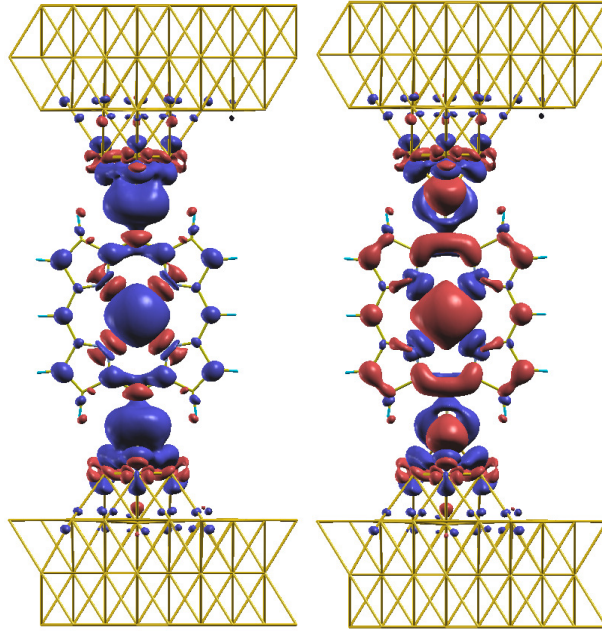


Figura 7: Reprezentare geometrică pentru  $\Delta\rho(\vec{r})$  definit în Eq. 3 pentru MnPP: spin-up (stanga) and spin-down (dreapta). Contour plot la 0.001 e/Bohr<sup>3</sup>; roșu - pozitiv; albastru -negativ. Se remarcă faptul că variațiile sunt mari pe toată suprafața moleculei, spre deosebire de FePP unde valorile mari sunt localizate în regiunea contactelor.

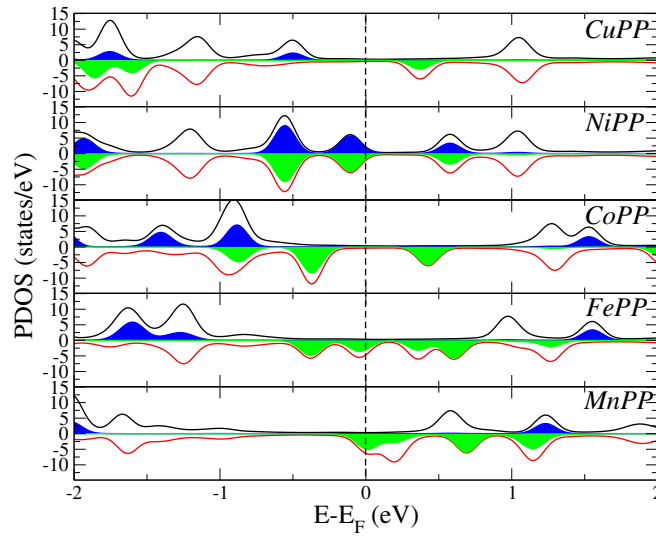


Figura 8: Densitatea de stări proiectată pe stările moleculare respectiv pe stările metalului de tranziție pentru toate sistemele în care au fost investigate proprietățile de transport în regim balistic, modelul din Figura 5. Curbele hașurate reprezintă DOS proiectat pe metalul de tranziție. Se remarcă densitățile mari la nivelul Fermi în cazul FePP respectiv MnPP. De asemenea se remarcă faptul că  $\Delta\rho(\vec{r})$  analizat în Figurile 6 și 7 nu poate fi explicat exclusiv pe baza DOS; motivul este dat de simetria diferită a orbitalilor ocupați în fiecare caz. Pentru Cu respectiv Co avem practic un gap la nivelul Fermi

prin scurtarea, respectiv alungirea distanței dintre cei doi electrozi cu 0.25 Å. Pentru fiecare din cele trei structuri rezultate au fost calculate transmisiile prin nanojuncțiune. Funcția de transmisie prin nanostructură a fost calculată utilizând Transiesta [4]. Transmisiile totale sunt prezentate în Figurile 9, 10 respectiv 11.

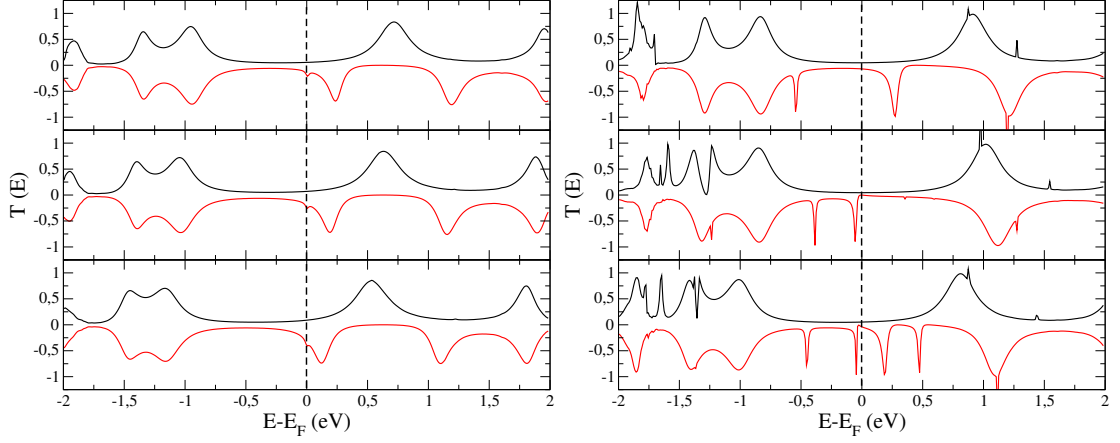


Figura 9: Funcția de transmisie pentru Mn-PP (stanga) Fe-PP (Deapta). De sus în jos: celula lungă, medie și scurtă. Roșu/negru - reprezintă spin up/down.

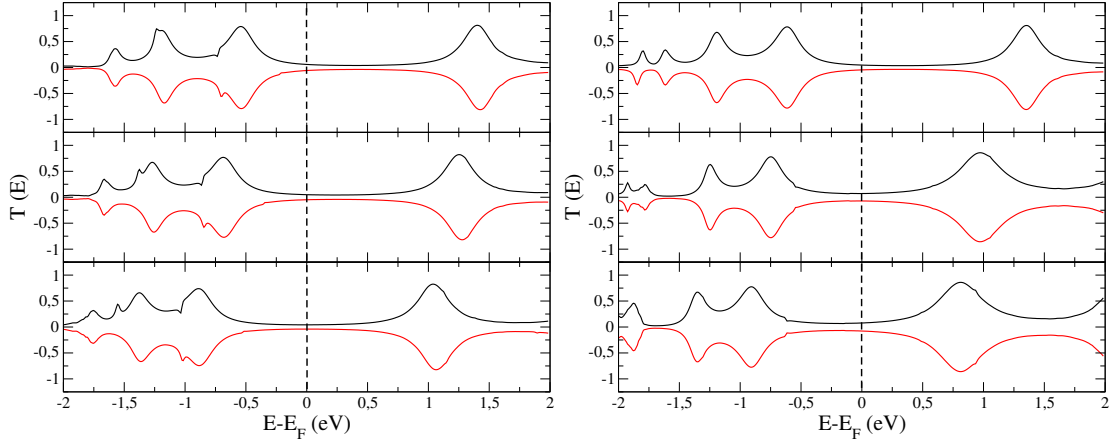


Figura 10: Funcția de transmisie pentru Co-PP (stanga) Ni-PP (Deapta). De sus în jos: celula lungă, medie și scurtă. Roșu/negru - reprezintă spin up/down.

Se remarcă faptul că efectul comprimării joncțiunii nu este evident. Există un trend, acela de shiftare a transmisiei; cu toate acestea, se remarcă și existența unor picuri care sunt practic insensibile la modificarea geometriei joncțiunii. De asemenea, coroborand rezultatele pentru transmisiile cu cele de structură electronică se poate afirma că rolul metalului de tranziție în transport este relativ redus, cu excepția fierului.

Pentru a elucidă în detaliu rolul metalului de tranziție am efectuat calcule ale transmisiei proiectate pe stări specifice din zona de împrăștiere. Metoda utilizată este aceea a Hamiltonianului molecular self-consistent (MPSH) [10] implementat în Transiesta [4]. Ideea este de a proiecta matricile de cuplaj Eq. 2 pe orbitali selecționați din zona de împrăștiere. Mai exact, se calculează  $\Gamma_{L/R}^\alpha = P^\alpha \mathbf{\Gamma}_{L/R} P^\alpha$ , unde  $\alpha$  indexează orbitalii moleculari iar  $L/R$

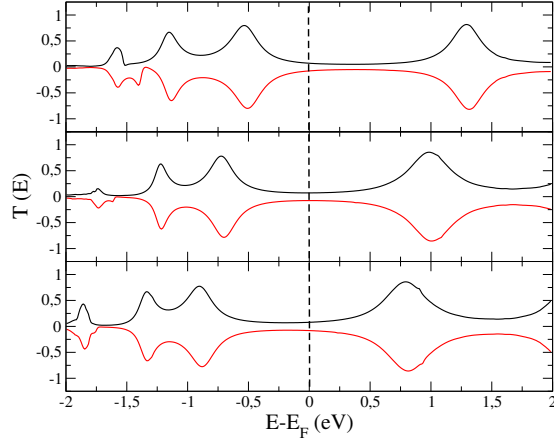


Figura 11: Funcția de transmisie pentru Cu-PP. De sus în jos: celula lungă, medie și scurtă. Roșu/negru - reprezintă spin up/down.

electrozii stanga/dreapta.  $P_\alpha$  este proiectorul pe un orbital dat,  $\alpha$ ,  $P_\alpha = |\alpha\rangle\langle\alpha|$ . Probabilitatea de transmisie via orbitalul  $\alpha$  este:

$$T_\alpha(k, E) = Tr[\mathbf{G}\mathbf{\Gamma}_L^\alpha(k, E)\mathbf{G}^\dagger(k, E)\mathbf{\Gamma}_R^\alpha(k, E)] \quad (4)$$

$T_\alpha(k, E)$  poate fi interpretată ca probabilitatea de transmise via orbitalul  $\alpha$  [11]. Calcule pentru orbitali proiectați pe trei grupuri distincte de orbitali sunt prezentate în Figurile 12 și 13. Cele trei categorii de orbitali sunt: (i) numai orbitalii de pe contacte (deapta-stanga) -notați  $EM_1$ ; (ii) orbitalii din contact stange plus moleculă (fără contact dreapta) - notați  $EM_2$ ; (iii) toți orbitalii din zona de scattering (notați  $EM_3$ ). Se remarcă faptul că transmisia directă între orbitalii contactelor este mică. De asemenea, se remarcă faptul că stările din orbitalii de contact (dreapta) joacă un rol esențial în transport.

Prin analiza întregului set de date am concluzinat că transportul prin stările ocupate are loc din aproape în aproape, cu un rol esențial jucat de atomii de sulf. Pentru stările neocupate, împrăștierea pe distanță mare (i.e. direct din moleculă în electrod) are un rol esențial.

## 5 Investigații asupra structurilor de tip metal-porfirina/ftalocianina formate prin legare covalentă (A2.4)

### 5.1 Structură geometrică, stabilitate

Au fost determinate structurile geometrice pentru o serie de modele periodice bidimensionale pe ftalocianine, respectiv derivați de porfirine - vezi figura 14 pentru un exemplu de structură covalentă de (bi)fenil-porfirină.

Un exemplu de model geometric pentru structura periodica este prezentat în Figura 15. În primul pas al investigațiilor am studiat dependența energiei totale a sistemului format din două structuri suprapuse (bilayer),

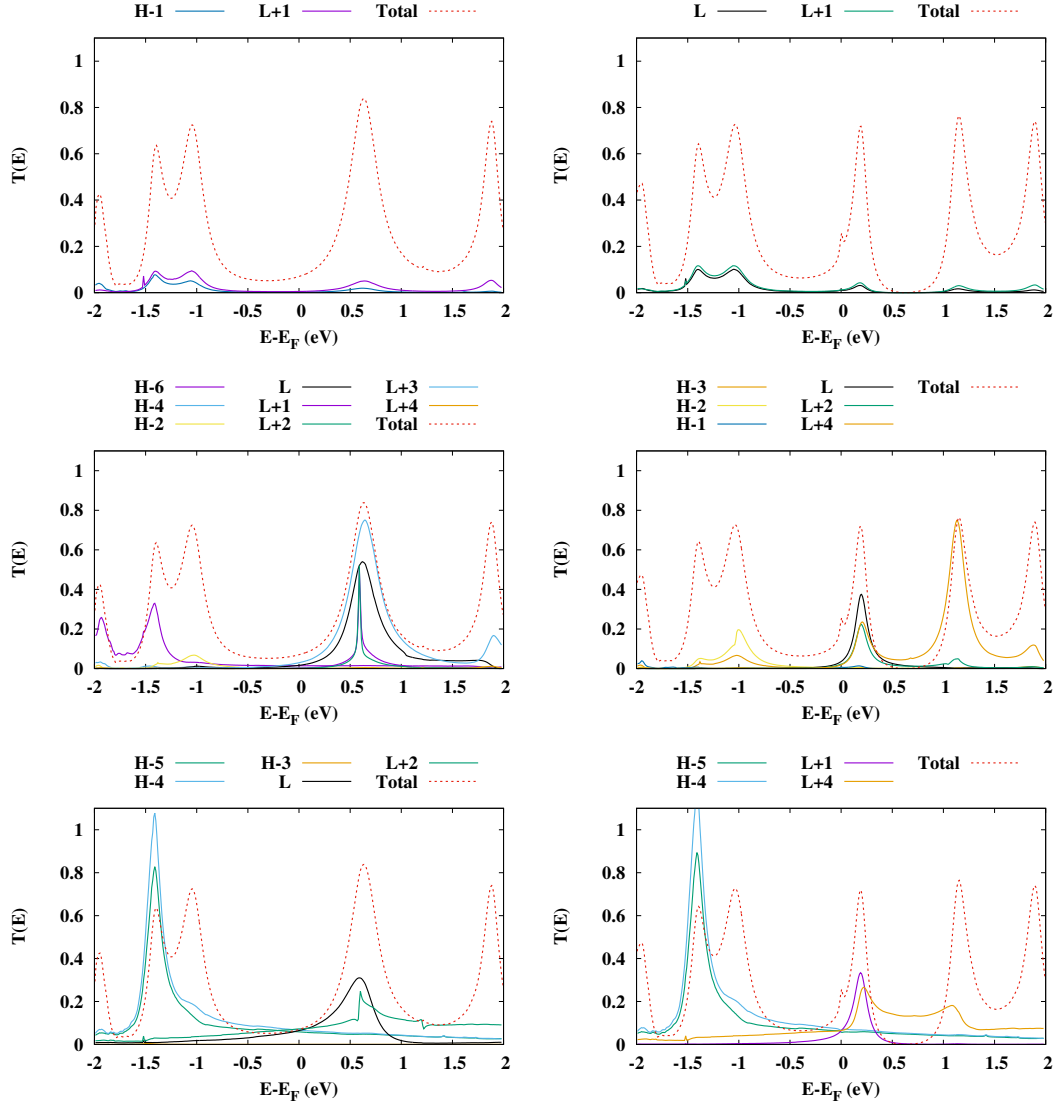


Figura 12: Funcția de transmisie  $T_\alpha(E)$  pentru MnP  $\alpha \in EM_1$  (sus),  $\alpha \in EM_2$  (mijloc) respectiv toată zona de împrăștiere  $EM$  (jos). Dreapta/stanga: spin up/down. Transmisia totală este reprezentată punctat pentru comparație. Numai picurile mai intense de 0.05 sunt reprezentate. H and L sunt simboluri pentru HOMO and LUMO.

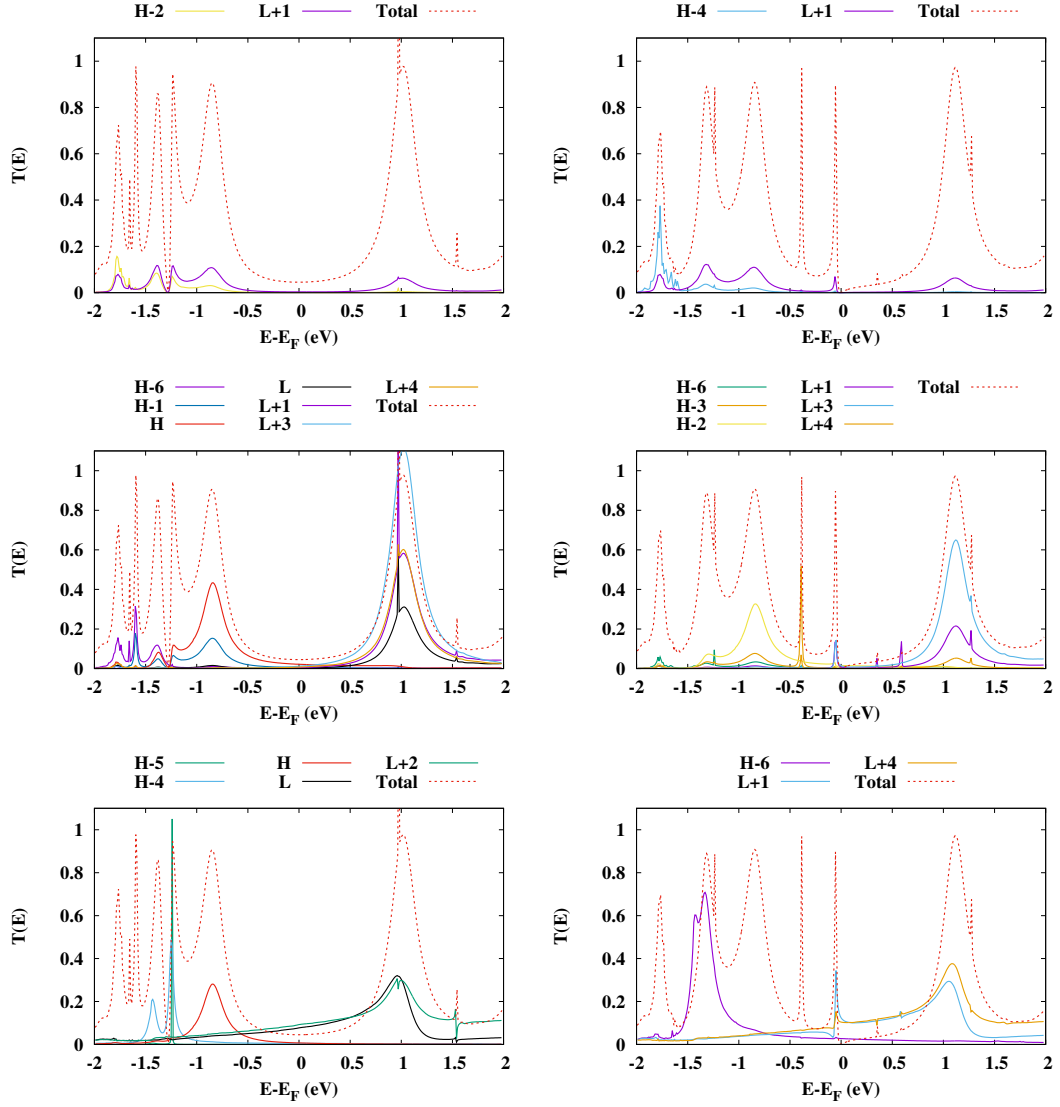


Figura 13: Funcția de transmisie  $T_\alpha(E)$  pentru FeP  $\alpha \in EM_1$  (sus),  $\alpha \in EM_2$  (mijloc) respectiv toată zona de împrăștiere  $EM$  (jos). Dreapta/stanga: spin up/down. Transmisia totală este reprezentată punctat pentru comparație. Numai picurile mai intense de 0.05 sunt reprezentate. H and L sunt simboluri pentru HOMO and LUMO

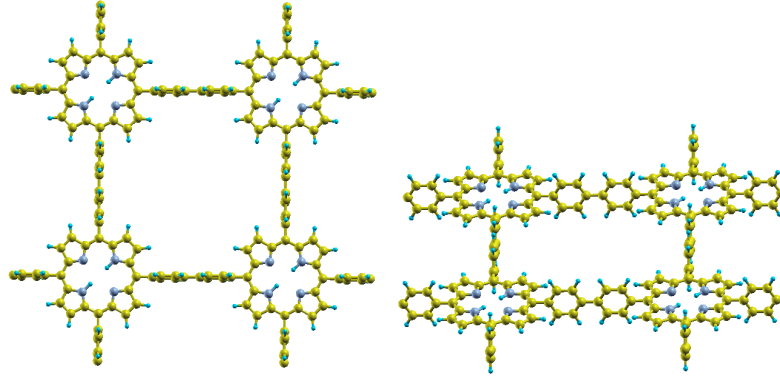


Figura 14: Reprezentare geometrică sistemelor formate prin legături covalente pentru bifenil ftalocianină. Unghiul între planul structurii și fenil este în acest caz de 90 de grade.

în funcție de poziția relativă a pentru o structură bilayer periodică (vezi un exemplu pentru curbele de energie constantă în Figura 15). În toate cazurile s-a constatat că structurile multistrat se formează cu o deplasare relativă a celor două ( $n$ ) straturi cu aproximativ 1-2 Å .

După relaxarea structurală, au fost investigate modificările structurale survenite în urma formării structurii periodice prin compararea lungimii legăturilor în structurile izolate (molecule) respectiv periodice. Datele pentru un sistem de tip fenil/bifenil profirină sunt sumarizate în figura 16 și indică faptul că modificările geometrice nu joacă un rol important în formarea structurii periodice. Aceeași concluzie este valabilă pentru toate structurile investigate. (profirină/ftalocianină).

Pentru determinarea stabilității structurilor obținute prin calcul am folosit analiza vibrațională. Mai precis, a fost calculată densitatea de stări vibraționale pentru unul respectiv două layere de ftalocianina și am verificat că nu există frecvențe de vibrație negative. Pentru calculul spectrului din Figura 17 am calculat densitatea de stări vibraționale:

$$I_{\gamma}(\omega) = \sum_{\chi \in \gamma} \sum_i |A_i^{\chi}(\omega)|^2 \quad (5)$$

unde  $|A_i^{\chi}(\omega)|$  este a  $i$ -a componentă a vectorului propriu ( $i = 1, 2, 3$ ) pentru modul cu frecvența  $\omega$  (for  $\omega > 0$ ).  $\gamma$  reprezintă un grup de atomi, indexați de  $\chi$ . Se remarcă imediat că diferențele dintre cele două sisteme sunt minime și vizibile în spectrul de vibrație la frecvențe mici. La valori peste 200  $cm^{-1}$  spectrul devine aproape identic în cele două cazuri - ceea ce sugerează că detecția formării bilayerelor prin spectroscopie vibrațională este dificilă.

## 5.2 Structura electronică

Analiza structurii electronice pentru structurile obținute a fost făcută prin calculul densităților de stări pentru structurile periodice.

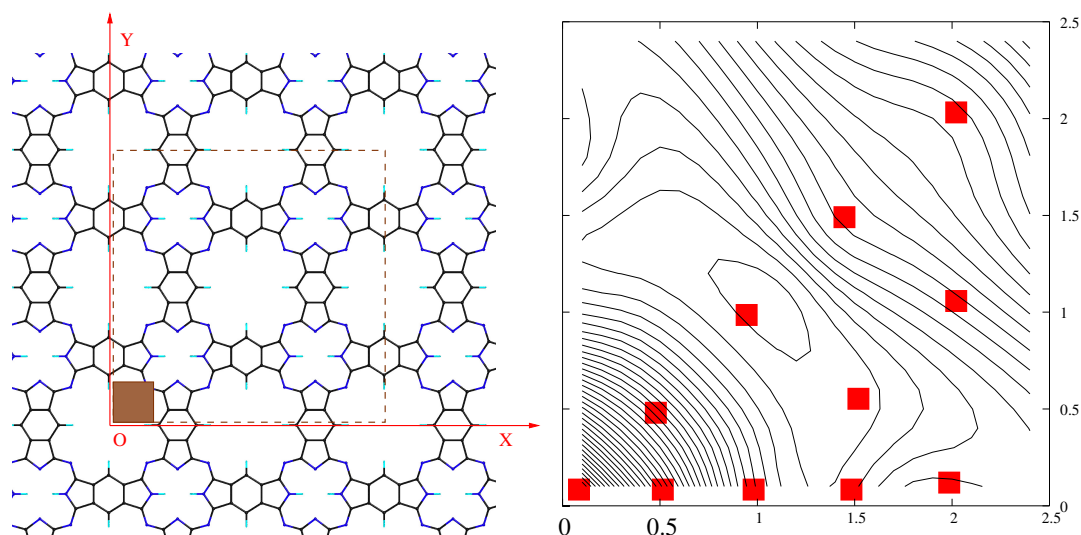


Figura 15: Stang: Reprezentarea supercelulei utilizată în calcul pentru structura periodică de ftalocianină. Dreapta: Curbele de energie echipotențiale pentru adsorptia unei molecule pe structura periodică de ftalocianină - ca model de bază pentru formarea structurii bilayer. Punctele rosii sunt valori explicit calculate, liniile sunt rezultatul interpolării. Distanța între doua curbe echipotențiale este de 0.02 eV, ceea ce conduce la diferențe maxime în energie de ordinul a 0.24 eV, cu un minim realizat prin translația cu aproximativ 1 Å pe fiecare axă.

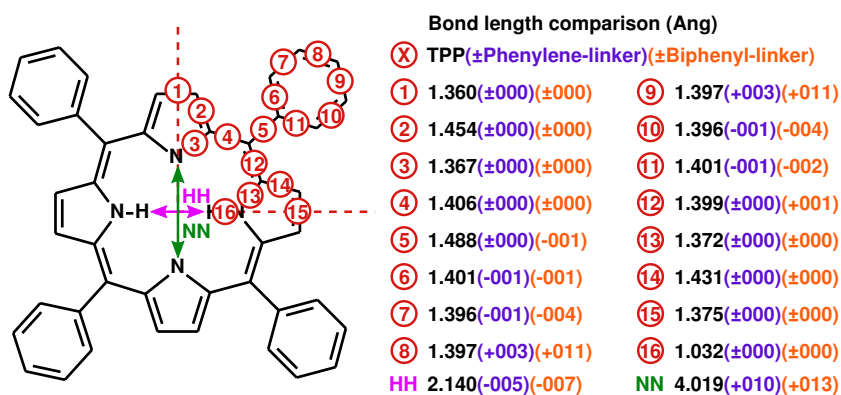


Figura 16: Reprezentarea modului în care fluctuează lungimilor legăturilor interatomice în structurile de derivați de porfirină: sunt comparate lungimile legăturilor din molecula izolată cu cele din structura periodică formată prin legături covalente. Alungirea/scurtarea legăturilor sunt indicate prin culori în fiecare caz în parte.



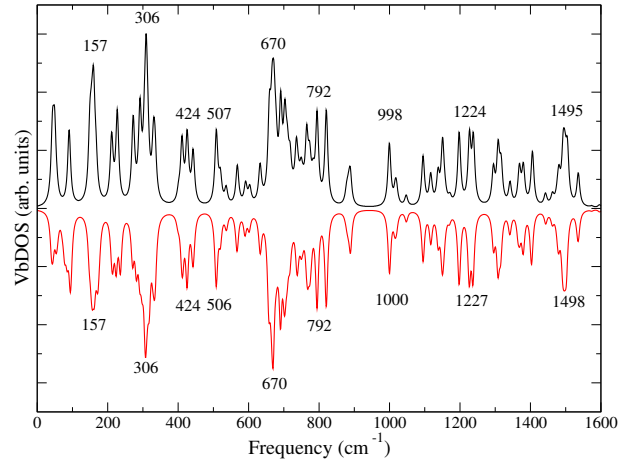


Figura 17: Sus: densitatea de stări vibraționale pentru o structură monolayer periodică de ftalocianină. Jos: datele pentru o structură bilayer.

Pentru structurile de ftalocianină analiză ca exemplu Fe-ftalocianină (vezi figura 18 ). Se remarcă prezența orbitalilor fierului la nivelul Fermi. Alt element de interes sunt diferențele ce apar în densitățile spin-up spin-down ale atomilor de C, N ca urmare a contactului cu fierul.

Ca exemplu, în figura 19 prezentăm DOS pentru structurile periodice de fenil-respectiv bifenil porfirină. Se remarcă faptul că acestea sunt structuri cu un gap HOMO-LUMO de aproximativ 2 eV. De asemenea, prezența celui de-al doilea fenil în legătură nu modifică foarte mult structura HOMO-LUMO; în schimb, se remarcă modificări mai importante în zona -5 eV relativ la nivelul Fermi.

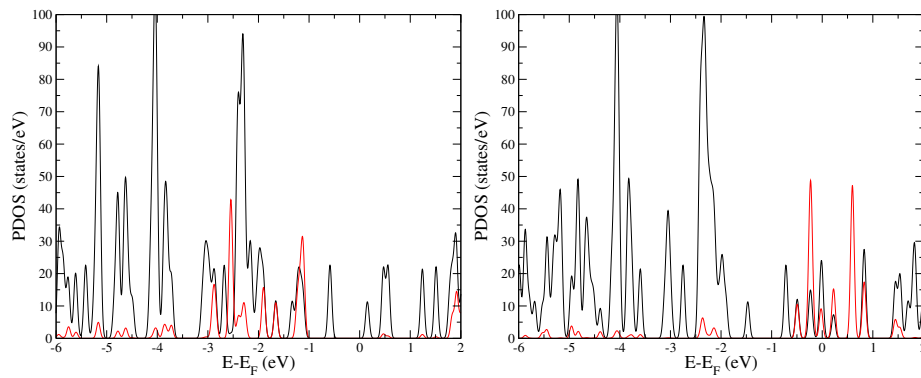


Figura 18: Densitatea de stări pentru structură periodică de Fe-ftalocianină. Cu roșu sunt reprezentate densitățile de stări proiectate pe orbitalii fierului. Dreapta-stanga - densitățile pentru spin-up respectiv spin-down

Rolul jucat de metalul de tranziție în structurile periodice a fost investigat prin analiza DOS proiectată pe stările metalului, prin comparație cu DOS total. Se remarcă o clasificare a metalelor în funcție de prezența/absența valorilor mari ale DOS la nivelul Fermi.

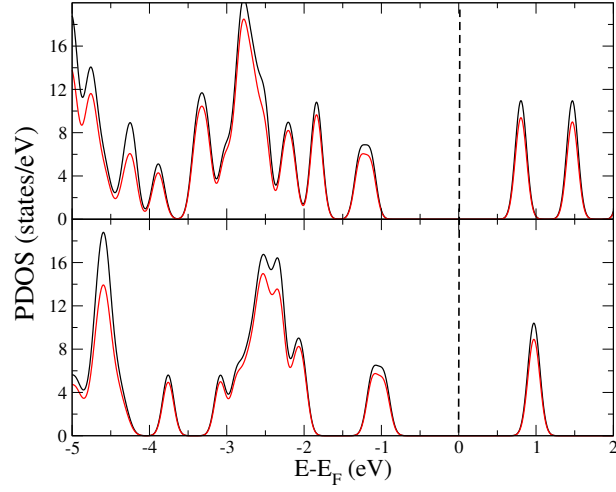


Figura 19: Densitatea de stări pentru două structuri periodice de fenil- (jos) respectiv bifenil-porfirina (sus) Cu roșu sunt reprezentate densitățile de stări proiectate pe orbitali  $2p$ ; se observă că aceștia sunt dominanți la nivelul DOS total.

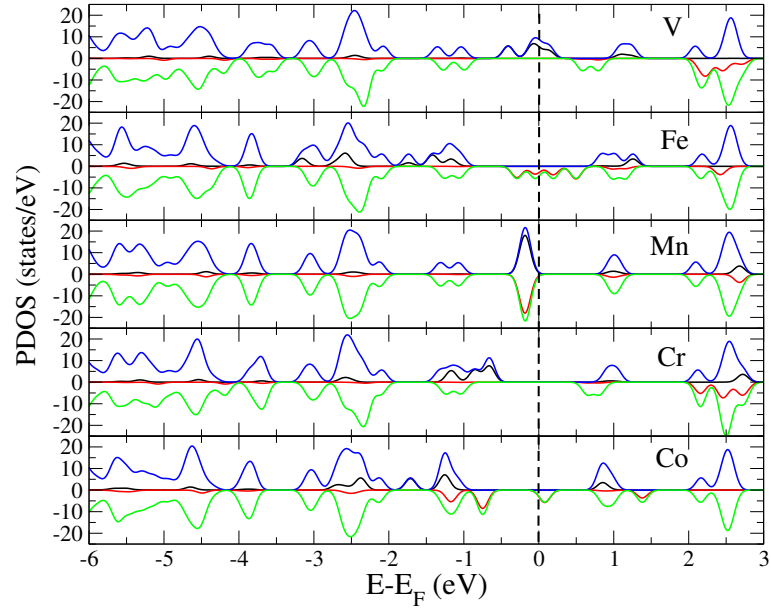


Figura 20: Densitatea de stări pentru structuri periodice de TM-fenil-porfirina, unde TM=metal de tranziție: V ... Co. Cu roșu/negru - densitățile de spin sus/jos proiectate pe metalul de tranziție. Albastru verde - datele pentru densitatea de stări totală

## 6 Simularea imaginilor STM pentru structuri 2D adsorbite pe suprafața metalică (A2.5)

Imaginile STM pentru straturi legate covalent de fenil/bifenil porfirina au fost simulate pe baza modelului Tersoff-Hamman, utilizand densitatea de stări localizată, LDOS [12]. Detalii au fost prezentate în raportul etapei anterioare. Imaginile prezentate sunt simulate la curent constant prin scanarea înălțimilor înregistrarea valorilor de referință la curentului.

Densitatea de stări localizate este determinată prin extrapolarea valorilor funcțiilor de undă la o înălțime de 2.5 Å deasupra moleculei) - prin metoda standard utilizată în *Siesta*. Pe fiecare supercelulă am utilizat 80x80 puncte pentru scanarea imaginii. Pe axa Z (perpendicular pe suprafață) am utilizat un numar de 15 de puncte pe o înălțime de 6 Å (i.e. între 2.5 și 8.5 Å deasupra suprafeței). Imaginile au fost simulate pentru o valoare a tensiunii aplicate de  $U = 1$  V.

Imaginile pentru (bi)fenil-porfirină formate prin legături covalente sunt prezentate in Figura 21. Pe langă caracterul specific, elementul de interes este semnalul dat de inelul de fenil care face lagătura între porfirine. În imaginile din Figura 21 acesta este perpendicular pe planul periodic; datele arată că fenilul prezintă un semnal clar, ca element de legătură între unitățile de porfirină. Avînd în vedere ca legăturile care se formează între unitățile fenil si porfirine sunt legături  $\sigma$ , acestea se pot roti relativ ușor. Calculele noastre indică pentru dependența dintre energia totală a structurii și unghiul fenil-plan o structură de top o groapă de potențial cu adîncime de 0.07 eV. Prin urmare, poziția acestuia este greu de detemrminat prin calcul. Datele din Figura 21 arată că fenilul prezintă o semnătură clară în imaginea STM, ceea ce este esențial pentru recunoașterea poziției sale prin experiment. Pentru atribuire, ținem cont că structurile geometrice pentru care au fost generate datele din Figura 21 sunt identice cu cele din Figura 14.

Datele pentru structuri de tip metal-fenil porfirină din figura 22 indică o dependență foarte clară a imaginii de metalul din centrul structurii. Pentru fier obținem o înălțime maximă deasupra atomului metalic, în timp ce pentru vanadiu înălțimea este minimă. Datele indică prezența unor semnături specifice pentru fiecare metal de tranziție în imaginea STM pot fi utilizate pentru atribuirea imaginilor la diferite tipuri de atomi de tranziție.

analize similare au fost efectuate pentru structurile de tip metal-ftalocianină, indicând prezența unor markeri specifici pentru fiecare metal în imaginile STM. Este în curs de redactare un articol pe tema modului în care pot si utilizate imaginile STM simulate pe baza calculelor DFT pentru analiza datelor experimentale existente în literatură.

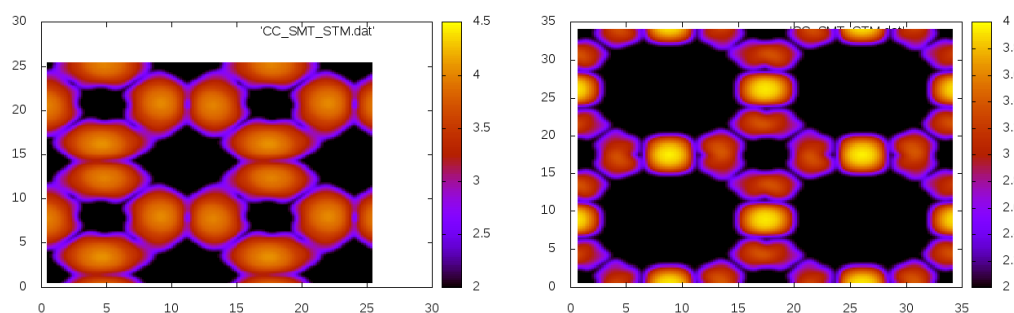


Figura 21: Imagini STM pentru structurile de fenil- respectiv biphenil-porfirină legate covalent. Se remarcă rolul biphenilului în formarea imaginii: zonele cu intensitate maximă între unitățile de porfirină. Vezi de asemenea Figura 14 pentru structura geometrică de biphenil-porfirina.

## 7 Concluzii și diseminare

Au fost aplicate metode de calcul bazate pe DFT pentru simularea proprietăților structurilor de tip metal-porfirină/ftalocianină adsorbite pe suprafețe de Ag/Au. Au fost utilizate funcționale care includ corecții van der Waals împreună cu corecții de tip LDA+U pentru orbitalii 3d ai metalelor de tranziție ( $M=V, Cr, \dots Cu$ ).

Față de etapa anterioară au fost luate în calcul structura și proprietățile structurilor formate prin legătură covalentă respectiv structuri de tip multilayer. De asemenea au fost calculate proprietăți de transport balistic prin sisteme de tip electrod - metal porfirină - metal. Stabilitatea sistemelor de tip layer / bilayer a fost investigată prin analiză vibrațională. Structura electronică a sistemelor periodice a fost investigată utilizând densitatea de stări proiectată pe subsisteme (atomul central, tipuri de atomi: C, N etc). Analiza proprietăților de transport a pus în evidențăolul diverselor părți din nanojoncțiune.În particular a fost propus un mecanism de transport constînd dintr-o combinație de două tipuri de difuzie a electronilor - de distanță scurtă respectiv lungă. Imaginile STM pentru sisteme periodice au fost simulate pentru a stabili semnatura caracteristică a fiecărei structuri în vederea comparației cu datele experimentale. Au fost puse în evidență diferențe clare între structuri ca și între structurile de același tip conținînd diverse tipuri de atomi de tranziție.

Au fost publicate două articole. Primul dintre ele (Nature Scientific reports [7]) descrie elementele de dinamică a sistemelor de tip metal-ftalocianină pe suprafață: structura energiei potențiale funcție de poziție, valorile momentelor de dipol, magnetice, respectiv transferul de sarcină. Un articol similar pentru structuri de tip Ag(111) -porfirine pe argint este în evaluare la Beilstein Nanotechnology. Al doilea articol publicat în această etapă (Nanotechnology [8]) utilizează metoda Hamiltonianului proiectat pe stările moleculare, ceea ce a permis calculul probabilității de transfer per orbital molecular. Concluzia a fost ca există mecanisme de transport diferite pentru stările libere respectiv ocupate din metal-porfirină. Este în curs de redactare un articol despre proprietățile și structura sistemelor formate prin legătură covalentă.

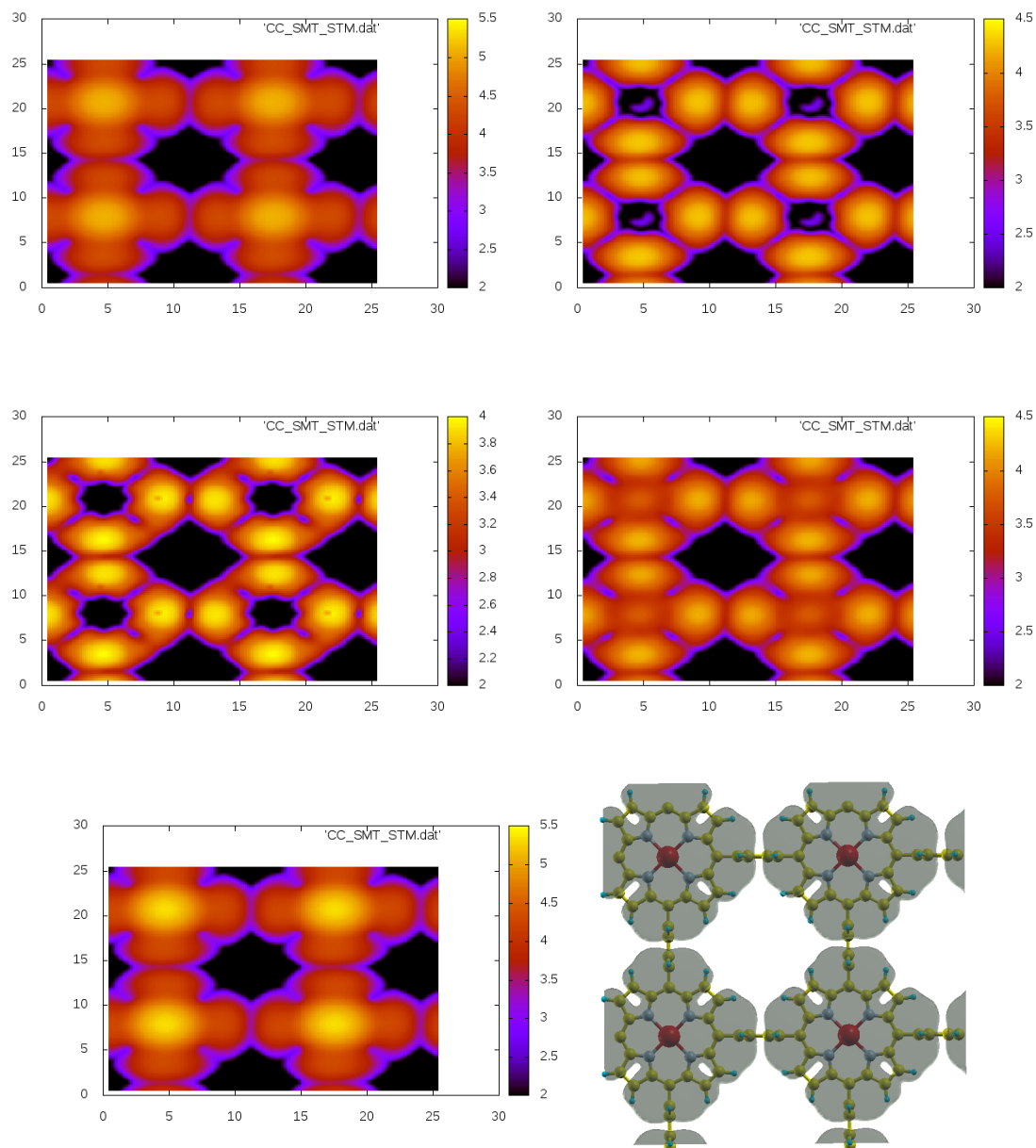


Figura 22: Imagini STM pentru structuri 2D legate covalent, de tip M-fenil porfirină, unde  $M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Mn}$  și  $\text{Fe}$  (de la dreapta la stanga și de sus în jos. Pentru fier am indicat și o reprezentare grafică a structurii geometrice a substratului în vederea identificării atomilor în imagini.

## Referințe

- [1] Gottfried, J. M. Surface Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines. *Surf. Sci. Rep.* **2015**, 70, 259 - 379.
- [2] Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. Self-Consistent Order-N Density-Functional Calculations for Very Large Systems. *Phys. Rev. B* **1996**, 53, R10441 - R10444.
- [3] Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2002**, 14, 2745 - 2779.
- [4] Papior, N.; Lorente, N.; Frederiksen, T.; García, A.; Brandbyge, M. Improvements on Non-Equilibrium and Transport Green Function Techniques: The Next-Generation Transiesta. *Comput. Phys. Commun.* **2017**, 212, 8-24.
- [5] Troullier, N.; Martins, J. L. Structural and Electronic Properties of  $C_{60}$ . *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1754 - 1765.
- [6] Berland K.; Hyldgaard P. Exchange Functional that Tests the Robustness of the Plasmon Description of the van der Waals Density Functional. *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 035412.
- [7] Buimaga-Iarinca, L.; Morari, Translation of metal-phthalocyanines adsorbed on Au(111): from van der Waals interaction to strong electronic correlation. *Scientific Reports* **2018**, **8**, 12728.  
<https://www.nature.com/articles/s41598-018-31147-5>
- [8] Buimaga-Iarinca, L.; Morari, Charge transport pathways in metal porphyrin as interplay between long and short range scattering processes, *Nanotechnology* **30** 045204, 2019.  
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/aaed75/meta>
- [9] 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**, 57, 1505 - 1509.
- [10] K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, J.L. Mozos, P. Ordejón, *Comput. Mater. Sci.* 27 (1-2) (2003) 151-160.
- [11] N L Schneider et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, 27 015001 (2015)
- [12] Tersoff, J.; Hamann, D. R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 805.

Director de proiect

Dr. Cristian Morari

Cluj-Napoca

3.12.2018