

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 3: Determinarea coordonatelor de reacție și stabilirea unui model pentru formarea structurilor 2D de tip multilayer, pe baza datelor din etapele 1 și 2

Perioada: 01/01/2019 - 30/12/2019

Cuprins

1	Rezumatul etapei	1
2	Studiul coordonatelor de reactie prin intermediul dinamicii moleculare ab-initio (AIMD) (A3.1)	1
2.1	Dinamica moleculară ab-initio	1
2.2	Model pentru determinarea energie libere a moleculelor adsorbite	3
3	Determinarea coordonatelor de reacție prin metoda "nudged elastic band" (NEB) (A3.2)	6
3.1	Analiza interacțiunii van der Waals si orbitalii Wannier	6
3.2	Calcul de coordonată de reacție NEB	9
4	Simularea cresterii structurilor 2D prin metoda "random walk" utilizand datele din etapele anterioare (A3.3)	11
4.1	Analiza calitativă a formării structurilor covalente	13
5	Diseminare (A3.4)	13
6	Concluzii	16

1 Rezumatul etapei

Ultima etapă reprezintă etapa activităților cu risc ridicat, în care au fost propuse și dezvoltate noi modele pentru formarea și proprietățile straturilor covalente de porfirine, bazate de rezultatele din etapele anterioare.

Rezultatele estimate se grupează în trei categorii: (i) elaborarea unui model pentru determinarea probabilității de formare a structurilor covalente la temperatură finită ; (ii) determinarea barierelor energetice la formarea de structuri covalente pe suprafață; (iii) elaborarea unui program de simulare realistă (i.e. bazat pe datele produse anterior în proiect) a modului în care se dezvoltă o structură moleculară covalentă pe substrat metalic. Această ultimă simulare este bazată pe un model de tip Monte Carlo (i.e. "random walk") care formarea structurii este descrisă prin ocupare succesivă (i.e. iterativ) a unei rețele de puncte, pornind de la un număr inițial de situsuri ocupate (i.e. molecule adsorbite). Modelul încorporează datele produse de-a lungul proiectului. Toate simulările DFT au fost făcute cu SIESTA, utilizând pseudopotentiale Troullier-Martins și baze LCAO [1, 2, 3]. Ca și funcțională de schimb-corelație am utilizat funcționala van der Waals BH [4].

Prin coroborarea rezultatelor, ne propunem elaborarea unui instrument de simulare care să poată fi utilizat în practică pentru optimizarea modului de creștere a structurilor organice bidimensionale legate covalent.

2 Studiul coordonatelor de reacție prin intermediul dinamicii moleculare ab-initio (AIMD) (A3.1)

Scopul activității a fost investigarea proprietăților termodinamice, ale moleculelor adsorbite în vederea elaborării unui model de auto-asamblare al acestora pe suprafața, respectiv de formare a layerelor de sisteme legate covalent. Avem două părți: dinamica moleculară ab-initio a moleculelor adsorbite pe suprafețe metalice respectiv elaborarea modelului pentru valorificarea datelor (i.e. care să permită analiza stabilității structurilor adsorbite prin monitorizarea energiei libere, în locul monitorizării entalpiei, așa cum este făcut în mod curent în toate studiile actuale.

2.1 Dinamica moleculară ab-initio

Dinamica celor 9 sisteme adsorbite pe suprafață a fost făcută utilizând un algoritm de tip Verlet cu pas de 1 fs. Sistemele metal-moleculă au fost propagate în timp pe durata totală de 1000 fs (1000 pași). Cele 9 sisteme de tip metal-porfirină sunt împărțite în trei categorii: (i) molecule izolate adsorbite pe suprafață; (ii) dimer în interacțiune, configurația 1; (ii) dimer în configurația 2 (vezi Figura 1 pentru un exemplu al celor două configurații). Cele trei tipuri de metale din porfirine au fost Co, Fe respectiv Mn.

Temperatura a fost monitorizată pentru a investiga stabilitatea sistemelor. O comparație între datele pentru Co și Fe este prezentată în figura 2, partea stângă.

Fluctuația momentului magnetic în sistemele Fe-PP și Co-PP a fost și ea monitorizată, pentru single molecule

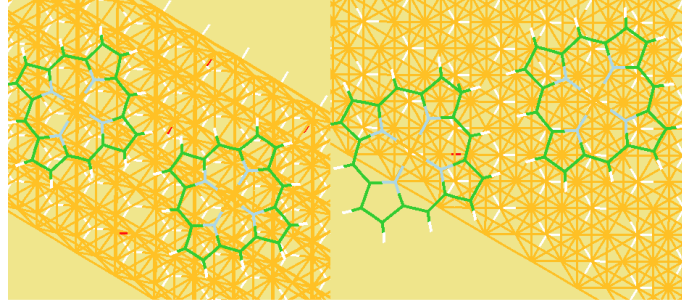


Figura 1: Cele două configurații de interacțiune pe suprafață: stanga/ dreapta configurația 1/2.

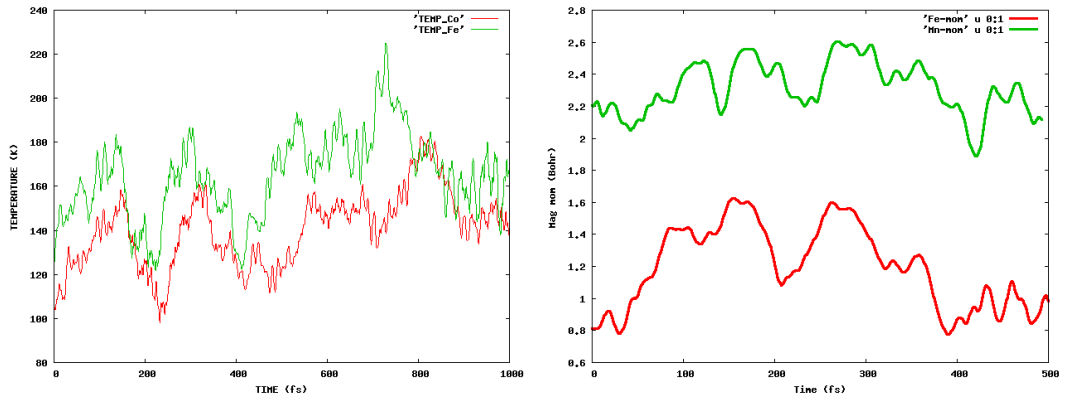


Figura 2: Stînga: Fluctuații de temperatură în dinamica Verlet a moleculelor M-PP adsorbite pe suprafață. Fluctuațiile energetice corespunzătoare sunt de ordinul kT (i.e. aproximativ 0.003 eV). Dreapta: momentele magnetice în timpul simulării Verlet pentru Fe-PP și Mn-PP

ca și în cazul dimerilor. Autocorelația momentului magnetic în sisteme de acest tip urmează să fie analizată și interpretată din punct de vedere al semnificației fizice, avînd în vedere ca nu există studii similare, după informațiile noastre.

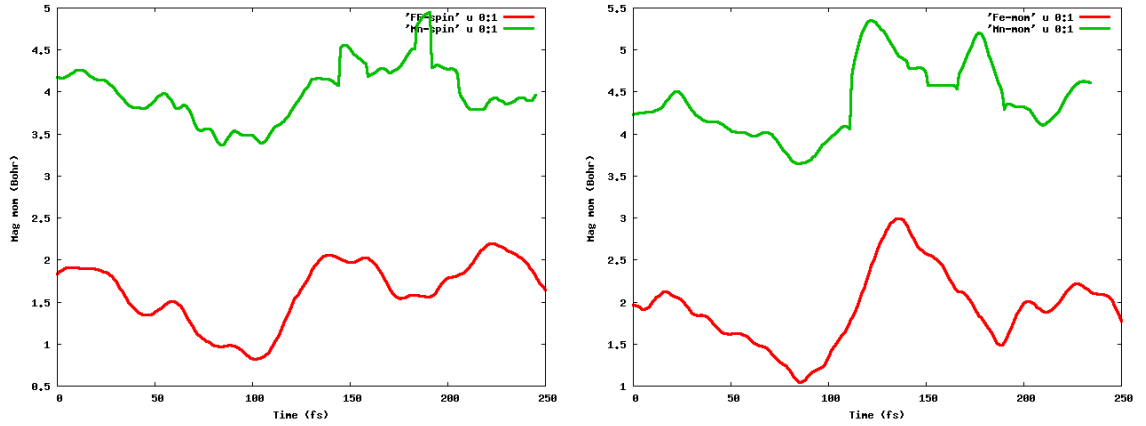


Figura 3: Fluctuația momentului magnetic pe parcursul dinamicii, în cazul dimerilor pe suprafață, configurația 1/2

2.2 Model pentru determinarea energiei libere a moleculelor adsorbite

În cadrul activității am adaptat modelul aplicat la studiul lichidelor pentru determinarea proprietăților vibraționale pornind de la date de dinamică moleculară [5]. Densitatea stărilor vibraționale:

$$S(\nu) = \sum_{i=1}^{3N} [\delta(\nu - \nu_i^n) + \delta(\nu + \nu_i^n)] \quad (1)$$

unde ν_i^n sunt modurile normale de vibrație ale sistemului. Ea poate fi calculată ca

$$S(\nu) = \frac{2}{kT} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^3 m_j s_j^k(\nu) \quad (2)$$

unde ν baleiază domeniul de frecvențe de interes (e.g. 0 - 4000 cm^{-1}) m_j este masa atomului indice j iar densitatea spectrală $s_j^k(\nu)$ poate fi calculată ca și transformată Fourier a funcției de autocorelație a vitezelor înregistrate în simularea de dinamică moleculară la o temperatură dată,

$$s_j^k(\nu) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_{-\tau}^{\tau} c_j^k(t) e^{-2\pi i \nu t} dt \quad (3)$$

unde

$$c_j^k(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} \nu_j^k(t' + t) \nu_j^k(t) dt' \quad (4)$$

este funcția de autocorelație a vitezelor din sistem, pentru atomul j și coordonata k . Autocorelația totală este

$$C(t) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^3 m_j c_j^k(t) \quad (5)$$

iar densitatea de stări vibraționale:

$$S(\nu) = \frac{2}{kT} \int_{-\tau}^{\tau} C(t) e^{-2\pi i \nu t} dt \quad (6)$$

sau, separînd partea dependentă de temperatură

$$S(\nu) = \frac{2}{kT} \sigma(\nu) = 2\beta \sigma(\nu) \quad (7)$$

cu

$$\sigma(\nu) = \int_{-\tau}^{\tau} C(t) e^{-2\pi i \nu t} dt \quad (8)$$

unde $\tau \rightarrow \infty$ și $\beta = 1/kT$, k fiind constanta Boltzmann.

Din densitatea de stări și funcția de partiție pentru oscilatorul armonic (fononi):

$$q(\nu) = \frac{\exp(-\beta h \nu / 2)}{1 - \exp(-\beta h \nu / 2)} \quad (9)$$

unde $\beta = 1/kT$ obținem energia vibrațională, E , entropia, S , și energia liberă Helmholtz, A , după cum urmează

$$E = V_0 + \beta^{-1} \int_0^{\infty} S(\nu) W_E(\nu) d\nu = V_0 + 2 \int_0^{\infty} \sigma(\nu) W_E(\nu) d\nu \quad (10)$$

$$A = V_0 + \beta^{-1} \int_0^{\infty} S(\nu) W_A(\nu) d\nu = V_0 + 2 \int_0^{\infty} \sigma(\nu) W_A(\nu) d\nu \quad (11)$$

$$S = k \int_0^{\infty} S(\nu) W_S(\nu) d\nu = \frac{2}{T} \int_0^{\infty} \sigma(\nu) W_S(\nu) d\nu \quad (12)$$

unde:

$$W_E(\nu) = \frac{\beta h \nu}{2} + \frac{\beta h \nu}{\exp(\beta h \nu) - 1} \quad (13)$$

$$W_A(\nu) = \ln \frac{1 - \exp(-\beta h \nu)}{\exp(-\beta h \nu / 2)} \quad (14)$$

$$W_S(\nu) = \frac{\beta h \nu}{\exp(\beta h \nu) - 1} - \ln[1 - \exp(-\beta h \nu)] \quad (15)$$

Ecuția 4 poate fi implementată utilizînd datele de output produse de SIESTA într-o rulare de dinamica moleculară ab-initio. Mai precis, am utilizat o simulare de dinamică Verlet cu pas de 1 - 1.5 fs; au fost rulați 1000 - 1500 de pași în vederea echilibrării sistemului.

Implementare numerică a formulelor de mai sus a fost făcută în Fortran 90 și permite analiza proprietăților termodinamice ale moleculelor adsorbite. Au fost studiate două modele:

- Molecule izolate pe suprafață; în acest caz nu există interacțiuni și potențialele termodinamice sunt sumă de potențialele pentru fiecare sistem în parte
- două molecule în interacțiune (i.e. învecinate pe suprafață). În acest caz se obține o diferență de energie liberă față de suma energiilor libere individuale. Dependența acestuia de temperatură indică tendința de asamblare a moleculelor (i.e. tendința de minimizare a energiei libere)

VbDOS este reprezentat în Figurile 4 (molecule) respectiv 5 - pentru dimeri. Concluziile pot fi rezumate după cum urmează:

- Propagarea timp de 1000 fs nu asigură o rezoluție suficientă; vom continua pana la 2000 fs pentru a dubla rezoluția
- VbDOS a substratului metalic este neglijabila prin comparație cu aceea a componentei organice (vezi valorile maxime în jurul frecvenței de 200 cm^{-1} , pentru molecule izolate). În concluzie am renunțat la analiza ei în cazul sistemelor bimoleculare
- În cazul moleculelor izolate VbDOS la valori peste 3000 cm^{-1} (i.e tipice pentru stretching C-H) sunt similare în cele trei cazuri. Acest rezultat confirmă modelul utilizat de noi, având în vedere ca interacțiunea C-H nu trebuie sa depindă de atomul metalic central.
- De la 500 la 1500 cm^{-1} există similitudini calitative între sisteme; chiar dacă există diferențe nu sunt de așteptat modificări mari în energia liberă (vezi Eq. 11).
- Apar modificări relativ importante în domeniul 0 - 500 cm^{-1} ; Co-PP are o energie liberă diferită de Mn, Fe-PP în acest interval.
- VbDOS (0) care reprezintă probabilitatea de difuzie pe suprafață este semnificativă la Co și Fe și mult mai mică la Mn.
- În cazul dimerilor modificările de energie liberă sunt semnificative în cele trei cazuri. Valori semnificativ mărite apar în cazul Mn-PP
- Co-PP are o dinamica clar diferită de Fe, Mn-PP; în particular dimerii de Co-PP sunt mult mai dispuși la difuzie pe suprafață decât dimerii de Fe, Mn-PP (vezi VbDOS la zero). Această concluzie este confirmată de vizualizarea dinamicii, care nu poate fi prezentată aici.

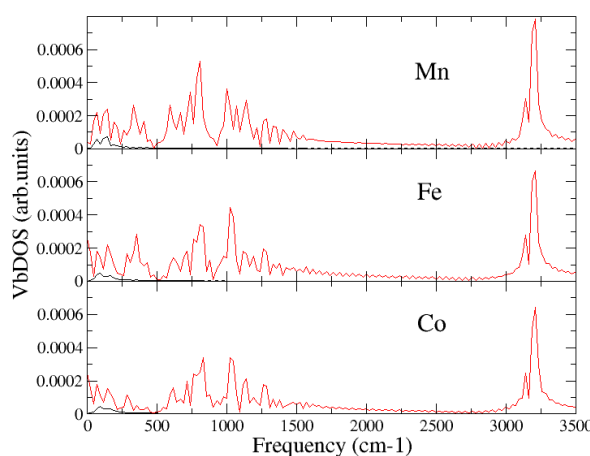


Figura 4: VbDOS molecule de tip metal-PP adsorbite pe Ag(111). Rosu: molecula; negru: atomii de metal din suprafață.

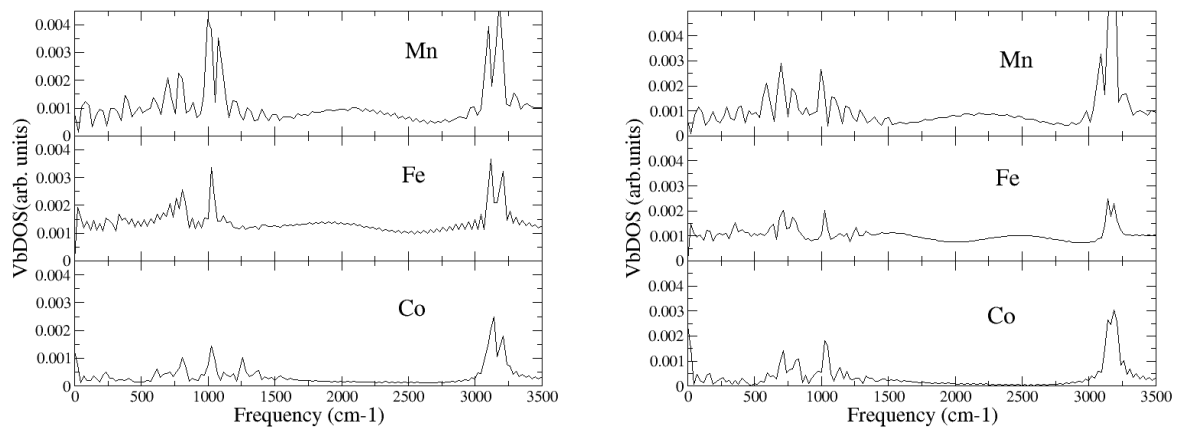


Figura 5: Stînga: VbDOS pentru două molecule de tip metal-PP adsorbite pe Ag(111), configurația 1. Dreapta: la fel, pentru configurația 2.

Cea mai probabilă ipoteză pentru gruparea sistemelor în două părți (Co-PP respectiv Fe,Mn-PP) este prezența spinului: în cazul Co-PP spinul total este zero și rămîne așa pe tot parcursul dinamicii. În cazul Fe,Mn apar fluctuații ale valorilor spinului datorate distorsiunilor moleculare în timpul dinamicii Verlet. Valorile sunt date în figura 3 unde se vede un zoom pe 250 de pași. Investigația corelației dinamice - moment magnetic și rolul acestuia în energia liberă va continua, avînd în vedere numărul mare de posibile corelații respectiv surse de erori.

3 Determinarea coordonatelor de reacție prin metoda "nudged elastic band" (NEB) (A3.2)

Prin calculele NEB ne propunem să investigăm bariera de reacție care separă sistemul format din doi monomeri adsorbiți pe suprafața de sistemul coresunzînd unui dimer adsorbit pe suprafață. Avînd în vedere complexitatea problemei, în prima etapă am determinat energia de interacțiune laterală între două molecule (i.e. echivalentul interacțiunii între două molecule adsorbite). Acest model simplificat a fost studiat prin analiza interacțiunii van der Waals, care este posibilă în cadrul formalismului oferit de orbitalii Wannier.

3.1 Analiza interacțiunii van der Waals și orbitalii Wannier

În modelul particulei independente, starea fundamentală a unui sistem este determinată prin specificarea unui set de orbitali mono-particulă și ocuparea acestora. În cazul sistemelor periodice, acești orbitali sunt în mod normal aleși să fie funcții Bloch. Calculele numerice sunt în mare parte realizate folosind această metodă. O metodă alternativă care ar putea fi utilizată este reprezentarea Wannier [6]. La această reprezentare ajungem aplicând o transformare unitară funcțiilor Bloch, în urma căreia rezultă un set de funcții Wannier (WF) localizate. Nefiind stări proprii ale Hamiltonianului, prin alegerea funcțiilor Wannier renunțăm la localizarea în energie a funcțiilor

Bloch în favoarea localizării spațiale. Introducerea criteriului de "localizare maximală" [7] de către Marzari și Vanderbilt a rezolvat anumite probleme ale teoriei inițiale. O altă dezvoltare importantă a fost realizată de Souza, Marzari și Vanderbilt [8].

Funcțiile Wannier maximal localizate (MLWF) sunt folosite în diverse tipuri de investigații. Astfel, orbitalii moleculari localizați (LMO) [9, 10], oferă posibilitatea de a analiza natura legăturilor chimice și evoluția acestora în timpul unei reacții chimice. MLWF pot fi folosite și pentru a construi modele de Hamiltonieni pentru diverse sisteme.

Noi am calculat MLWF pentru diverse structuri bazate pe porfină. Acest lucru a fost realizat prin utilizarea teoriei funcționalei de densitate implementată în SIESTA. Relaxarea structurală a fost realizată cu SIESTA, respectiv, fișierele necesare generării funcțiilor Wannier au fost computeate de către SIESTA. MLWF au fost generate utilizand Wannier90 [11].

MLWF au fost generate pentru o rețea bidimensională formată din molecule de porfirină legate covalent prin intermediul unui inel benzenic, respectiv pentru tetrafenilporfirină și diverse sisteme formate cu acestea. Pentru generarea MLWF, a fost necesară alegerea unui set de proiecții care să descrie cât mai corect orbitalii ocupați sau parțial ocupați ai structurilor studiate. Pentru a verifica dacă am obținut MLWF corecte, putem inspecta dacă centrele acestora sunt poziționate corect, respectiv, inspectand forma acestora. La acest pas, o "intuiție chimică" bună este de folos pentru evaluarea rezultate.

După construirea orbitalilor Wannier în diverși derivați de porfirină, am investigat dependența interacției van der Waals în funcție de distanța între atomii-limită ai moleculelor de tetrafenil-porfirină (TPP) (vezi Fig. 6 pentru semnificația distanței respectiv ai unghiului θ între planele celor două unități fenil). Calculul energiei van der Waals din orbitali Wannier este bazată pe metoda dezvoltată de Andrinopoulos et al. [12]. În modelul 2 am investigat interacția între molecule cu fenilul rotit la 45 grade. În modelele 3 și 4 am investigat interacțiunea între modele deprotonate (simplu și dublu). Modelul 5 corespunde unei structuri de tip sandwich (i.e. două molecule suprapuse).

Energiile van der Waals sunt reprezentate în Figura 7 pentru modelele 1 - 4. Bilanțul energetic total (i.e. diferența între energiile totale în DFT) este de asemenea reprezentat. Se remarcă faptul că procentul energiei van der Waals este semnificativ numai la formele protonate. În cazul moleculelor deprotonate, contribuția van der Waals este semnificativă exclusiv la distanțe de peste 2 Å între atomii de contact.

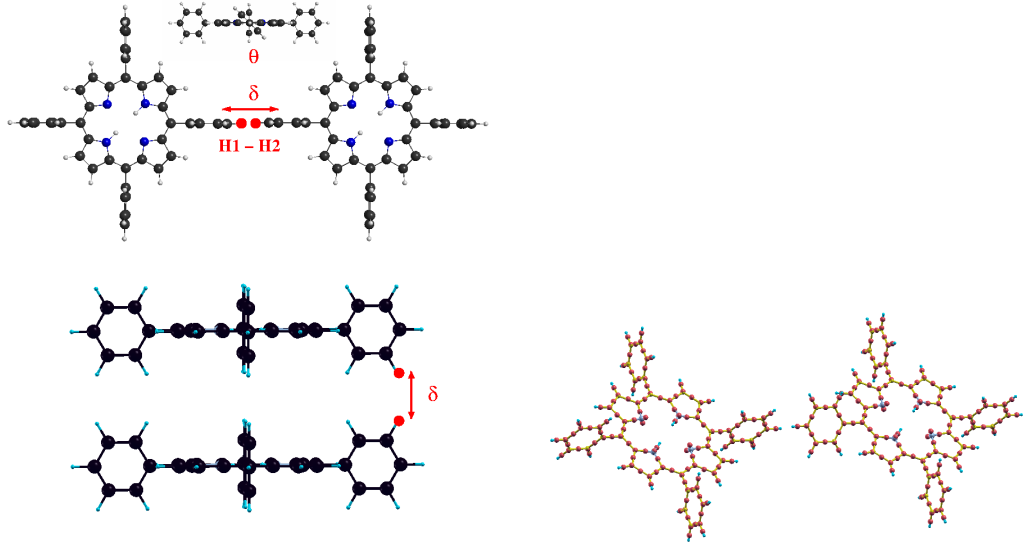


Figura 6: Stînga: modele geometrice și parametri utilizați pentru investigarea interacțiilor van der Waals interaction între molecule TPP. Dreapta: localizarea centrilor orbitalilor Wannier.

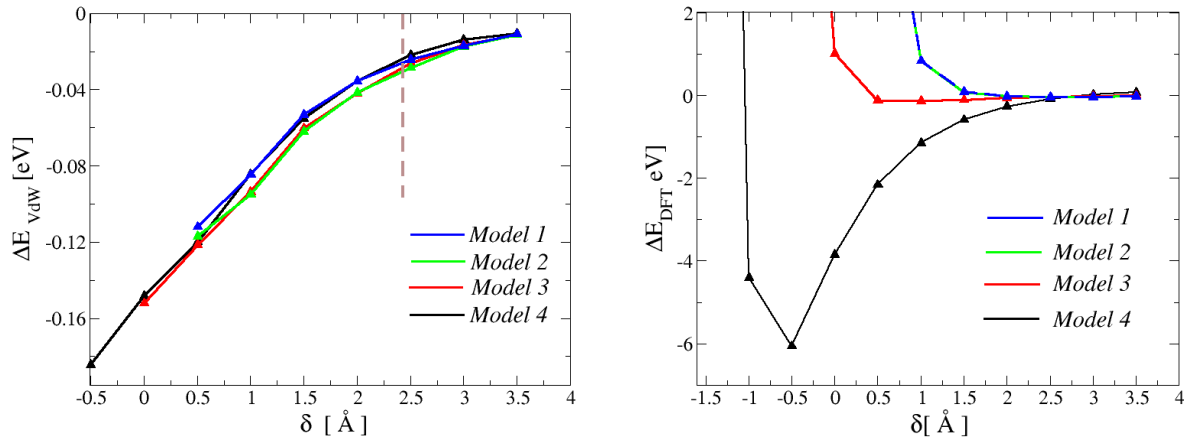


Figura 7: Left: Van der Waals energies for the TPP dimers, models 1 to 4. No minima for the energy curve is present, suggesting that the interaction is not dominated by the molecular end-groups in interaction. Right: total binding energy extracted from DFT, displaying a different energy scale. Details are presented in the Supplementary information file. Binding energies are around 0.04 eV (for models 1 and 3), while for the Model 3 a value of about 0.13 eV was obtained.

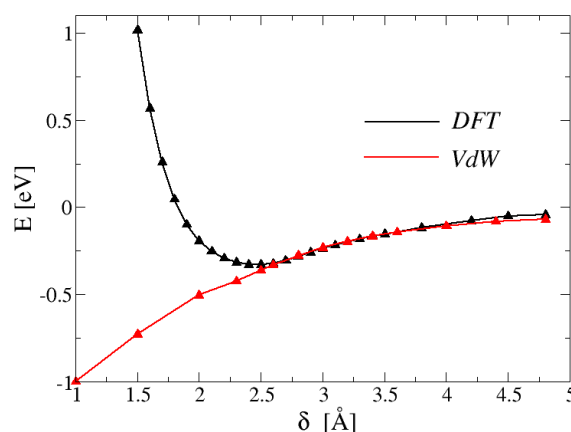


Figura 8: Energiile de legătură van der Waals respectiv DFT (bilanț energetic total) pentru dimeri TPP, modelul 5. Se remarcă suprapunerea aproape perfectă a curbelor la distanțe mari.

3.2 Calcule de coordonată de reacție NEB

Principiul metodei este schițat în Figura 9. Scopul investigației a fost de a determina dacă reacția de formare a unui dimer de ftalocianină care are loc pe suprafață (i.e. în stare adsorbită) prin dehidrogenarea celor două molecule are o barieră de reacție. În acest scop am construit modelul expus în Figura 9 - dreapta, corespunzând la două molecule adsorbite, dehidrogenate. Acestea sunt aduse în contact (i.e. formează un dimer), apoi îndepărtate în pași de 0.2 Å . Au fost investigate energiile pe coordonata de reacție care conduce la formarea dimerului.

Analiza structurii geometrice corespunzătoare evoluției celor două structuri a fost făcută statistic. Mai precis, am monitorizat comportarea fiecărei coordonate a fiecărui atom, la fiecare iterație NEB. Datele pentru primul punct de pe coordonate de reacție sunt sumarizate în Figura 10. Avîm în vedere că translația inițială a fost pe axa OX, se poate vedea că modificarea coordonatei de reacție nu este semnificativă (i.e. componentele pe axa X sunt mai mari decît cele pe axa OY). Analiza completă a coordonatelor de reacție este în desfășurare. Concluzia globală este că din punct de vedere geometric coordonata de reacție este destul de aproape de o traiectorie lineară

Prin compararea energiei totale de-a lungul coordonatei de reacție (vezi Fig 11) cu energia de interacțiune a dimerilor în vid (vezi Figura 7) se poate remarca o ușoară creștere a energiei de interacțiune pe suprafață. De asemenea, se remarcă absența unei bariere de potențial între produși și reactanți. Putem concluziona că pe distanțe scurte (i.e. de ordinul a $1 - 2 \text{ Å}$) prezența suprafeței nu induce apariția unei bariere la legarea celor doi compuși deprotonați, procesul desfășurîndu-se similar cu cel din vacuum.

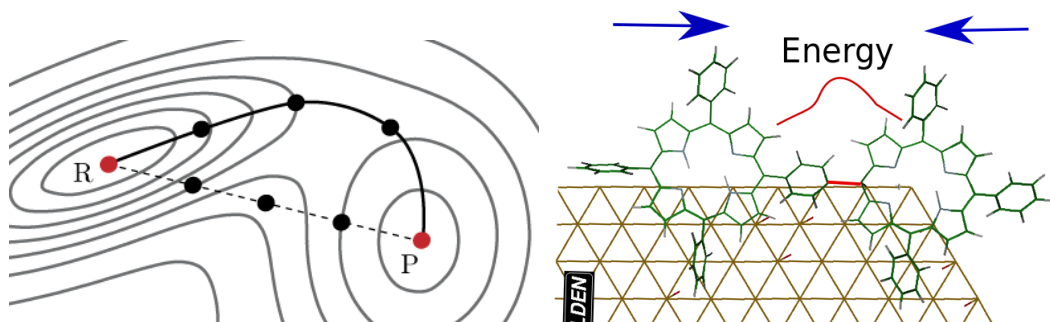


Figura 9: Stanga: Pentru a determina coordonata de reacție (i.e. traectoria geometrică de la reactanți la produși) o traectorie inițială este construită (i.e. o traectorie lineară). Aceasta este discretizată în N puncte (în cazul nostru 5). Aceste puncte sunt mutate pe traectoria care asigură coordonata de reacție printr-o metodă iterativă care constă în analiza gradientilor forțelor ce acționează asupra fiecărui atom din sistem (imagine preluată de pe quantumwise.com). Dreapta: Modelul luat în calcul pentru a investiga existența unei coordonate de reacție (i.e. traectoria geometrică de la reactanți la produși) pentru două unități dehidrogenate de TPP adsorbite pe o suprafață de Au(111) care formează un dimer.

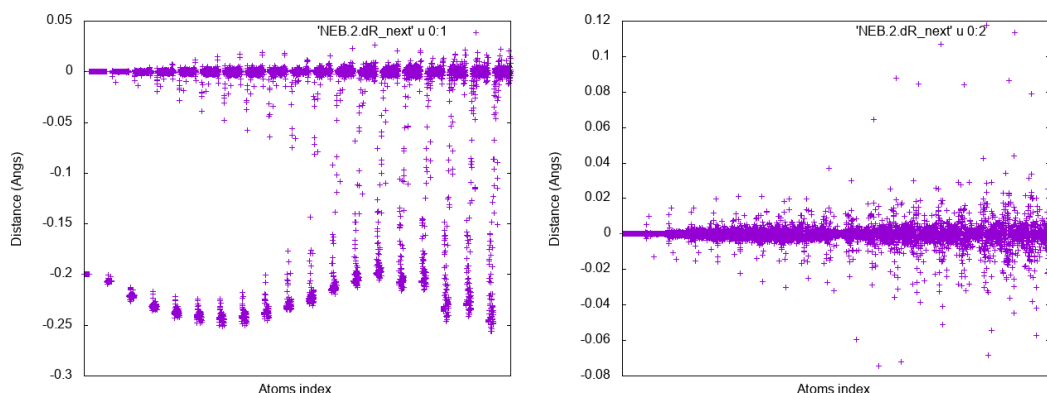


Figura 10: Stanga: Fluctuațiile pe coordonata OX, pentru fiecare atom la fiecare iterație. Dreapta: similar pentru coordonata OY. Datele pentru OZ sunt mai mici și mai grupate, nu au fost reprezentate aici. Se remarcă în partea de sus coordonatele atomilor din suprafață care admit modificări în jurul poziției de echilibru (i.e. 0). Modelul inițial corespunde la translație de 0.2 pe axa OX; aceasta este confirmată cu o aproximație bună, rezultatul final grupându-se la 0.25. Efectul major este relaxarea structurală intramoleculară (vezi dispersia mare a punctelor în etapele finale ale calculului).

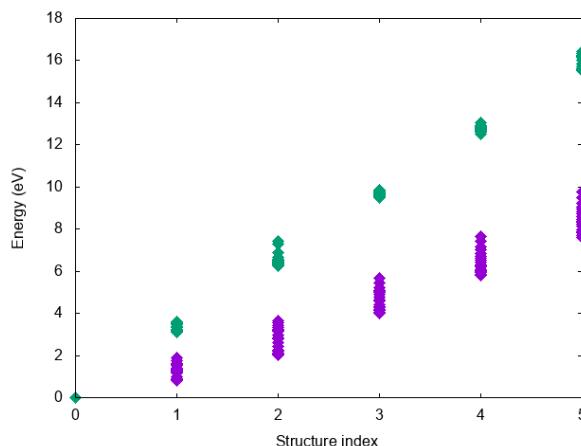


Figura 11: Energia totală pe coordonata de reacție produși - reactanți, pentru ultimele iterații NEB. Indicele structurilor de la 1 la 5 corespund practic unei translații în lungul acei X a unuia din cei doi dimeri. Albastru: distanță maximă 1 Å; verde: distanță maximă 2 Å; se remarcă absența unei bariere la distanțe mici. De asemenea valorile pentru distanțe pînă la 1 Å sunt comparabile cu cele obținute în cazul dimerilor în vacuum.

4 Simularea creșterii structurilor 2D prin metoda "random walk" utilizand datele din etapele anterioare (A3.3)

A fost elaborat un model iterativ pentru simularea modului de formare al structurilor moleculare legate covalent, formate pe substrat metalic. Ipotezele / parametri care stau la baza modelului sunt

- Fluxul de molecule evaporat/depus pe suprafață, n_T se împarte în două categorii: molecule care adsorb izolat, n_i respectiv molecule care formează structuri covalente cu vecinii lor, n_b . Relația între cele două : $n_T = n_i + n_b$
- Fiecare tip de sistem molecular (i.e. porfirine/ftalocianine) este caracterizat de o probabilitate specifică de formare a legăturii pe suprafața, p_b . Avem relația: $n_b = p_b n_T$.
- Probabilitatea de absorbție a moleculei pe substrat depinde de poziția centrului metalic al moleculei (vezi analiza din prima parte a proiectului). Această probabilitate ascultă de o distribuție de tip Boltzmann: $N_i = N_0 e^{-\Delta E_i / kT}$, unde N_i reprezintă nr. de molecule adsorbite în poziția i , având o energie ΔE_i față de energia stării de echilibru.
- În structurile formate prin legătură covalentă, moleculele sunt obligate să adopte poziții care NU reprezintă minimul energetic, ca urmare a restricțiilor geometrice impuse de formarea unei structuri "rigide" (i.e. legată covalent). Ca urmare, există o periodicitate a probabilității de adsorbție, determinată de dimensiunile relative ale moleculei adsorbite respectiv de periodicitatea substratului. Perioada acestei structuri este data de cel mai mic multiplu comun al dimensiunii moleculei care formează rețeaua, respectiv a substratului metalic, M_P . De ex. valori pt suprafața de Ag(111) sunt 2.05 respectiv 13.3 Å pentru fenil porfirine.

Multiplul comun este de aproximativ $M_P \approx 13$ situsuri pe suprafața de Ag(111), respectiv pe 2 molecule.

- Probabilitatea de legare a unei molecule noi la o structura covalentă este modelată după o lege de tip $\mathcal{P}(x, y) = \frac{\Delta E}{2} \sin(2\pi x/M_P) \sin(2\pi y/M_P)$ (i.e. periodică în x și y), unde x și y este situsul în care se leagă noua moleculă la structura covalentă deja formată. Factorul 1/2 este necesar pentru a avea o barieră de potențial într-un model de tip sinusoidal (i.e. de la $-\frac{\Delta E}{2}$ la $\frac{\Delta E}{2}$)

Modelul de mai sus a fost implementat într-o procedură de tip "random walk" în care ocuparea unei matrici date (i.e. substratul) se face iterativ, în funcție de parametri aleatori, cu distribuții de probabilitate conform modelului de mai sus. Codul Fortran conține aproximativ 250 de linii și permite analiza fracțiunii de molecule adsorbite, respectiv a fracțiunii de molecule care formează structuri covalente. Un exemplu de rezultat al simulării este prezentat în Figura 12.

Datele simulării sunt bazate pe valorile produse în etapele anterioare, după cum urmează. Matricea de bază este reprezentată de un grid de 1000x1000 de puncte. Intervalul de timp de evaporare este dat în unități adimensionale (iterații). Semnificația fizică a intervalului de timp / iterație poate fi determinată prin corelarea cu viteza de evaporare care este și ea în unități adimensionale. De exemplu, dimensiunea laterală a suprafeței simulate este de $1.269 \mu\text{m}$ pentru layere de fenil-porfirină (corespunzând la o periodicitate de $12.695 \text{ \AA}$ per moleculă, înmulțit cu 1000 situsuri). Pentru bifenil porfirină dimensiunea este de $1.706 \mu\text{m}$ etc.

Am scanat valori de ordinul a 1 la 50 molecule/unitate de timp, pentru perioade de ordinul a câtorva mii de unități de timp. Au fost monitorizate gradul de acoperire al suprafeței în timp, γ_T gradul de acoperire al suprafeței cu molecule care au format legături chimice, γ_B respectiv procentul de molecule care formează legături chimice raportat la numărul total de molecule adsorbite, γ_R .

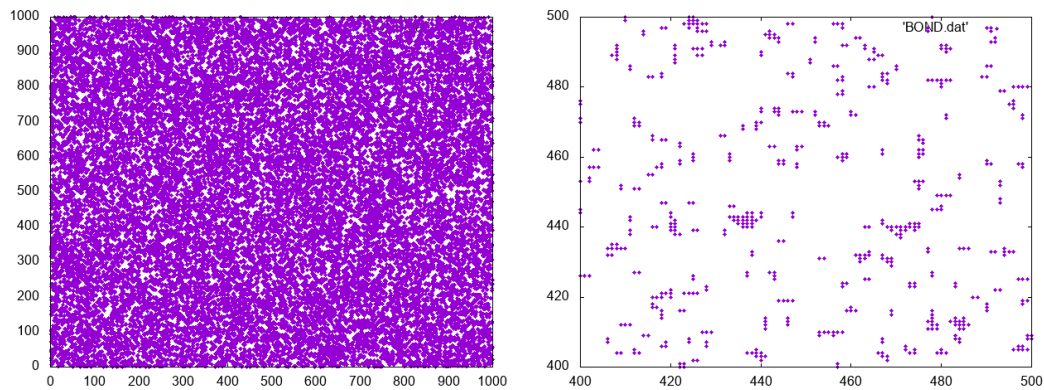


Figura 12: Stanga: toate situsurile în care se formează legături chimice de pe suprafață: vedere de ansamblu Dreapta: zoom pentru un procent din suprafață care arată dimensiunea zonelor cu layere covalente obținute după 4000 de iterații, la o viteză de evaporare de 20 de molecule/pas

De notat că datele/softul actual permit o dezvoltare ulterioară foarte promițătoare, având în vedere posibilitatea de comparație directă cu datele experimentale, respectiv numărul relativ mare de parametri de monitorizat/controlat.

4.1 Analiza calitativă a formării structurilor covalente

Rezultatele simulării pentru diverse scenarii sunt prezentate mai jos. Așa cum se poate observa, datele respectă modelele intuitive în fiecare caz (e.g. creșterea vitezei de evaporare conduce la creșterea fracției de molecule adsorbite etc). În fiecare caz am monitorizat dependența fracției de molecule adsorbite raportat la numărul tuturor situsurilor disponibile, fracția de molecule care formează legătură covalentă respectiv raportul dintre nr de molecule adsorbite și cele care dau legătură chimică.

Dependențele pentru valori ale probabilitatii de reacție de 0.1, 0.5 respectiv 1 sunt date în Figura 13.

Dependențele pentru valori ale periodicității probabilității de reacție 5, 15 , 25 sunt date în Figura 14.

Dependențele pentru valori ale vitezei de evaporare 5, 20, 40 sunt date în Figura 15.

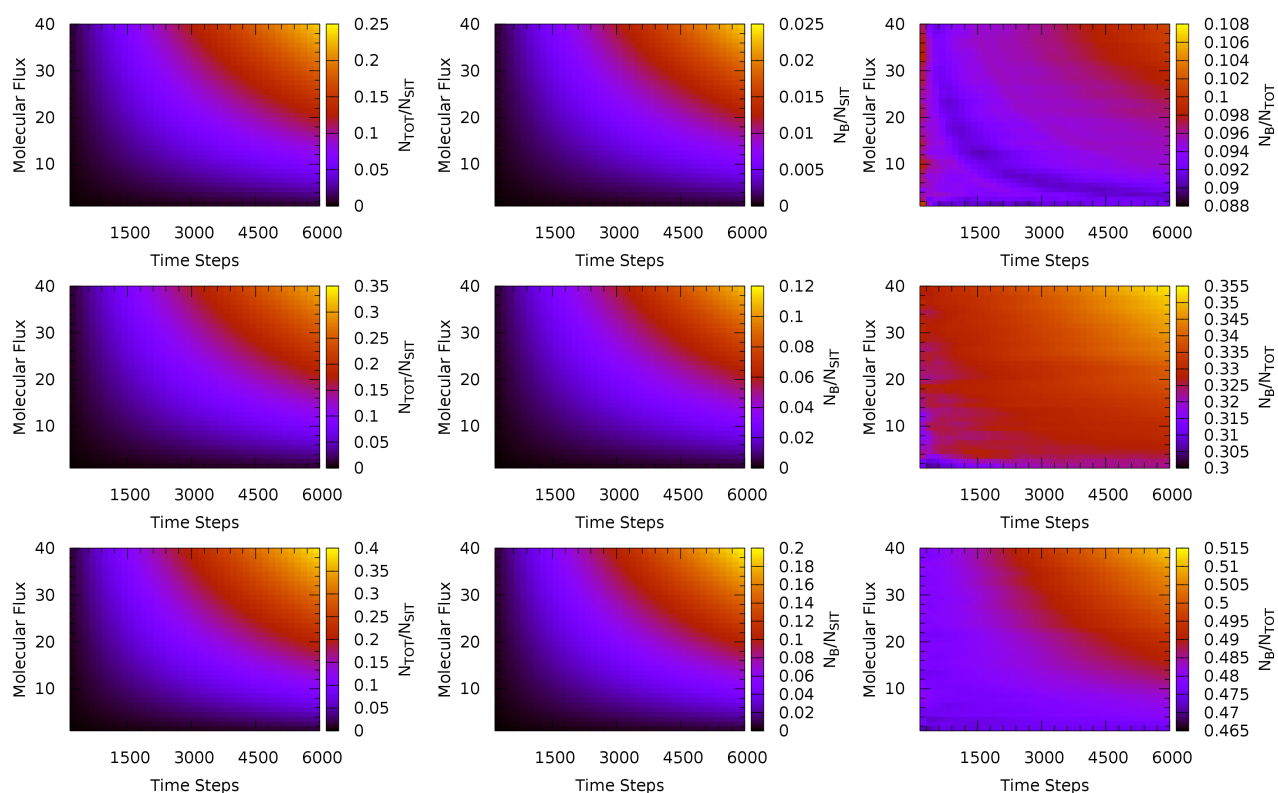


Figura 13: De la stînga la dreapta: fracția de molecule adsorbite, fracția de molecule care formează legături, raportul dintre cele două. De sus în jos: valori pentru probabilități de reacție: 0.1, 0.5 și 1

5 Diseminare (A3.4)

Sunt în curs de redactare trei articole. Unul dintre acestea este rezultatul colaborării cu grupul experimental al Prof. Thomas Jung, Basel, colaborarea fiind rezultatul activităților de diseminare anterioare din proiect. Detalii privind rezultatele din etapele anterioare au fost prezentate la conferință internațională la Praga (prez orală). Au

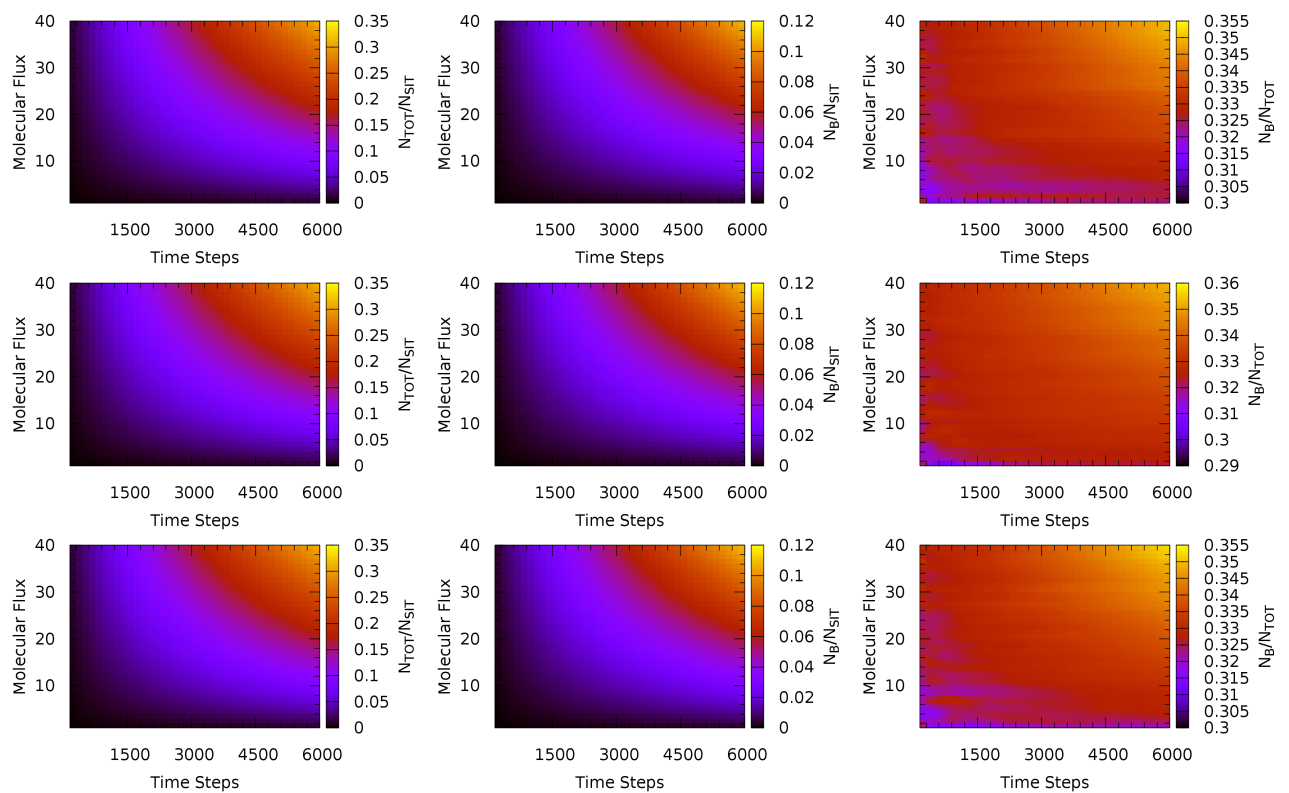


Figura 14: De la stînga la dreapta: fracția de molecule adsorbite, fracția de molecule care formează legături, raportul dintre cele două. De sus în jos: valori pentru periodicități ale probabilității de reacție 5, 15 și 25.

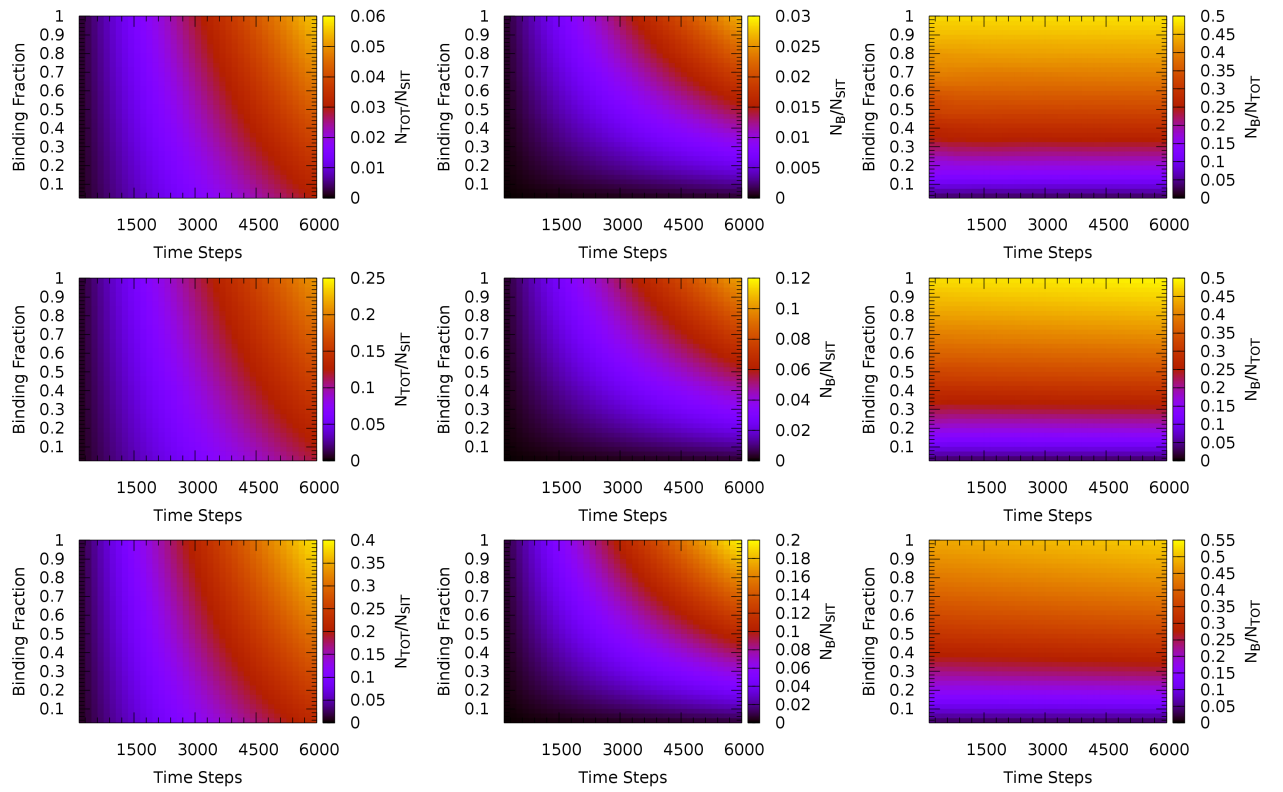


Figura 15: De la stînga la dreapta: fracția de molecule adsorbite, fracția de molecule care formează legături, raportul dintre cele două. De sus în jos: valori pentru viteză de reacție: 5, 20 și 40.

fost elaborare doua softuri (i.e. pentru determinarea contribuției entropice la energia liberă, respectiv de simulare random-walk a creșterii straturilor moleculare. Acestea vor produce în viitor o serie de rezultate publicabile prin continuarea activităților inițiate în cadrul proiectului.

6 Concluzii

Au fost dezvoltate noi metode de calcul/programe soft bazate pe datele DFT, pentru simularea proprietăților structurilor de tip metal-porfirină/ftalocianină adsorbite pe suprafețe de Ag/Au. Am avut în vedere obținerea de informații privind contribuția entropică la energia liberă, pornind de la date de dinamică moleculară, respectiv detalii privind modul de interacțiune între molecule, libere și adsorbite, care a fost analizat fie prin orbitali Wannier (contribuții van der Waals) fie prin analiza coordonatelor de reacție pe un model dat.

Am ajuns la concluzia că prezența unui moment magnetic în molecule conduce la modificări importante ale energiei libere, acet lucru nefiind pe deplin elucidat. De asemenea am descoperit ca interacțiunea între molecule deprotonate care conduce la formare de dimeri nu prezintă nici un fel de barieră pentru molecule adsorbite pe suprafață, energia totala de interacțiune fiind comparabilă, sau chiar ușor mai mare decât în cazul dimerilor în vid.

De asemenea a fost dezvoltat un program de tip random-walk, ce permite simularea modului de creștere al straturilor moleculare pe substrat metalic, avînd ca parametri datele/rezultate din etapele anterioare. Acesta permite monitorizarea modului de formare al straturilor de molecule adsorbite, precum și monitorizarea parametrilor care influențează viteza de creștere. Dezvoltare ulterioară a modelului este posibilă și va fi făcută în vederea încorporării tuturor datelor în modelul de creștere.

Referințe

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Troullier, N.; Martins, J. L. Structural and Electronic Properties of C_{60} . *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1754 - 1765.
- [4] 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.
- [5] M.P.Allen and D.J.Tildesley "Computer Simulation of Liquids", Clarendon, Oxford, 1987
- [6] Wannier, G.H., 1937, Phys. Rev. 52, 191.
- [7] Marzari, N., and D. Vanderbilt, 1997, Phys. Rev. B 56, 12 847.

- [8] Souza, I., N. Marzari, and D. Vanderbilt, 2001, Phys. Rev. B 65, 035109.
- [9] Boys, S. F., 1960, Rev. Mod. Phys. 32, 296.
- [10] Boys, S. F., 1966, in Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State, edited by P.-O. Löwdin (Academic Press, New York), p. 253.
- [11] Mostofi, A. A., Yates, J. R., Pizzi, G., Lee, Y.-S., Souza, I., Vanderbilt, D., and Marzari, N., 2014, Comput. Phys. Commun. 185, 2309.
- [12] Lampros Andrinopoulos, Nicholas D. M. Hine, and Arash A. Mostofi "Calculating dispersion interactions using maximally localized Wannier functions", J. Chem. Phys, **135** , 154105 (2011).

Director de proiect

Cluj-Napoca

Dr. Cristian Morari

29.11.2019