

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 1: Determinarea proprietăților geometrice ale structurilor de tip metal-porfirină/ftalocianină, adsorbite pe suprafețe metalice (metal = metale de tranziție de la V la Cu)

Perioada: 12/07/2017 - 30/12/2017

Cuprins

1 Rezumatul etapei	1
2 Testarea metodelor ce urmeaza a fi aplicate in cadrul proiectului (A1.1)	1
2.1 Efectuare de calcule pentru sisteme model (bulk metalic, molecule izolată) prin utilizarea unui număr diferit de seturi de baze (dublu zeta, triplu zeta etc) și a diverselor tipuri de funcționale în calculele DFT	1
3 Calculul geometriei de adsorbție pentru structuri de tip metal -porfirină/ftalocianină pe suprafețe de Au (A1.2)	3
3.1 Structura geometrică a moleculelor adsorbite pe suprafață; preferința pentru poziții de tip top, hollow sau intermediare, determinarea influenței pe care o are suprafața asupra proprietăților moleculei adsorbite	3
3.1.1 Structura geometrică și energia de legătură	3
3.1.2 Structura electronică	4
4 Calculul geometriei de adsorbție pentru structuri de tip metal -porfirină/ftalocianină pe suprafețe de Ag (A1.3)	8
4.1 Structura geometrică a moleculei adsorbite pe suprafață; preferința pentru poziții de tip top, hollow sau intermediare, determinarea influenței pe care o are suprafața asupra proprietăților moleculei adsorbite	11
4.1.1 Structură geometrică și energie de legătură	11
4.1.2 Structură electronică	11
5 Simulare imagini STM pentru molecule adsorbite (A1.4)	14
6 Concluzii și diseminare	17

1 Rezumatul etapei

Rezultatele estimate se grupează în trei categorii: (i) energia de legătură a structurilor 2D de tip metal-porfirină/ftalocianină, ca structuri izolate adsorbite pe suprafața metalelor nobile; vor fi monitorizate și proprietățile care pot prezenta interes pentru viitoare aplicații (cum sunt momentele magnetice, transferul de sarcină). Vor fi monitorizate sisteme adsorbite pe Au și Ag, după cum urmează:

- Structuri de metal-ftalocianină adsorbite pe aur. Metale M=Cr - Cu. Relaxare structurală, determinare proprietăți fizice, structură electronică
- Structuri de metal-porfirină adsorbite pe argint. Metal=V-Cu. Relaxare structurală, determinare de proprietăți fizice, structură electronică
- Conexiunea cu experimentul: simulare imagini STM și stabilirea relației între proprietăți și imaginile STM

2 Testarea metodelor ce urmează a fi aplicate în cadrul proiectului (A1.1)

Scopul activității a fost investigarea compromisului optim între 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, 4]. Este cunoscut că un mare număr de funcționale van der Waals dezvoltate în ultimii ani nu performează corect în abele cazuri, fiind necesare o serie de artificii pentru asigurarea unei precizii acceptabile a calculelor [6].

2.1 Efectuare de calcule pentru sisteme model (bulk metalic, moleculă izolată) prin utilizarea unui număr diferit de seturi de baze (dublu zeta, triplu zeta etc) și a diverselor tipuri de funcționale în calculele DFT

După o serie de teste, am ajuns la concluzia că funcționala Hyldgaard-Berland [5] este alegerea optimă din acest punct de vedere. Prezentăm mai jos rezultate obținute cu Siesta și o bază de tip DZP, pentru o serie de sisteme. Pentru calculul structurii electronice am utilizat un grid de 25x25x25 puncte în zona Brilloiu (Monkhorst-Pack). Parametri de bulk experimentali, în Å sunt: Au 4.07, Ag 4.09, Al 4.05, Cu 3.66 și Ni 3.52

Se remarcă din tabelul 1 faptul că funcționala produce rezultate foarte bune pentru parametri de rețea, pentru o serie de elemente de tranziție. De asemenea, trecerea de la DZP la TZP nu aduce o îmbunătățire semnificativă și sistematică a rezultatelor. În concluzie vom utiliza BH cu set de baze DZP pentru investigațiile din cadrul proiectului.

Pentru sisteme moleculare, am investigat molecula de hidrogen, respectiv benzen. Datele pentru lungimi de legătură sunt prezentate în tabelul 2

ϵ [meV]	Au	Al	Ag	Cu	Ni
100	4.15	3.95	4.13	3.73	4.45
200	4.14	3.99	4.12	3.72	4.47
100	4.1	4.01	4.10	3.66	3.49
200	4.09	4.00	4.08	3.60	3.51
100	4.1	4.04	4.09	3.63	3.54
200	4.08	4.05	4.08	3.69	3.55

Tabelul 1: Parametri de bulk obținuți cu funcționala BH pentru seturi de baze SZP (sus) DZP (mijloc) și TZP (jos), la două valori ale parametrului de shift, ϵ .

ϵ [meV]	H-H	C-C	C-H
100	0.729	1.407	1.149
200	0.730	1.408	1.148
100	0.733	1.395	1.099
200	0.734	1.400	1.010
100	0.740	1.390	1.011
200	0.742	1.392	1.099

Tabelul 2: Parametri obținuți cu funcționala BH pentru seturi de baze SZP (sus) DZP (mijloc) și TZP (jos) pentru H_2 și C_6H_5 la două valori ale parametrului de shift, ϵ .

Pentru molecula de hidrogen DZP am găsit o lungime a legăturii de 0.733643 Å (comparabil cu 0.74 experimental). Valorile experimentale pentru benzen sunt: lungime C-C 1.54, C=C 1.34, medie 1.39 Å . Pentru C-H valoarea este de aprox 1.01 Å .

În concluzie, testele efectuate pe o serie de funcționale DFT indică faptul că funcționala Hyldgaard-Berland [5] permite studiul sistemelor de top molecule-metal nobil și va fi folosită în toate investigațiile din cadrul proiectului. Pentru molecule am folosit seturi de baze TZP, în timp ce pentru slab metalic folosim DZP. Ca și parametru de shift (vezi [2]) folosim valori în jurul a 50 meV. Teste efectuate pe molecule metal-ftalociană / porfirină în stare liberă confirmă datele disponibile în literatură (vezi de ex [8])

3 Calculul geometriei de adsorbție pentru structuri de tip metal - porfirină/ftalocianină pe suprafețe de Au (A1.2)

3.1 Structura geometrică a moleculelor adsorbite pe suprafață; preferința pentru poziții de tip top, hollow sau intermediare, determinarea influenței pe care o are suprafața asupra proprietăților moleculei adsorbite

Toate sistemele au fost încadrate în celule-unitate cu condiții la limită care au permis studiul suprafeței de Au(111) periodice; suprafața metalică a fost construită paralel cu planul XOY; super-celula are o dimensiune de 7×7 atomi de Au în planul XOY și include 3 straturi de atomi (un total de 147 atomi de Au). Lungimea 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. Parametrul de bulk pentru aur are valoarea de 4.08 \AA (adică valoarea experimentală).

Am folosit o grilă Monkhorst-Pack de 3×3 pentru integrarea în zona Brillouin pe direcția transversală; periodicitatea de-a lungul axei Z a fost modelată 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 din orbitalii $3d$ a metalelor de tranziție a fost luată în calcul prin corecții LDA+U implementate în SIESTA [7]. Hamiltonian LDA+U are forma:

$$\hat{H} = \frac{\bar{U}}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{\bar{U} - \bar{J}}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (1)$$

suma fiind extinsă peste toate proiecțiile momentului orbital (m și m'); \bar{U} și \bar{J} sunt valorile medii ale interacțiunilor Coulomb respectiv probabilitate de tranziție. În termeni de energie Kohn-Shamm valorile proprii au energiile:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT}[\{\epsilon_j\}] + \frac{\bar{U} - \bar{J}}{2} \sum_{l,j,\sigma} \rho_{l,j}^{\sigma} \rho_{jl}^{\sigma} \quad (2)$$

unde $\rho_{l,j}^{\sigma}$ este matricea densitate pentru orbitalii luați în calcul. În calculele noastre am folosit $J = 0.2 \text{ eV}$ (corespunzător unei probabilități mici de hopping) în timp ce pentru U am folosit valorile recomandate din investigațiile anterioare (vezi Tabelul 3 din referință [8]).

3.1.1 Structura geometrică și energia de legătură

Suprafața de Au(111) are simetrie hexagonală. Din acest motiv, este suficient să folosim un număr redus de puncte pentru a descrie PES în mod rezonabil. Concret, cele 4 puncte indicate în insertul figurii 1 - dreapta asigură informații pentru 10 puncte PES. Pentru fiecare moleculă de ftalocianină cu centru metalic (MPC) am plasat atomul central în punctele 1-4. În procesul de relaxare structurală, atomului metalic central i s-a permis relaxarea numai pe axa Z (perpendicular pe suprafață), toți ceilalți atomi fiind liberi să se relaxeze în orice direcție. S-a facut astfel o evaluare a minimului energetic în cele 4 poziții ale moleculei pe suprafață.

În figura 1-dreapta au fost sumarizate rezultatele geometrice, i.e. distanțele dintre suprafață și anumite categorii de atomi din moleculă. Distanțele au fost calculate prin scăderea valorii medii a atomilor din primul strat al suprafeței pe axa Z din valorile atomilor indicați în insert: metalul de tranziție, C, N și H, la fel și distanța medie dintre întreaga moleculă și suprafață.

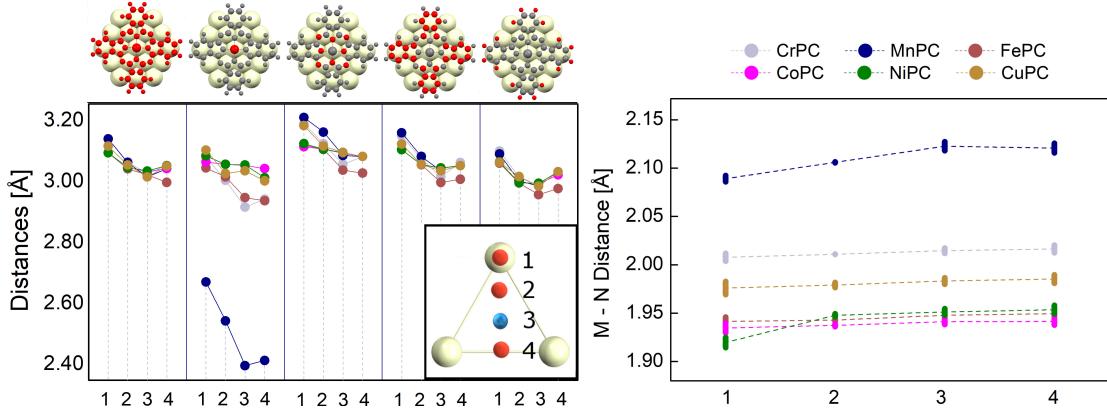


Figura 1: Stanga: reprezentarea grafică a distanței moleculă-suprafață pentru toate categoriile de atomi. Insertul de sus indică de la stanga la dreapta: întreaga moleculă, metalul de tranziție, N, C și H. Insertul de jos: reprezentarea schematică a poziției metalului de tranziție față de celula elementară a suprafeței de Au(111), denumite 1-4. Dreapta: valoarea medie a distanței dintre atomul central și N din vecinătate, reprezentată ca error-bars.

Valorile pentru toate sistemele sunt rezumate în 2. Se poate observa că structurile cele mai stabile sunt cele adsorbite în poziția 3 (metalul de tranziție în poziția centrală a triunghiului format de cei 3 atomi de aur). Valorile extreme au fost obținute pentru CrPC (3.3 eV), respectiv FePC (4.1 eV). Aceste valori constituie un prim indiciu asupra rolului îndeplinit de metalul de tranziție în interacțiunea moleculă-suprafață, din moment ce o fluctuație de 25% din energia totală poate fi obținută prin simpla schimbare a atomului central. Un alt rezultat important este valoarea mică (0.05 eV) a barierelor energetice între punctele 3 și 4 pentru toate sistemele investigate. Aceasta valoare indică faptul că moleculele pot să migreze relativ usor între cele două poziții la temperaturi apropiate de temperatura camerei. Dinamica de adsorbție a acestor molecule este reprezentată schematic în figura 2 - dreapta.

3.1.2 Structura electronică

Valorile pentru toate sistemele sunt sumarizate în figura 3. Se observă că trendul momentului dipolar între punctele 1 și 3 este similar pentru toate sistemele. Valorile cele mai mici apar atunci cand metalul de tranziție este poziționat chiar deasupra unui atom de aur din suprafață. Între punctele 3 și 4 se observă numai modificări minimale în toate cazurile.

Transferul de sarcina între molecule și suprafață poate avea origini chimice, sau poate fi cauzat de repulsia Pauli. O evaluare semi-cantitativă a sarcini transferate se poate obține prin calcularea

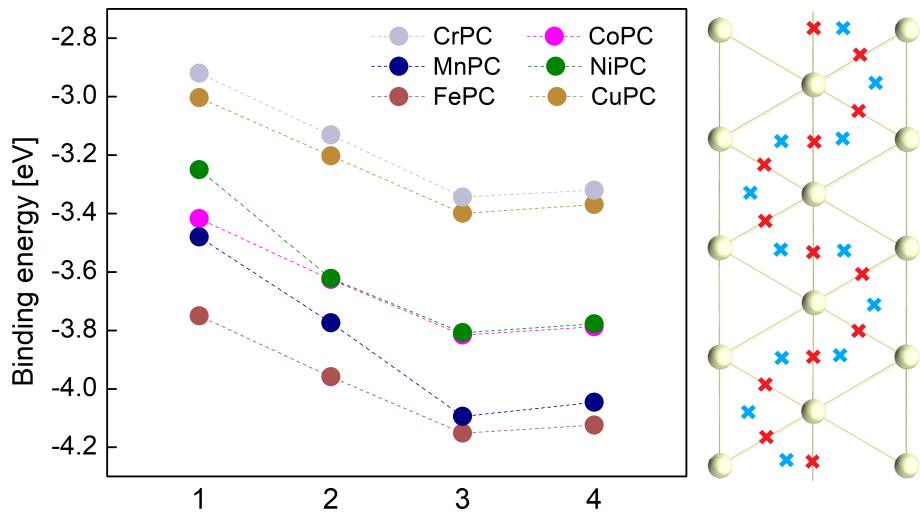


Figura 2: Stanga: Reprezentarea grafică a energiei de legătură $\Delta\mathcal{E}$ pentru toate sistemele în toate pozițiile relative ale moleculelor pe suprafață. Dreapta: imagine schematică a dinamicii moleculelor pe suprafață, așa cum rezultă din valorile de minim al barierei energetice.

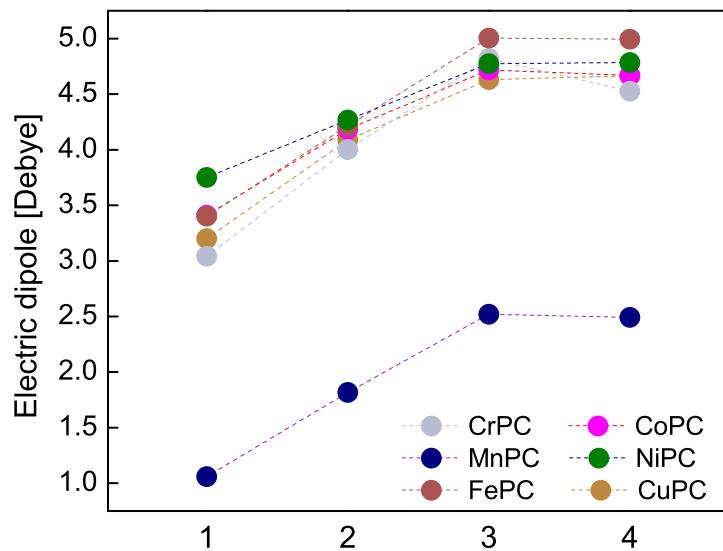


Figura 3: Momentele de dipol pentru toate ftalocianinele investigate în toate pozițiile relative față de suprafață de aur.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{M+Au(111)}(\vec{r}) - \rho_M(\vec{r}) - \rho_{Au(111)}(\vec{r}).$$

Valorile $\Delta\rho(\vec{r})$ pentru trei sisteme ($M=Mn, Cu, Fe$) sunt sumarizate în imaginea 4.

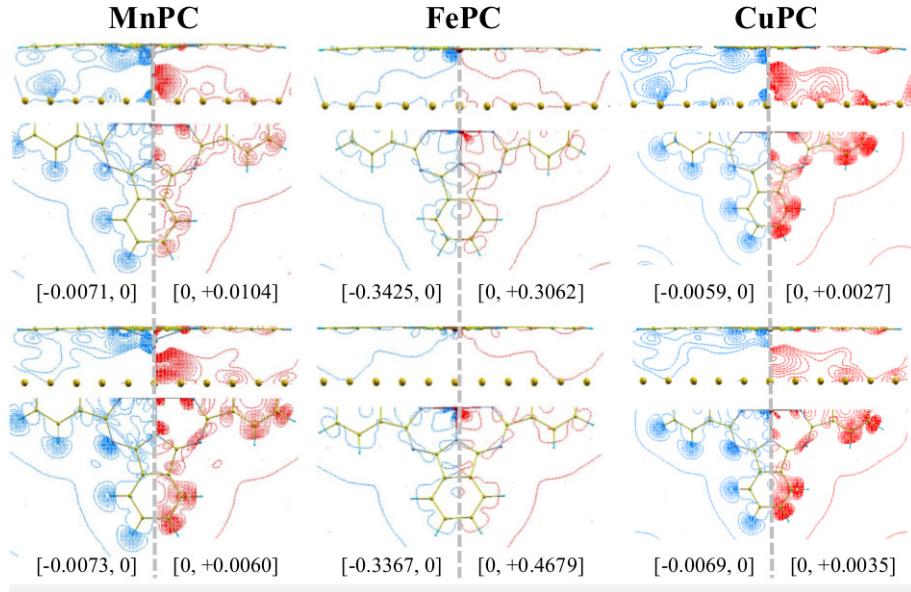


Figura 4: Contururile $\Delta\rho(\vec{r})$ pentru modelele selectate, reprezentate utilizand $N = 30$ linii. Datele pentru fiecare sistem au fost reprezentate în două planuri: primul este perpendicular pe suprafața Au(111) - sus; al doilea include moleculă - jos. Valorile pozitive sunt comparate cu cele negative în fiecare imagine (stanga/dreapta). Imaginele din partea de sus descriu rezultatele în poziția 1 iar cele de jos rezultatele din poziția 3. Toate datele sunt reprezentate în e/Bohr³, iar valorile numerice sunt indicate în fiecare caz.

În cazul Mn/CuPC analiza figurii 3 indică un transfer de sarcină dintre hidrogeni spre restul moleculei. Sarcina este împinsă în două direcții: în planul moleculei, spre benzen, și în afara moleculei, spre regiunile plasate imediat sub atomul metalic central. Acest efect poate fi observat și din analiza distanțelor medii dintre carboni/hidrogeni și suprafață (vezi imaginea 1): în toate cazurile investigate atomii de hidrogen au tendință de a sta mai aproape de suprafață cu aproximativ 0.05 Å decat atomii de carbon. Acest efect este evidențiat mai bine în imaginea 6.

Model	Cr-Pc	Mn-Pc	Fe-Pc	Co-Pc	Ni-Pc	Cu-Pc
V_{max}	0.43/48	1.01/0.83	53/54	44/0.18	0.33/39	0.31/0.36
V_{min}	-1.28/-68	-1.85/-1.19	-42/-41	-57/-48	-1.94/-44	-0.71/-0.83
spin	4.00/0.01	5.00/5.00	3.99/3.99	1.00/0.00	0.0/2.00	1.00/1.00

Tabelul 3: Sus: valorile maxime/minime ale $\Delta\rho$ pentru pozițiile 1/3 ale fiecărui sistem. Toate valorile au fost multiplicate cu un factor de 10^{-2} e/Bohr². Jos: momentele magnetice ale moleculelor adsorbite în poziția 1/3, exprimate în Bohr.

Densitățile de stări ale moleculei adsorbite în cele patru poziții relative față de suprafață sunt sumarizate în imaginea 7. Gap-urile HOMO-LUMO în stare adsorbită au valori foarte apropiate de cele ale moleculelor în stare liberă; se observă o îngustare de numai câteva procente a DOS datorată interacțiunii cu substratul. În general,

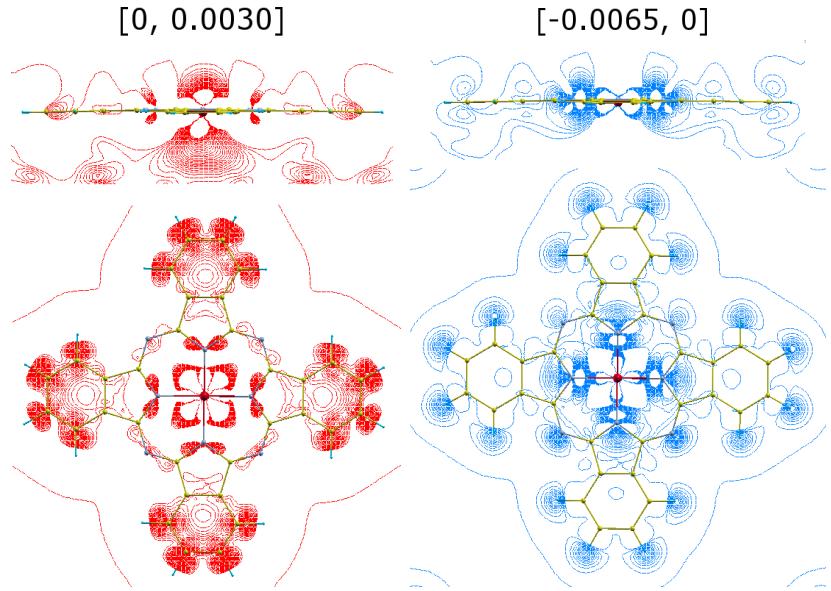


Figura 5: Reprezentarea grafică în linii de contur a $\Delta\rho$ la valori mici pentru FePC.

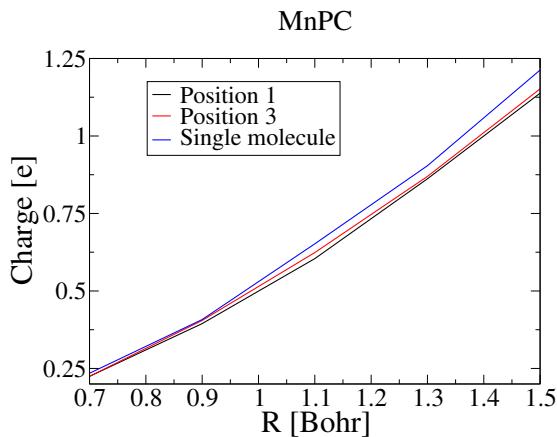


Figura 6: Valorile integralei $\int_0^{R_0} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ pentru atomii de hidrogen ai MnPC în vid și în stare adsorbită în pozițiile 1 respectiv 3. Pentru R_0 am luat valori între 0.7 și 1.5 Bohr. Se remarcă diferențele între moleculea liberă respectiv în stare adsorbită. Diferențele între pozițiile 1 și 3 prezintă și ele stabilitate cu variația razei de integrare, R_0 , ceea ce indică un efect stabil, independent de eventuale fluctuații datorate impreciziilor numerice. Rezultate similare au fost obținute pentru toate moleculele.

HOMO moleculelor adsorbite apare între -0.5 și -1.0 eV față de nivelul Fermi al metalului, iar LUMO la 0.5 eV.

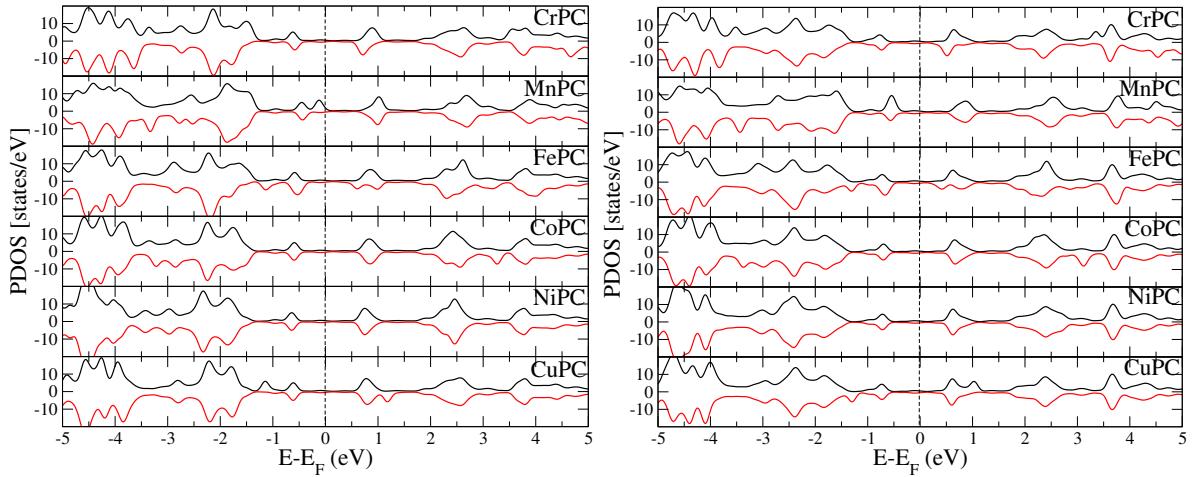


Figura 7: Densitățile de stări proiectate pe moleculă adsorbită; stanga: poziția 1, dreapta: poziția 3. Nivelul Fermi al metalului este setat la zero.

Ca regulă generală, contribuțiile atomilor la HOMO/LUMO ai moleculei nu se schimbă la adsorbție: orbitalii de frontieră sunt plasați chiar sub (HOMO)/de-asupra (LUMO) nivelului Fermi al suprafetei de Au(111). Singura excepție este MnPC, unde HOMO/LUMO ai moleculei adsorbite sunt diferenți de cei ai moleculei în stare liberă. Motivul este poziția LUMO, localizată imediat sub nivelul Fermi al metalului. În consecință HOMO și LUMO ai MnPC sunt puternic perturbați (imaginea 8).

Comparativ cu momentul de dipol, momentul magnetic este relativ independent de poziția moleculei pe suprafață, datorită faptului că proprietățile magnetice sunt determinate de ocuparea orbitalilor care nu se modifică funcție de poziția relativă a moleculei adsorbite. Distribuția spatială a magnetizării este prezentată în imaginea 9.

Model	CrPC	MnPC	FePC	CoPC	NiPC	CuPC
μ_1	3.88/3.89	4.88/4.87	1.92/1.95	0.95/0.91	0.00/0.00	1.00/1.00
μ_2	4.00/0.01	5.00/5.00	3.99/3.99	1.00/0.00	0.0/2.00	1.00/1.00

Tabelul 4: Momentele magnetice ale ftalocianinelor în stare liberă și respectiv adsorbite în pozițiile 1/3. Sus: moleculele adsorbite, μ_1 ; jos: moleculă în vacuum având geometria din starea adsorbită μ_2 .

4 Calculul geometriei de adsorbție pentru structuri de tip metal - porfirină/ftalocianină pe suprafete de Ag (A1.3)

Setupul computațional este similar celui utilizat în secțiunea anterioară, cu excepția numărului de straturi care descriu metalul; în acest caz am utilizat patru straturi. Reprezentare grafică este dată în figura 10.

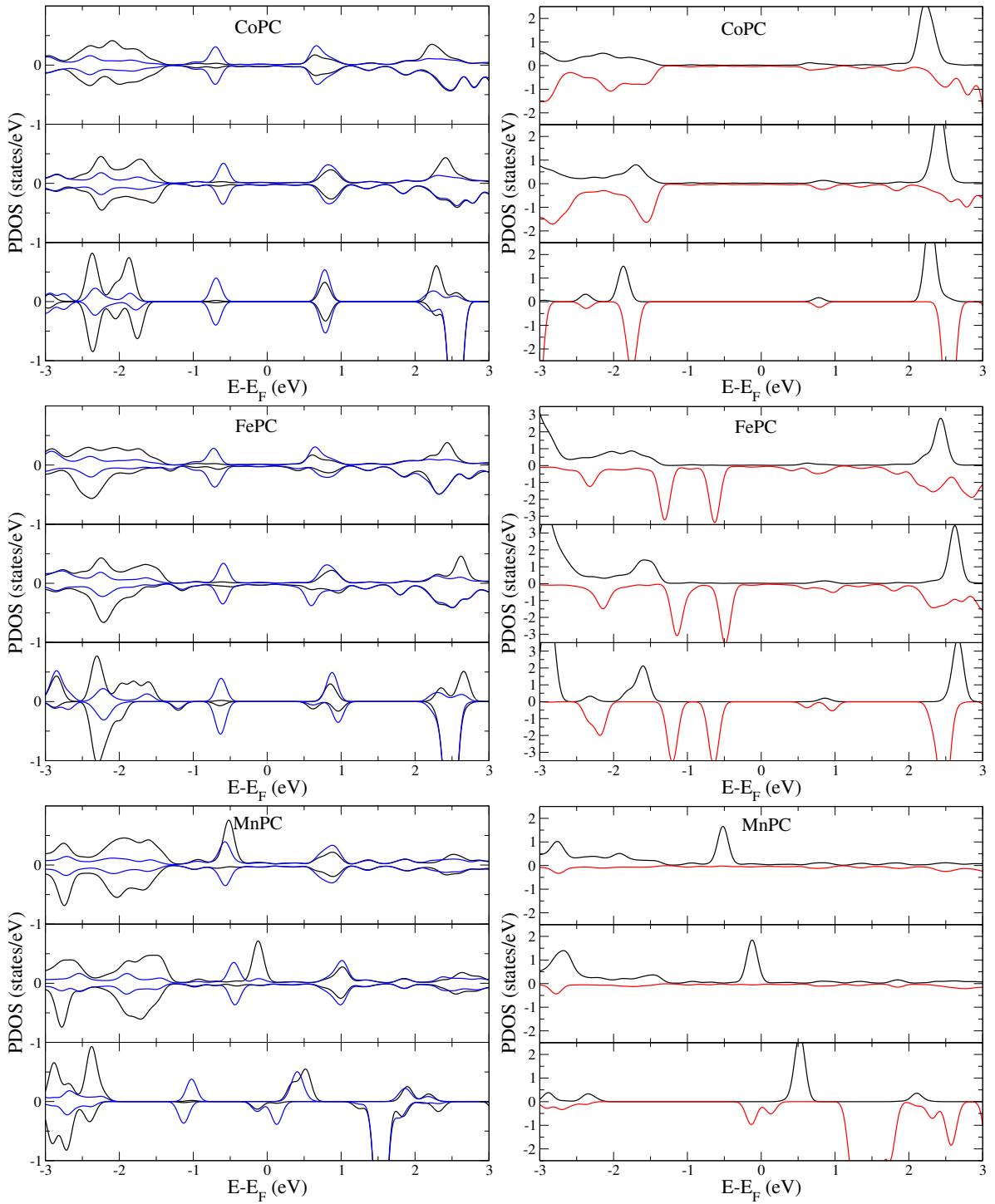


Figura 8: Stanga: densitatile de stari proiectale pe atomii 2,5-C ai piridinei (albastru) si respectiv N (negru). Dreapta: densitățile de stări proiectate pe atomul metalic central, M=Fe, Co, Mn pentru spinul up- și down-. În fiecare grafic, de jos în sus: molecula liberă, poziția 1, poziția 3. Nivelul Fermi este setat la zero [11].

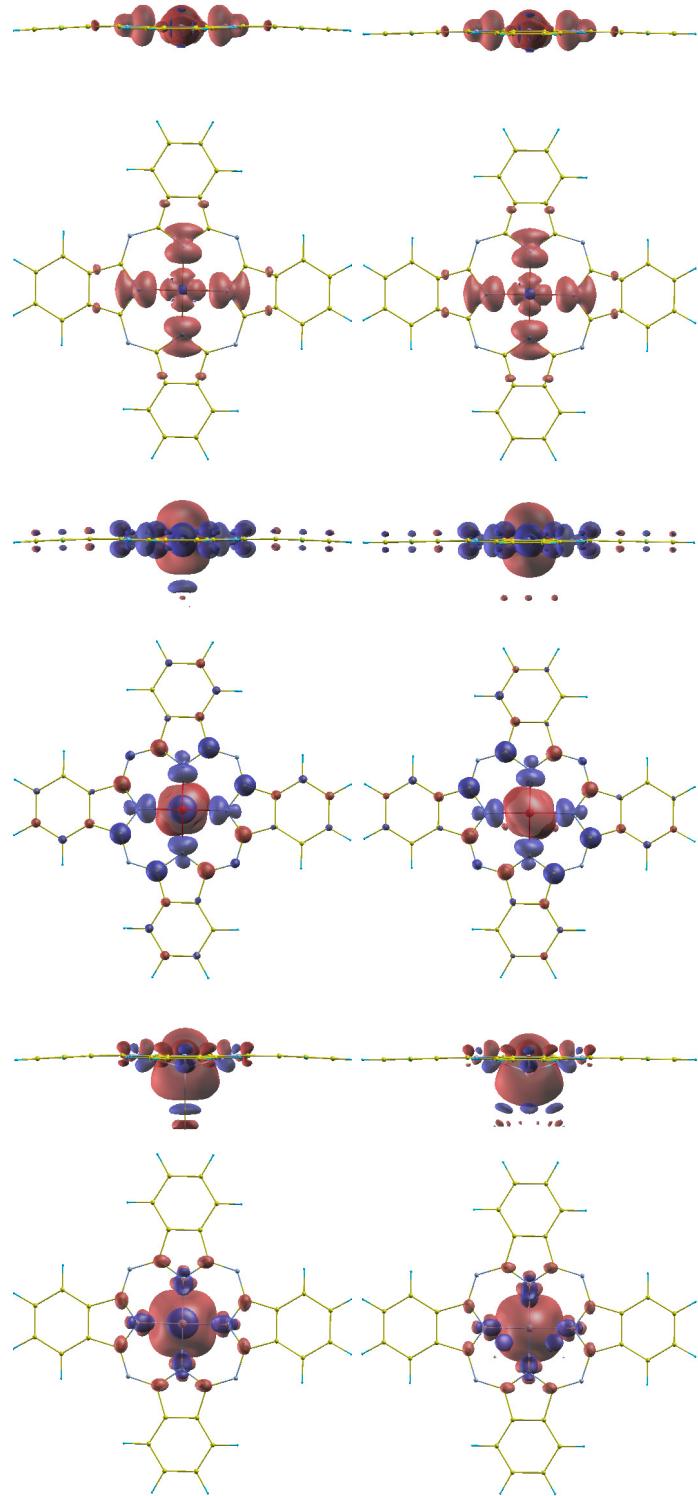


Figura 9: Densitatea de spin $\sigma(\vec{r}) = \rho_{up}(\vec{r}) - \rho_{dn}(\vec{r})$ exprimată în e/Bohr^3 pentru CuPC (primele două grafice), FePC (urmatoarele două) și respectiv MnPC (ultimele două grafice). Stanga/dreapta - pozițiile 1/3 ale atomului de tranziție față de suprafața Au(111). Albastru - negativ; roșu - pozitiv.

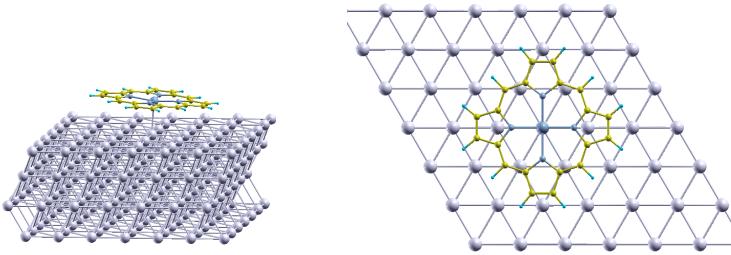


Figura 10: Structura folosită în calcul pentru Ag(111) - porfirină - vedere lateral respectiv top. În imagine am redat poziția metalului în poziția 1 conform schemei din Figure 1. Au fost investigate toate pozițiile de la 1 la 4.

4.1 Structura geometrică a moleculei adsorbite pe suprafață; preferința pentru poziții de tip top, hollow sau intermediare, determinarea influenței pe care o are suprafața asupra proprietăților moleculei adsorbite

4.1.1 Structură geometrică și energie de legătură

În urma relaxării structurale am obținut următoarele valori pentru energia de legătură (fără corecții BSSE):

Model	VPp	CrPp	MnPp	FePp	CoPp
P_1	3.87	3.89	4.32	4.21	4.32
P_3	3.97	4.05	4.43	4.35	4.42

Tabelul 5: Energia de adsorbție calculată ca diferență între energiile sistemelor relaxate. Sus: poziția P_1 , conform discuției din capitolul anterior (top). Jos: poziția P_2 (hollow).

În absența corecțiilor BSSE rezultatele pentru energiile de legătură pentru porfirină pe argint prezintă caracteristici similare celor obținute pentru ftalocianine adsorbite pe aur (corecțiile BSSE pot modifica valoarea cu 5 - 10 procente, sau mai puțin, în cazul de față - având în vedere că am folosit un set de baze TZP pentru moleculă).

Structurile geometrice în acest caz nu prezintă similarități cu cele obținute pentru ftalocianine pe aur. Chiar dacă diferențele în mediile înălțimilor atomilor față de suprafață sunt mici, nu există o tendință clară, comparativ cu cea prezintă în cazul falocianinelor pe aur.

Cea mai plauzibilă ipotență pentru acest rezultat este aceea că în cazul porfirinelor pe argint există o mai mare pondere interacțiunilor chimice, ceea ce face ca modificările în poziția atomilor să nu fie la fel de omogene ca și în cazul falocianinelor. Clarificarea acestui aspect necesită investigații suplimentare.

4.1.2 Structură electronică

Variația de densitate electronică indusă de adsorpție pentru sisteme specifice este prezentată în Figura 11. Valorile sunt specifice pentru repulsie Pauli și nu implică fluctuații semnificative în privința parametrilor specifici (e.g. moment magnetic, energie totală).

Model	VPP	CrPp	MnPp	FePp	CoPp
Tot	3.00	3.01	2.99	3.01	3.02
C	3.00	3.01	3.00	3.00	3.03
N	2.96	3.00	2.98	3.01	3.04
H	3.04	3.02	2.99	3.00	3.01
Tot	3.02	3.03	3.02	3.02	3.00
C	3.03	3.04	3.03	3.03	3.03
N	3.03	3.02	2.99	3.00	3.04
H	3.01	3.04	3.01	3.02	3.01

Tabelul 6: Media coordonatei Z pentru sistemele moleculă - suprafață pe categorii de atomi: total, carbon, azot și hidrogen. Poziția suprafeței de Ag are media 0.01 \AA pentru toate sistemele, ceea ce permite o comparație directă între valorile medii ale înălțimii pentru fiecare categorie de atomi. Sus: poziția P_1 , conform discuției din capitolul anterior (top). Jos: poziția P_2 (hollow).

Pe de altă parte analiza datelor din Figura 11 arată o comportare diferită de cea din cazul ftalocianinelor pe aur. Mai precis, se constată că există fluctuații mari de sarcină pe azot; de asemenea există un efect de slabire a legăturilor carbon-hidrogen. Acestea au o dependență mai puternică de poziția pe substrat decât în cazul ftalocianinelor pe aur. Explicația constă în faptul că moleculele de profirină sunt dimensiuni spațiale mai reduse și prin urmare relaxarea structurală permite o "adaptare" mai bună a moleculei la suprafață, ceea ce conduce la modificări de simetrie în moleculea adsorbită.

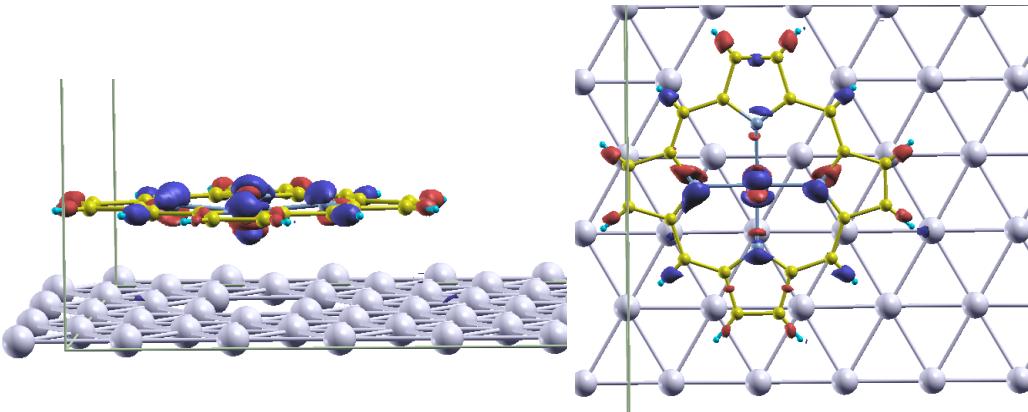


Figura 11: Valorile fluctuației sarcinii la adsorbție pentru Vpp pe Ag(111). Maxim: 0.056 , minim -0.068 e/Bohr^3 ; suprafețe echipotențiale trasate la 0.01 e/Bohr^3 . Vedere laterală respectiv top.

Pentru exemplificare, Figura 12 prezintă o analiză a densităților de stări care explică datele de fluctuație a densității. Se remarcă faptul că pentru vanadiu numari orbitalii 3d sunt prezenți la nivelul Fermi. De asemenea pentru azot, orbitalii 2p sunt responsabili în intregime de stările de la nivelul Fermi - ceea ce explică parțial densitățile de sarcină electrică din Figura 11 - prin forma acestora. De asemenea se remarcă energiile la care există hibridizări între carbon și azot, notate E1-E4. Se observă că E4 nu este un orbital hibrid carbon-azot.

Analize similare au fost făcute pentru restul sistemelor investigate (VPP - CoPp).

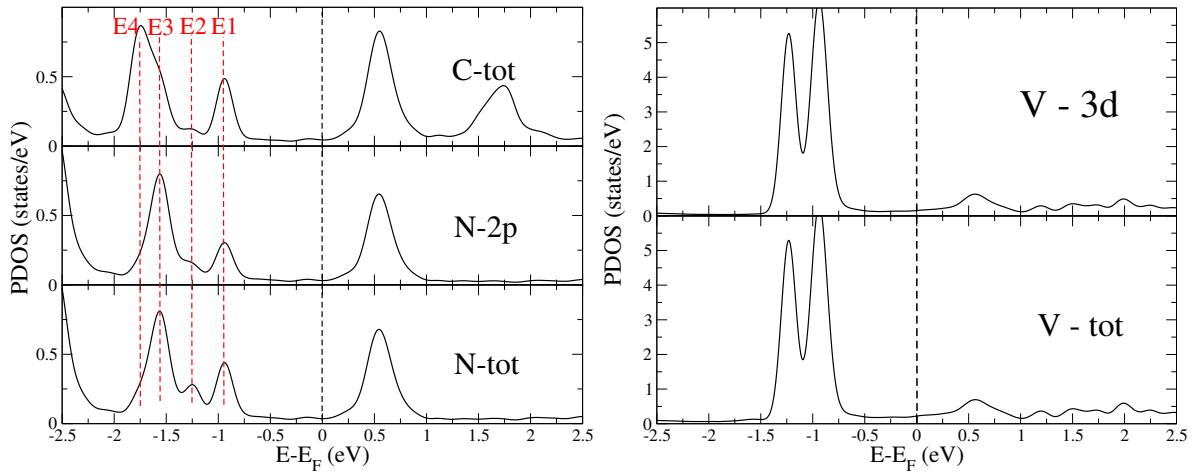


Figura 12: Valorile densității de stări pentru Vpp pe Ag(111). Dreapta: atomi C și N - densitate totală și proiectată pe orbitalii 2p. Stanga: atomul de V, densitate totală și proiectată pe orbitalii 3d. Cu roșu sunt indicate energiile la care orbitalii hibridizează (i.e. picuri la energie comună pentru orbitali de pe atomi diferiți)

Dispunerea spațială a magnetizării este prezentată în Figura 13 pentru sistemul Ag(111)-Vpp. Se observă valorile mari pe metal, respectiv absența polarizării magnetice din suprafață. Prin comparație, în cazul ftalocianinei pe suprafață există o polarizare magnetică locală în suprafață. Acest ultim efect coroborat cu stabilitatea momentului magnetic sugerează importanță / rolul împreășterii Kondo a electronilor din suprafață în zona localizată sub atomul metalic din Vpp. Efectul necesită investigații suplimentare (cum ar fi elaborarea unui model specific) înainte de elaborarea unor concluzii în acest sens.

Pe de altă parte, se remarcă prezența unei polarizări magnetice relativ importante pe atomii de azot, care are efect compensator față de momentul magnetic localizat pe vanadiu. Momentul magnetic total obținut pentru moleculă adsorbită a fost de $2.64 \mu_B$.

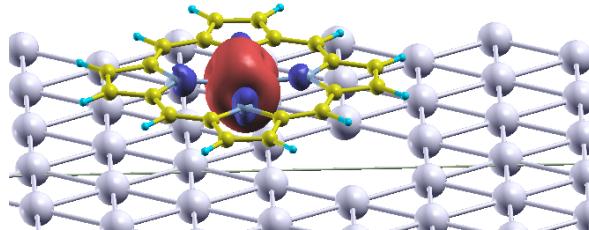


Figura 13: Distribuția spațială a momentului magnetic pentru Vpp pe Ag(111). Suprafețe de contur constant, 0.05 e/Bohr^3 . Valori maxime/minime: 0.27 respectiv -0.02 e/Bohr^3 .

5 Simulare imagini STM pentru molecule adsorbite (A1.4)

Imaginile STM au fost simulate pe baza modelului Tersoff-Hamman, utilizand densitatea de stări localizată spațial [9]. Schema explicativă este prezentată în Figura 14: stările ocupate/neocupate sunt investigate prin schimbarea semnului tensiunii aplicate pe varful STM. Imaginile pot fi simulate la înălțime constantă (CH) prin scanarea unei singure înălțimi și înregistrarea valorilor curentului /ensității de stări sau la curent constant (CC) prin menținerea unui curent constant și variația înălțimii de scanare.

Densitatea de stări localizate este determinată prin extrapolarea valorilor funcțiilor de undă la o înălțime de 4.7 Å deasupra suprafeței (aproximativ 1.5 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 20 de puncte pe o înălțime de 5 Å (i.e. între 5 și 10 Å deasupra suprafeței)

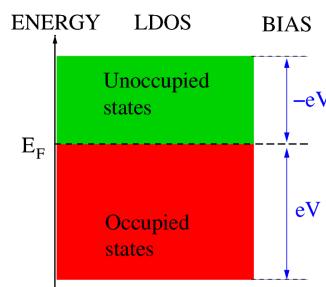


Figura 14: Reprezentare schematică a modelului Tersoff-Hamman: imaginea STM este dată de densitatea de stări localizate în intervalul de energie definit de biasul aplicat.

Cu titlu de exemplificare prezentăm rezultatele pentru CuPc respectiv CoPc; studii experimentale au arătat că între cele două sisteme există un contrast al imaginilor STM în zona atomului central [10]. Rezultatele simulărilor sunt prezentate în figura 15 - pentru bias pozitiv, respectiv în figura 16 pentru bias negativ.

Se pot remarcă toate caracteristicile prezentate în studiile experimentale, în particular contrastul de intensitate din centrul imaginii (i.e. zona metalului de tranziție).

Datele de mai sus validează metoda de calcul/simulare a imaginilor STM și poate fi utilizată în analiza viitoare a sistemelor mai complexe, cum sunt straturile multiple de tip MPC sau formarea de structuri cu legături covalente în MPC. Rezultate pozitive/similare au fost obținute și pentru celelalte sisteme.

Alegerea parametrilor simulării implică o serie de investigații repetate pentru determinarea înălțimii de scan respectiv a curenților. În vederea automatizării acestor activități am dezvoltat un software dedicat pentru analiza/generarea imaginilor STM. Softul **STMtool** funcționează ca instrument de postspresare a outputului SIESTA; mai precis, sunt analizate fisierele CUBE genate de SIESTA, în vederea obținerii de informații intuitive care să permită manipularea corectă a datelor.

Facilitățile oferite de **STMtool** sunt:

- Generarea automată de input pentru programul stm-ol distribuit cu SIESTA

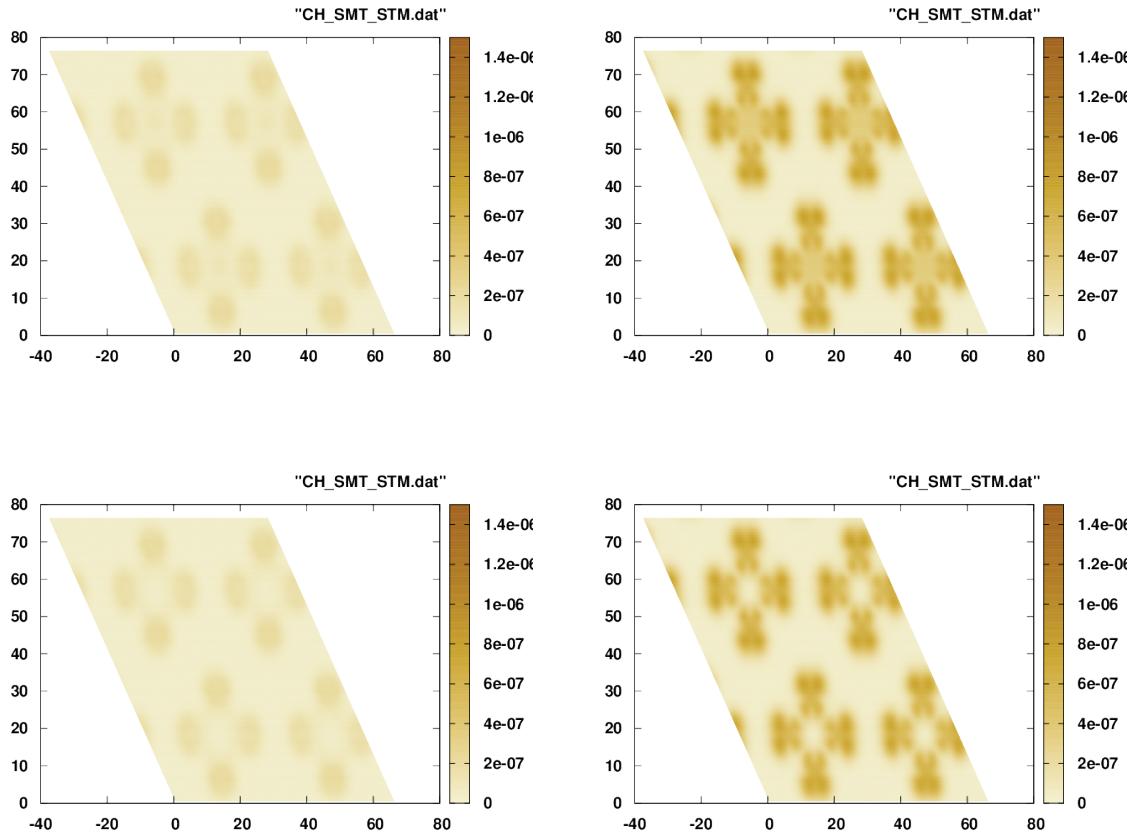


Figura 15: Imagini STM la înălțime constantă, simulate pentru CoPC (sus) respectiv CuPC (jos) adsorbite în poziția 3; bias +0.2 V și 1 V.

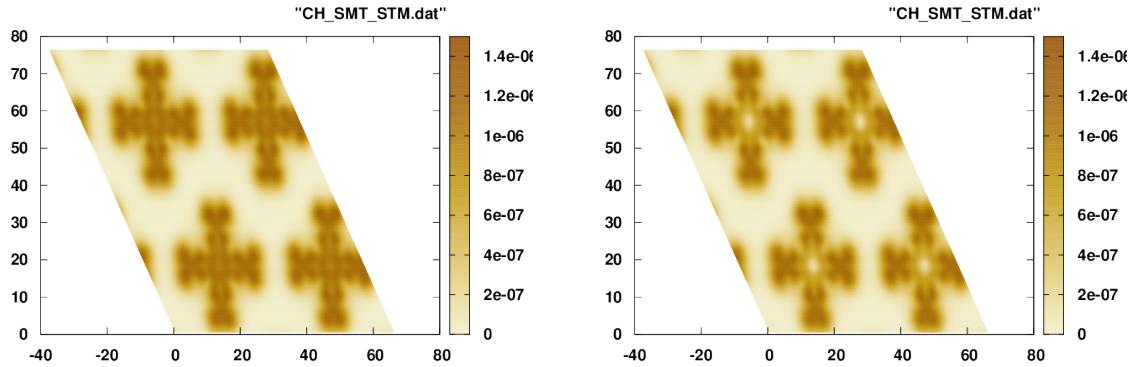


Figura 16: Imagini STM la înălțime constantă simulate pentru CoPC (stînga) respectiv CuPC (dreapta) adsorbit în poziția 3; bias -1 V.

- Construirea de imagini la înălțime constantă în format Gnuplot
- Similar pentru curent constant
- Editarea fisierului CUBE generat de SIESTA în vederea utilizării în XcrysDen

Caracteristicile software-ului sunt rezumate prin câteva exemple (pentru sistemul Vanadiu - Porfirină pe suprafață Ag(111)) în Figura 17. Datele prezentate în Figura 17 sunt obținute la tensiune de -0.5 V.

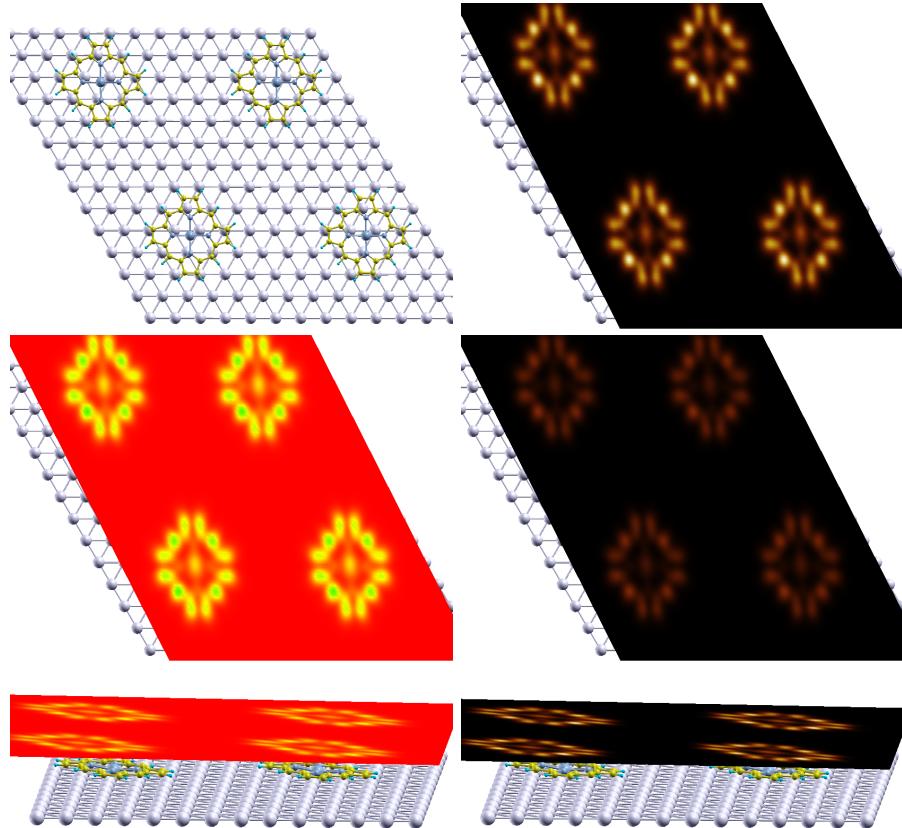


Figura 17: Sistemul initial - structura geometrică; imagine STM la înălțime constantă (prima linie). Variația cularii cu înălțimea - i.e. estomparea imaginii - nu permite analiza detaliată. Prin modificarea palatei de culori pot fi obținute detalii mai fine (roșu-galben - linia a două). Este posibilă monitorizarea imaginii funcție de înălțime, combinând imaginile curent constant și înălțime constantă - linia a treia.

Figura 17 prezintă o comparație între imaginile STM pentru V-Pp la bias pozitivi, respectiv negativ (1 volt în fiecare caz). Se poate remarcă imediat ca simulările permit o analiză directă a distribuției spațiale a stărilor în moleculă.

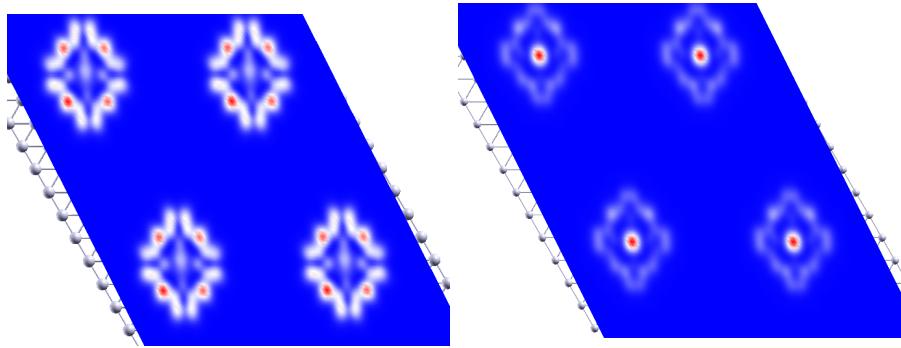


Figura 18: Imagini STM pentru sistemul V-Porfirina pe Ag(111) la bias -1 V (stânga) respectiv +1 V (dreapta). Comparația indică în mod clar dispunerea spațială a stării în jurul nivelului Fermi

6 Concluzii și diseminare

Au fost aplicate metode de calcul bazate pe DFT pentru simularea proprietăților structurilor de tip metal-porfirină/ftalocianină adsorbite pe suprafete 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 ($M=V,Cr,\dots,Cu$).

Caracteristicile sistemelor de tip metal-ftalocianină: energie de legătura de ordinul a 3-4 eV, dependență de poziția relativă a atomului central (minimizarea energiei în poziția de tip hollow). Poziționarea moleculei la aproximativ 3 Å deasupra suprafetei; a fost pusă în evidență selectivitatea interacțiunii cu diverse categorii de atomi (C,N,H, metal de tranziție) ceea ce indică în mod clar rolul interacțiunii van der Waals ca dominantă în raport cu interacțiunea metal de tranziție - suprafață. Distribuția momentelor de dipol pe suprafață indică o dependență puternică între dipolul total și poziția moleculei (variații de aprox 1.5 Debye). În schimb, dependența momentelor magnetice de poziție este foarte slabă. De asemenea, am arătat că simetria locală a campului cristalin nu permite explicarea valorilor momentelor magnetice pentru MPC; în schimb, trebuie considerată contribuția polarizării metalului.

Caracteristicile sistemelor de tip metal-porfirină sunt similare, cu mențiunea că mecanismul de interacțiune cu suprafață este diferit. În acest caz atomii de azot din profirină au un rol mai important și care tinde să fie ne-monoton - prin contrast cu situația întîlnită la ftalocianină. Dinamica pe suprafață este de asemenea similară celei din cazul ftalocianinei pe aur, cu o barieră de potențial usor mai ridicată, dar pastind aceeași topologie.

Pentru un contact direct cu datele experimentale am simulat imagini STM care au fost comparate cu datele experimentale. Analiza comparativă pe sisteme specifice a validat modelele alese; în particular am reprodus caracteristicile cunoscute de modificare a intensității în zona centrală pentru MCo respectiv MCu. În vederea utilizării STM ca instrument de comparație cu datele experimentale am dezvoltat un soft de postprocesare a datelor generate de SIESTA care să permită manipularea simplificată a datelor și generarea de imagini cu ajutorul XrcysDen respectiv Gnuplot.

A fost publicat un articol în Physical Review B în care sunt dezvoltate parțial metode de calcul pentru transportul balistic (tematică neabordată în faza actuală, dar necesară în etapele 2 și 3). A fost trimis spre publicare

un articol la J. Phys Chem. C avand ca tema studiile pe sisteme ftalocianină-aur. Este în pregătire un articol similar pentru sistemele porfirină-argint.

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] Troullier, N.; Martins, J. L. Structural and Electronic Properties of C_{60} . *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1754 - 1765.
- [5] 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.
- [6] Buimaga-Iarinca, L.; Morari, C. Adsorption of Small Aromatic Molecules on Gold: a DFT Localized Basis Set Study Including van der Waals Effects. *Theor. Chem. Acc.* **2014**, 133, 1502.
- [7] 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.
- [8] Brumboiu, I. E.; Haldar, S.; Lüder, J.; Eriksson, O.; Herper, H. C.; Brena, B.; Sanyal B. Influence of Electron Correlation on the Electronic Structure and Magnetism of Transition-Metal Phthalocyanines. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, 12, 1772 - 1785.
- [9] Tersoff, J.; Hamann, D. R. Theory of the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 805.
- [10] Hipps, K. W.; Lu, X.; Wang, X. D.; Mazur, U. Metal d-Orbital Occupation-Dependent Images in the Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11207 - 11210.
- [11] For molecule we use the "Fermi level" provided by Siesta, which has no immediate physical meaning. Nevertheless, it is placed between the HOMO and LUMO orbitals, allowing a clear distinction between the frontier orbitals

Director de proiect

Dr. Cristian Morari

Cluj-Napoca

7.12.2017