

## Raport de fază

**Contract nr. 120/16.09.2019** *Calcul cuantic cu superpoziții de stări coerente / Quantum Computation with Schrodinger cat states*

Cod depunere: PN-III-P3-ERA-NET Cofund Quantum Technologies QuCos

**Etapa 1: Testarea și pregătirea setupului computațional și determinarea prin DFT a energiei de formare a oxidului de aluminiu pe suprafața ideală de  $Al(111)$  în vederea îmbunătățirii modelelor experimentale dezvoltate de partenerii din consorțiu**

Perioada: 01/03/2020 - 31/12/2020

# Cuprins

<b>1 Activități propuse în planul de realizare și rezultate estimate</b>	<b>1</b>
1.1 Activități propuse . . . . .	1
1.2 Rezultatele estimate ale etapei . . . . .	1
<b>2 Rezumatul etapei</b>	<b>2</b>
2.1 Calculul parametrilor relevanți pentru structura periodică de <b>oxid de aluminiu</b> și comparații cu datele experimentale . . . . .	2
2.1.1 Relaxare structurală a $Al_2O_3$ prin DFT . . . . .	3
2.1.2 Relaxare structurală a $Al_2O_3$ utilizând ReaxFF . . . . .	3
2.2 Calculul parametrilor relevanți pentru structura periodică de <b>aluminiu</b> și comparații cu datele experimentale . . . . .	6
2.2.1 Al bulk . . . . .	6
2.2.2 Suprafața de $Al(111)$ . . . . .	9
2.3 Calcularea structurii periodice a <b>oxidului de aluminiu format de suprafața de <math>Al(111)</math></b> și comparații cu datele experimentale . . . . .	10
2.3.1 Date DFT . . . . .	10
2.3.2 Date ReaxFF . . . . .	11
2.4 Elaborarea unui model și calcularea energiei de formare a oxidului de $Al$ pe suprafețe ideale de $Al(111)$ . . . . .	13
2.5 Concluzii . . . . .	15
<b>3 Activități de organizare și de disemimare</b>	<b>16</b>
3.1 Diseminare și întâlniri de lucru . . . . .	16
3.2 Dezvoltare de coduri informaticice . . . . .	16

# 1 Activități propuse în planul de realizare și rezultate estimate

## 1.1 Activități propuse

Din punct de vedere științific această etapă urmărește realizarea a două obiective principale, fiecare având asociate activități specifice, după cum urmează:

1. Calcularea parametrilor relevanți pentru structurile periodice de **oxid de aluminiu, aluminiu în bulk și oxid de aluminiu format pe suprafața ideală de  $Al(111)$ .**
  - Realizarea de calcule DFT de structură periodică pentru oxidul de aluminiu.
  - Realizarea de calcule DFT de structură periodică pentru aluminiu in bulk.
  - Realizarea de calcule DFT de structură periodică pentru oxidul de aluminiu depus pe suprafața de  $Al(111)$ .
2. Elaborarea unui model și calcularea energiei de formare a oxidului de aluminiu pe suprafete ideale de  $Al(111)$ .
  - Realizarea de simulări numerice a modului de adsorbție controlată a oxigenului atomic și molecular pe suprafete ideale de  $Al(111)$ .

## 1.2 Rezultatele estimate ale etapei

- Identificarea pseudopotențialelor și a nivelului de precizie necesar.
- Estimarea necesarului de calcul în timp.
- Energia de formare a oxidului de aluminiu pe suprafața ideală de  $Al(111)$ .

## 2 Rezumatul etapei

Rezultatele obținute pot fi grupate în trei categorii:

1. Evaluarea capacitatei metodelor utilizate (DFT, mecanica moleculară) de a descrie structurile fundamentale în stare de bulk de  $Al$  și respectiv  $Al_2O_3$ ;
2. Simularea modului de formare a  $Al_2O_3$  la suprafața de  $Al(111)$  și evaluarea proprietăților care pot prezenta interes pentru viitoare aplicații (bond orders, transfer de sarcină, etc);
3. Elaborarea unui model calitativ care să reproducă energia implicată în formarea învelișului de  $Al_2O_3$  pe  $Al(111)$  în vederea utilizării ulterioare la evaluarea energiei libere a granulelor de  $Al-Al_2O_3$ .

Având în vedere că formarea legăturilor  $Al - O$  pe suprafața de  $Al$  reprezintă un proces cu o pondere mare a efectelor aleatorii (i.e. structura geometrică și chimică a vecinilor), investigarea legăturii  $Al - O$  prin metode ab-initio clasice - cum sunt densitatea de stări proiectată pe orbitali, sarcini Mulliken, Hirschfeld, etc - nu constituie o alegere bună, din cauza numărului virtual infinit de posibilități de definire a structurii geometrice / vecinătății atomilor. Se impune utilizarea unor metode care să considere în mod implicit caracterul aleatoriu al structurilor formate pe suprafață.

Instrumentul principal pentru analiza dinamicii la suprafață va fi monitorizarea lungimii legăturilor  $Al - Al$  respectiv  $Al - O$ , lungimi care sunt direct proporționale cu tăria legăturii chimice  $Al - O$  în diverse configurații (bulk, suprafață, etc). Prin transformare Fourier acestea oferă informații asupra modului de vibrație  $Al - O$  /  $Al - Al$  (exclusiv componenta stretching, corespunzând investigării directe a tăriei legăturii interatomice). Analiza energiei vibraționale a acestor legături la diverse temperaturi permite elaborarea unor modele calitative privind dinamica formării  $Al - O$  pe bulk de  $Al(111)$  care iau în calcul energii cu unul sau chiar două ordine de mărime mai mici decât cele care pot fi calculate cu precizie în DFT.

### 2.1 Calculul parametrilor relevanți pentru structura periodică de oxid de aluminiu și comparații cu datele experimentale

Scopul activității a fost investigarea compromisului optim între descrierea prin DFT a interacțiunii van der Waals și respectiv descrierea precisă a proprietăților oxidului de  $Al$  în stare de bulk (parametrul de rețea în bulk și suprafață, utilizând SIESTA [2, 3, 4]. Se știe că un mare număr de funcționale van der Waals dezvoltate în ultimii ani nu performează corect în ambele cazuri, fiind necesare o serie de artificii pentru asigurarea unei precizii acceptabile a calculelor [6].

În vederea abordării unor modele mari (i.e. mii de atomi) vor fi testate și setup-uri computaționale bazate pe metode de tip linear scaling (e.g. mecanică moleculară). Cele două categorii de rezultate vor fi comparate pentru determinarea compromisului optim între calitate / dimensiune model și precizia algoritmului de calcul.

### 2.1.1 Relaxare structurală a $Al_2O_3$ prin DFT

După efectuarea unor teste preliminare am ajuns la concluzia că funcționala Hyldgaard-Berland (vdW-DF-cx) [5] este alegerea optimă din acest puncte de vedere. Prezentăm mai jos rezultatele obținute cu Siesta și o bază de tip DZP, optimizate pentru  $Al$  și  $O$ . Pentru  $Al$  am ales parametrul energy shift ( $\epsilon$ ) la o valoare ridicată, specific calculului de bulk [2] (i.e. 200 meV) iar pentru oxigen valoarea a fost coborâtă la 50 meV pentru a descrie optim interacțiunea la distanță între oxigenul atomic și suprafața de  $Al$ .

Am testat două tipuri de structuri de bulk pentru  $Al_2O_3$  (i.e. cele cu stabilitatea energetică maximă) [9]. Este vorba de structurile cu grup de simetrie  $R3C$  respectiv  $C2/m$ . Pentru simplificare și referire directă la sursa structurilor utilizate vom utiliza codurile *project* pentru cele două structuri, respectiv 1143 ( $R2c$ ) și 7048 ( $C2/m$ ).

Parametrii experimentali pentru cele două structuri sunt:

Structura R2C (1143):

```
a = 5.177    alpha = 55.2896  
b = 5.177    beta = 55.2896  
c = 5.177    gamma = 55.2896
```

Structura C2/m (7048):

```
a = 6.424    alpha = 76.3866  
b = 6.424    beta = 103.6134  
c = 5.932    gamma = 152.2940
```

Parametrii calculați cu setup-ul propus de noi (DFT/vdW-DF-cx/DZP):

Structura R2C (1143):

```
a = 5.111    alpha = 55.399  
b = 5.111    beta = 55.399  
c = 5.111    gamma = 55.399
```

Structura C2/m (7048)

```
a = 6.012    alpha = 76.42  
b = 6.012    beta = 103.57  
c = 5.604    gamma = 152.03
```

Simetria celulei (i.e. unghiurile celulei elementare) este modificată foarte puțin. Distanțele interatomice (parametrii celulei) suferă contracții de până la 6-7 procente (în cazul sistemului 7048). Deși relativ ridicate, considerăm că aceste valori permit investigații cantitative asupra  $Al_2O_3$ .

### 2.1.2 Relaxare structurală a $Al_2O_3$ utilizând ReaxFF

Metodele bazate pe câmpuri de forțe atomice utilizează potențialele interatomicice determinate empiric pentru a calcula energia sistemului în funcție de pozițiile atomice. Aproximările clasice sunt potrivite pentru calculul interacțiunilor nereactive, cum ar fi unghiul de deformare - reprezentat de potențialele armonice, dispersia - reprezentată de potențialele van der Waals și interacțiunile Coulombice - reprezentate de diferite scheme de polarizare. Totuși, astfel de descrieri sunt inadecvate pentru modelarea modificărilor conectivității atomului (de exemplu, pentru modelarea reacțiilor chimice pe măsură ce legăturile existente se rup și se formează altele noi). Acest lucru impune includerea în descrierea cîmpului de forță a unor termeni care depind de gradul de conexiune interatomică, rezultând un cîmp de forță reactiv. În ReaxFF [7] potențialul interatomic descrie

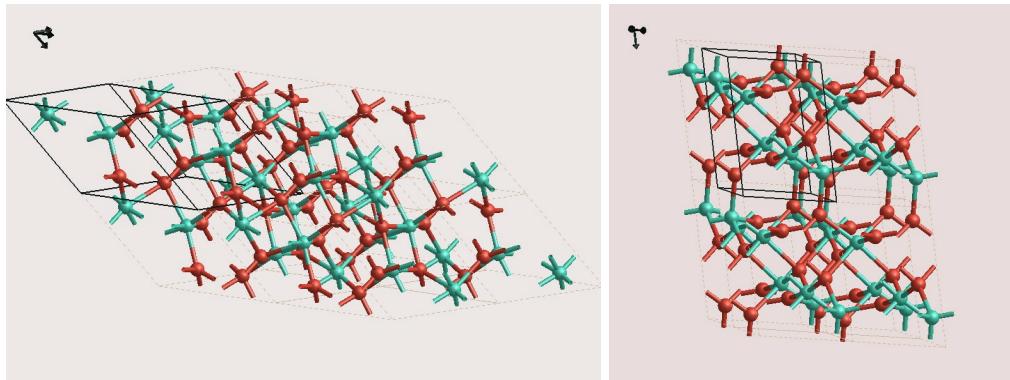


Figura 1: Structurile 1143 și 7048 pentru  $Al_2O_3$ , reprezentare grafică pentru supercelula de tip  $2 \times 2 \times 2$ . În calculele de optimizare structurală am utilizat celule de tip  $5 \times 5 \times 5$ , modelele de mai sus sunt simplificate pentru a pune mai bine în evidență celula elementară în fiecare caz (indicată cu negru).

evenimente reactive printr-un formalism al ordinelor de legătură, unde ordinea de legătură este calculată empiric pe baza distanțelor interatomic. Interacțiunile electronice care guvernează legătura chimică sunt tratate implicit, permitând simularea chimiei reacției fără a lua în considerare în mod explicit partea de QM.

ReaxFF permite simulări care implică evenimente reactive la interfața dintre fazele solidă, lichidă și gazoasă; acest lucru este posibil deoarece modul de descriere al fiecărui element în ReaxFF este transferabil între faze. De exemplu, un atom de oxigen este tratat cu același formalism matematic indiferent dacă oxigenul se află în fază gazoasă ca  $O_2$ , în fază lichidă într-o moleculă de  $H_2O$  sau încorporat într-un oxid solid.

Calculele de tip ReaxFF au fost realizate utilizând programul GULP [8]. Pentru fiecare dintre cele două structuri investigate (i.e. 1143 și respectiv 7048) am relaxat structura de bulk în forma de supercelulă de tip  $5 \times 5 \times 5$  (vezi Figura 1).

Motivația pentru această alegere este dată de faptul că în cazul calculelor de supercelulă putem obține o precizie mai bună a relaxării structurale. Pe de altă parte aceste calcule constituie un preambul pentru investigarea efectelor de suprafață pentru  $Al_2O_3$ , i.e. ne permite să eficientizăm calculele prin comprimarea etapei de relaxare structurală respectiv a investigării supercelulei de  $Al_2O_3$ .

Datele obținute prin relaxarea celulei de  $5 \times 5 \times 5$  în fiecare din cele două celule sunt sintetizate mai jos:

#### Experimental ( $5 \times 5 \times 5$ )

##### Structura R2C (1143):

```
a = 25.889 alpha = 55.289
b = 25.889 beta = 55.289
c = 25.899 gamma = 55.289
```

##### Structura ReaxFF:

```
a = 26.49 alpha = 51.921
b = 26.49 beta = 51.921
c = 26.63 gamma = 54.551
```

##### Structura C2/m (7048):

```
a = 32.1201 alpha = 76.386
```

##### Structura ReaxFF:

```
a = 30.992 alpha = 69.183
```

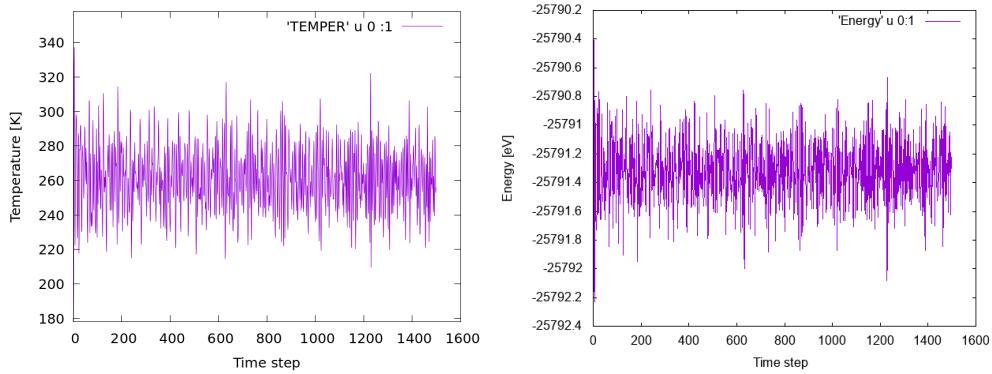


Figura 2: Stânga: Evoluția temperaturii în cazul dinamicii Verlet pentru suprafață 001 a  $Al_2O_3$  cu structura R3c (cod 1143 - vezi sus). Dreapta: evoluția energiei totale a sistemului: fluctuațiile în energie ating aproximativ 1 eV în valoare absolută.

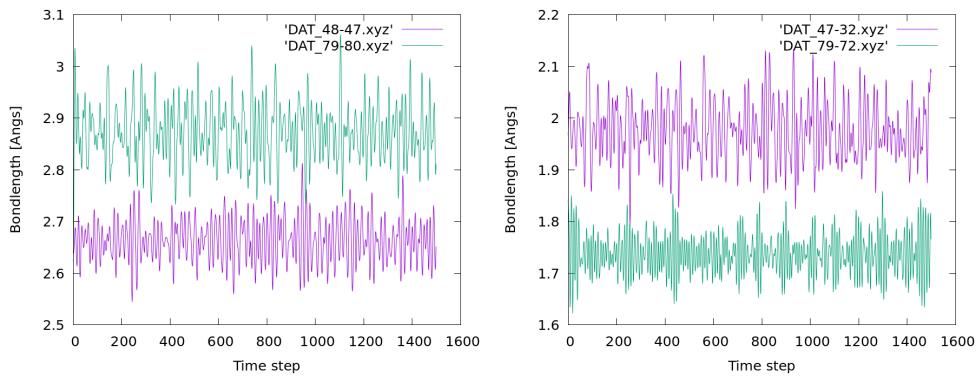


Figura 3: Monitorizarea lungimii legăturilor  $Al - Al$  (dreapta) respectiv  $Al - O$  (stanga) în bulk (mov) respectiv suprafață (verde) pentru dinamica prezentată în Figura 2, structura R3c, suprafața (001). Se remarcă efectul opus pe care îl are suprafață asupra celor două tipuri de legături: alungire (slăbire)  $Al - Al$  de la 2.67 (bulk) la 2.89 (suprafață) respectiv scurtare (întăriri) a legăturii  $Al - O$  de la 1.98 (bulk) la 1.74 (suprafață).

**b = 32.1201 beta = 103.613**

**c = 29.6568 gamma = 152.294**

**b = 32.961 beta = 105.523**

**c = 27.763 gamma = 156.484**

Pentru suprafață de  $Al_2O_3$  am investigat cele mai stabile două structuri (i.e. R3c, C2/m - vezi mai sus). În fiecare caz am construit suprafață 001 și am monitorizat lungimea legăturilor  $Al - Al$  și respectiv  $Al - O$  în bulk și în suprafață. Structura suprafețelor a fost derivată din structura relaxată de bulk, urmată de o dinamică moleculară de tip Verlet (microcanonică), cu pas de 4.5 fs. Acest model conduce la o temperatură apropiată de temperatura camerei, vezi Figura 2

Rezultatele din Figura 3 indică o tendință de slăbire (alungire) a legăturii  $Al - Al$  în suprafață în timp ce legătura  $Al - O$  este favorizată (întăriri) în suprafață de tip (010), fapt confirmat de scurtarea lungimii legăturii  $Al - O$  cu aproximativ 5 procente. Prin analiza Fourier a dependenței coordonată - viteza în cursul dinamicii se poate obține spectrul vibrațional caracteristic modului de stretching al legăturii  $Al - O$ .

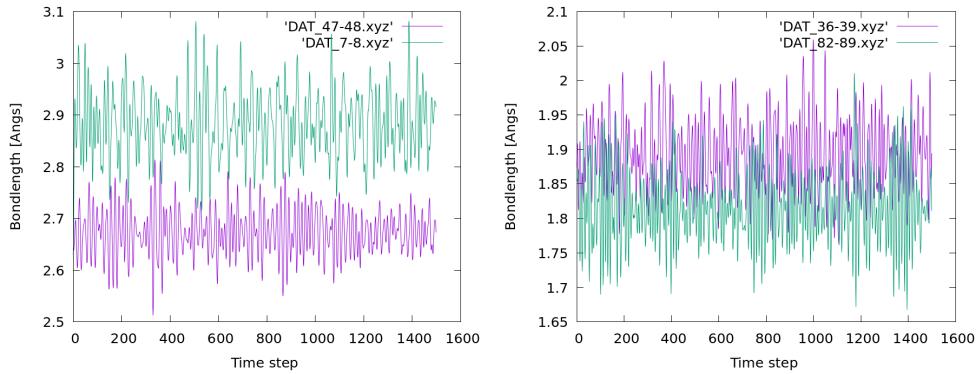


Figura 4: Monitorizarea lungimii legăturilor  $Al - Al$  (dreapta) și respectiv  $Al - O$  (stânga) în bulk (mov) și suprafață (verde) pentru dinamica prezentată în Figura 2, structura R3c, suprafață (010). Se remarcă efectul opus pe care îl are suprafață asupra celor două tipuri de legături: alungire (slăbire) a legăturii  $Al - Al$  de la 2.68 (bulk) la 2.91 (suprafață) și respectiv scurtare (întărire) a legăturii  $Al - O$  de la 1.90 (bulk) la 1.82 (suprafață).

Pentru a evalua energia asociată cu aceste modificări am integrat energia vibrațională ponderată cu densitatea de stări vibraționale. Acestea din urmă au fost normate la 3, corespunzând gradelor de libertate dintr-o moleculă diatomică (i.e  $3N-3$ ,  $N =$  nr. de atomi). Energia vibrațională  $\epsilon'$  la o temperatură dată  $T$  este

$$\epsilon' = \int_0^T VDOS(\omega) n_{BE}(T) \hbar \omega d\omega \quad (1)$$

unde  $\omega$  este frecvența de vibrație,  $n_{BE}(T)$  este distribuția Bose-Einstein iar  $VDOS(\omega)$

Transformata Fourier respectiv energia vibrațională a legăturilor  $Al - Al$  respectiv  $Al - O$  în bulk și suprafață pentru structura R3c este reprezentată în Figurile 5 și 6.

Datele de dinamică pentru structura C2/m sunt prezentate în Figurile 7 și respectiv 8.

Energia vibrațională a legăturilor  $Al - Al$  respectiv  $Al - O$  în bulk și suprafață pentru structura C2/m este reprezentată în Figura 9.

## 2.2 Calculul parametrilor relevanți pentru structura periodică de aluminiu și comparații cu datele experimentale

### 2.2.1 Al bulk

Pentru optimizarea structurii de bulk am testat dependența parametrilor geometrici de bulk de setup-ul computațional. Datele sunt rezumate în tabelul 1.

Se remarcă din tabelul 1 faptul că funcționala produce rezultate foarte bune pentru parametri de rețea caracteristici structurilor investigate. De asemenea, trecerea de la DZP la TZP nu aduce o îmbunătățire semnificativă și sistematică a rezultatelor. În concluzie, în urma testărilor am decis ca pentru investigațiile ulterioare din cadrul proiectului să utilizăm funcționala vdW-DF-cx cu un set de baze DZP. Testele pentru setarea parametrului  $\epsilon$  au

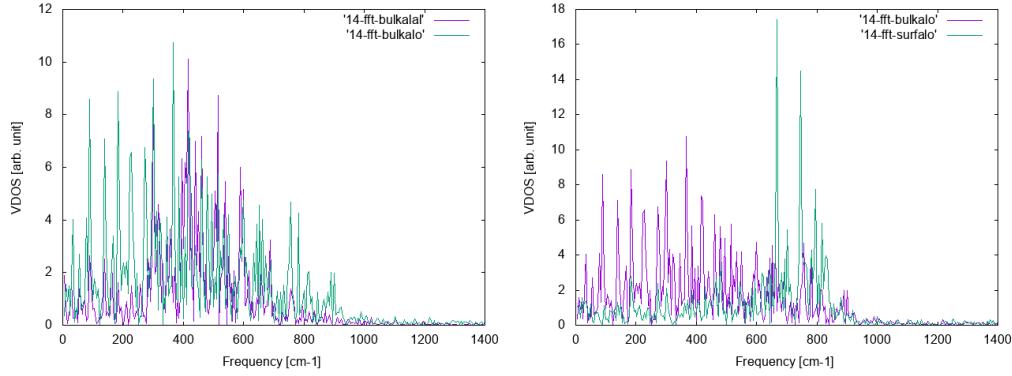


Figura 5: Transformata Fourier (i.e. frecvența de vibrație) pentru legăturile  $Al - Al$  (panou stânga) și  $Al - O$  (panou dreapta) în bulk (magenta) și suprafață (001) (verde), pentru structura R3c. Se remarcă efectul opus pe care îl are suprafață asupra intensităților celor două tipuri de legături: legătura  $Al - Al$  se întărește (se scurtează) în vreme ce legătura de Oxigen e slăbită.

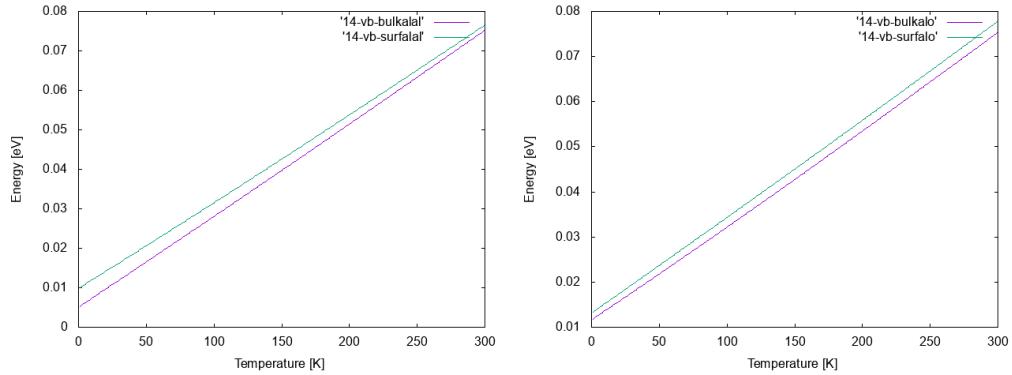


Figura 6: Energia vibratională pentru legăturile  $Al - Al$  și  $Al - O$  în bulk respectiv suprafață pentru structura R3c, suprafața (001). Se remarcă diferențele mici între cele două tipuri de legături.

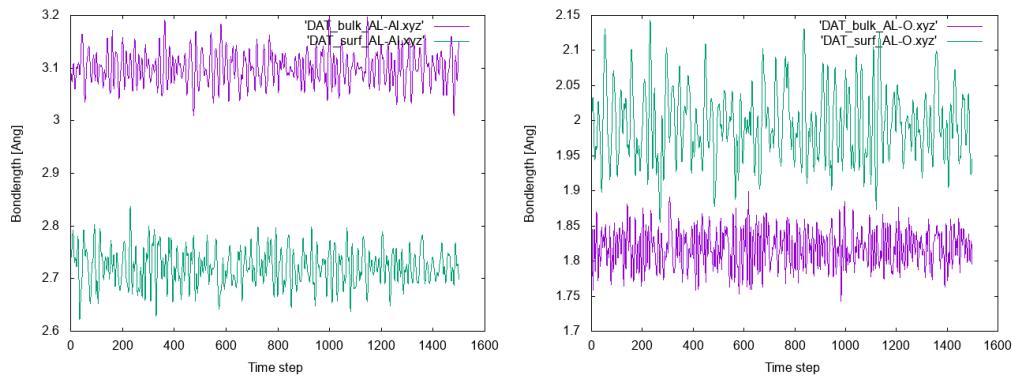


Figura 7: Monitorizarea lungimii legăturilor  $Al - Al$  (dreapta) respectiv  $Al - O$  (stanga) în bulk (mov) respectiv suprafață (verde) pentru dinamica prezentată în Figura 2, structura C2/m, suprafața (001). Se remarcă efectul opus pe care îl are suprafață asupra celor două tipuri de legături: alungire (slăbire)  $Al - Al$  de la  $2.7 \text{ \AA}$  la  $3.1 \text{ \AA}$ , în vreme legatura de  $Al - O$  este întărită prin reducerea de la  $2 \text{ \AA}$  la  $1.8 \text{ \AA}$  (aproximativ 10 procente).

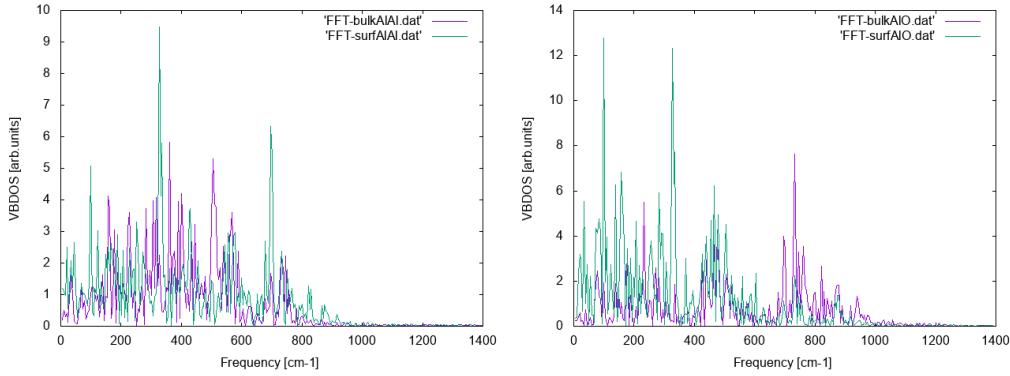


Figura 8: Transformata Fourier (i.e. frecvența de vibrație) pentru legăturile  $Al - Al$  și  $Al - O$  în bulk, respectiv suprafața (verde). Structura C2/m, suprafața (001). În acest caz, este remarcabil faptul ca diferențele între structura de bulk și suprafață sunt mult mai mici decât în cazurile anterioare: legăturile  $Al - Al$  sunt relativ similare între structura de bulk și suprafață, în vreme ce legătura  $Al - O$  este întărită în suprafață (scurtată) și slăbită în bulk.

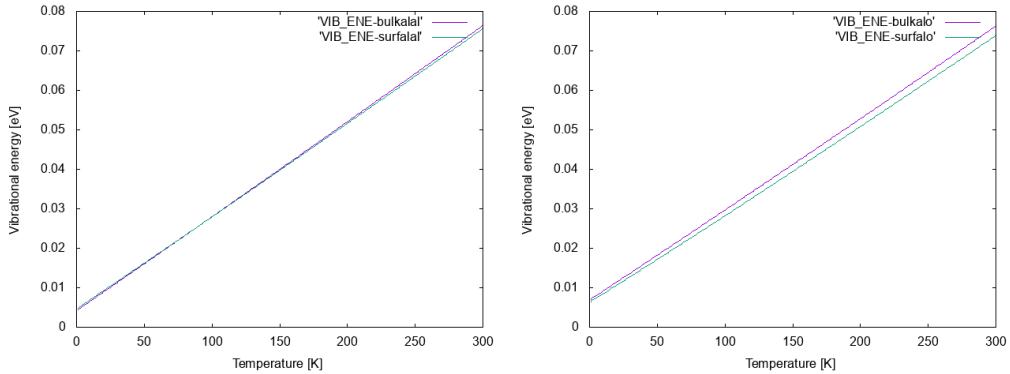


Figura 9: Energia vibratională pentru legăturile  $Al - Al$  și  $Al - O$  în bulk respectiv suprafață pentru structura C2/m, suprafața (001). Se remarcă diferențele mici între cele două. Pe de altă parte, se observă că legătura  $Al - O$  este mult mai sensibilă la prezența suprafeței decât  $Al - Al$ .

$\epsilon$ [meV]	100	200	100	200	100	200
Al	3.95	3.99	4.01	4.00	4.04	4.05

Tabelul 1: Parametrii de bulk obținuți cu funcționala vdW-DF-cx pentru diferite seturi de baze SZP (stanga) DZP (mijloc) și TZP (dreapta), la două valori ale parametrului de shift,  $\epsilon$ .

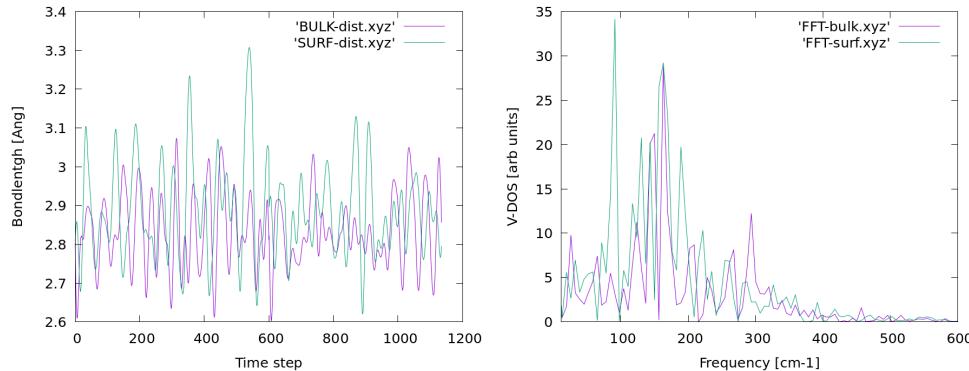


Figura 10: Stânga: evoluția lungimii legăturilor  $Al - Al$  în bulk (mov) și suprafață (verde) în cazul unei dinamici DFT de tip Verlet pentru modelul de suprafață. Temperatura medie e 250 K. Lungimile medii ale legăturilor în bulk respectiv suprafață sunt 2.86 Å respectiv 2.92 Å . Dreapta: transformata Fourier a datelor din partea dreapta, reprezentand densitatea de stări vibraționale în bulk, respectiv în suprafață. Estimativ, frecvențele din suprafață sunt cu 50 cm<sup>-1</sup> mai mici, corespunzând unor legături chimice mai slabe.

condus la rezultate optime pentru valoarea de 50 meV. Totusi am decis sa utilizam o valoare de meV din două motive: pe de o parte faptul că timpul de calcul devine prohibitiv la 50 meV; pe de alta parte, asigura o corelare mai buna cu datele ReaxFF, care conduc la un parametru de retea pentru Al de 4.026 Å .

### 2.2.2 Suprafața de $Al(111)$

Pentru investigarea suprafeței de  $Al(111)$  am utilizat o dinamică de tip Verlet, cu pași de 4.5 fs. A fost analizată dependentă lungimii legăturilor  $Al - Al$  de pozită Al în suprafață. În acest scop am construit un model de tip "slab",  $Al(111)$  cu zece straturi și o supecelulă de tip 6x6 în planul XOY (paralel cu suprafață). Datele pentru bulk sunt extrase pentru atomii din straturile 5 și 6.

Datele din figura 10 arată o creștere a lungimii legăturilor  $Al - Al$  în suprafață cu aproximativ 0.06 Å , reprezentând o valoare de două procente.

Rezultatele sunt sintetizate mai jos:

Temperatura	100	200	300
Suprafata	0.051	0.094	0.143
Bulk	0.051	0.091	0.138

Se remarcă faptul că pierderea de energie pe legătură chimică este neglijabilă la temperaturi sub temperatura camerei: la 300 K diferența de energie vibrațională este de 0.005 eV.

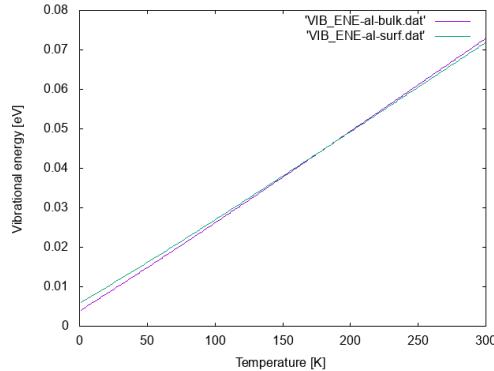


Figura 11: Energia vibrațională a legăturilor  $Al - Al$  in bulk (mov) și suprafață (verde), în funcție de temperatură. Datele privind distribuția atomilor în spațiu/timp sunt generate de o dinamică Verlet bazată pe forțe DFT și colectate cu ajutorul codului dezvoltat de noi pentru acest scop - XYZTOOL.

## 2.3 Calcularea structurii periodice a oxidului de aluminiu format de suprafață de $Al(111)$ și comparații cu datele experimentale

### 2.3.1 Date DFT

Super-celula are o dimensiune de  $6 \times 6$  atomi de  $Al$  în planul XOY și include 10 straturi de atomi (un total de 360 atomi de  $Al$ ). Lungimea celulei de-a lungul axei  $OZ$  a fost setată la  $L_Z = 40 \text{ \AA}$ , pentru a evita interferența sarcinii electrice de la o celulă la alta. Parametrul de bulk pentru  $Al$  are valoarea de  $4.045 \text{ \AA}$  (adică valoarea experimentală). Pe suprafață astfel construită a fost plasat un atom de oxigen, pentru a analiza dinamica formării legăturii  $Al - O$  pentru atomi de oxigen perfect izolați pe suprafețe, la diverse temperaturi (vezi secțiunea anterioară) - vezi modelul din Figura 12.

Pentru generarea suprafeței de metal am utilizat o supercelulă suficient de mare pentru a elimina interacțiunile dintre atomi de oxigen învecinați (oxigenul este reprezentat cu roșu). Prin urmare, acest model își propune să descrie formarea legăturii  $Al-O$  în condiții de densitate foarte redusă a oxigenului. Justificarea modelului este dată de faptul că pentru a descrie corect interacțiunile între atomii/moleculele de oxigen pe suprafață sunt necesare numere mari de atomi de oxigen, având în vedere că nu există vreo simetrie sau alte proprietăți care să reducă numărul de configurații în mod acceptabil. Prin urmare, investigarea proceselor de interacțiune O-O pe suprafața de  $Al$  a fost făcută prin studii de dinamică de tip ReaxFF, în timp ce datele DFT se referă exclusiv la atomi izolați în interacțiune cu  $Al(111)$ .

Am folosit un grid de tip Monkhorst-Pack de  $2 \times 2$  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 (DZP) pentru atomii de  $Al$  și un set triplu-zeta polarizat (TZP) pentru  $O$ , cu o limită de energie în setul de baze LCAO de 50 meV pentru toți atomii.

Datele pentru dinamica Verlet pentru legătura  $Al - O$  sunt sintetizate în Figura 13, iar în Figura 14 am reprezentat

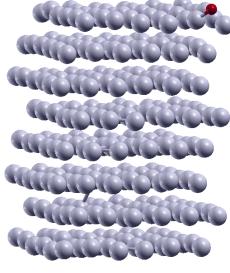


Figura 12: Model geometric pentru formarea legăturii  $Al - O$  în suprafață de  $Al$  în cazul unei dinamici DFT de tip Verlet pentru modelul de suprafață.

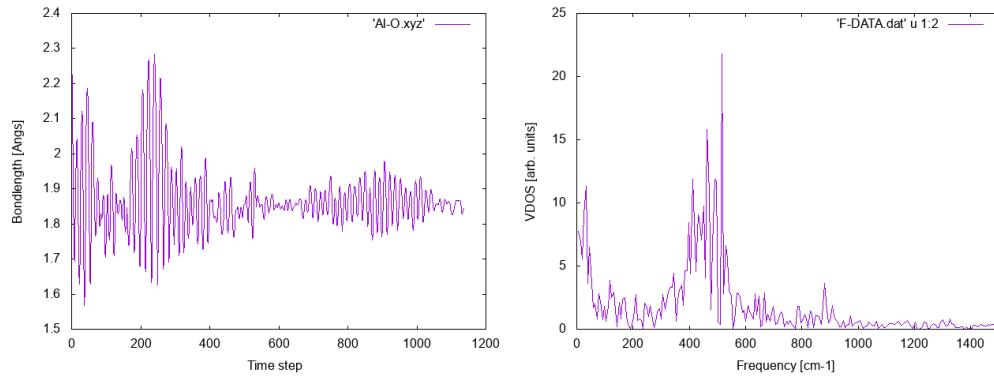


Figura 13: Stânga: evoluția lungimii legăturilor  $Al - O$  în suprafață în cazul unei dinamici DFT de tip Verlet pentru modelul de suprafață. Temperatura medie este de 250 K. Lungimea medie a legăturii  $Al - O$  este 1.83 Å. Dreapta: transformata Fourier a datelor din partea stângă, reprezentând densitatea de stări vibraționale pentru legătura  $Al - O$  formată pe suprafață de  $Al(111)$ .

energia vibrațională asociată cu formarea legăturii  $Al - O$  pe suprafață.

### 2.3.2 Date ReaxFF

Simularea extensivă a formării oxidului de  $Al$  pe suprafață de  $Al(111)$  a fost făcută utilizând un model de 25x25x10 atomi pentru suprafață de  $Al(111)$ . Pe suprafață au fost plasati aleator 310 atomi de oxigen, la distanțe cuprinse între 1.5 și 3 Å de suprafață. Modelul rezultat este indicat în figura 15. Câmpul de forțe ReaxFF permite atât descrierea modului în care disociază moleculele de oxigen pe suprafață cât și formarea de noi legături (i.e.  $Al-O$ ). Am efectuat un calcul de dinamica Verlet cu pas de 4 fs, 1000 de pași pentru echilibrarea sistemului plus 2048 de pași pentru înregistrarea proprietăților (poziție/viteză) în vederea prelucrării lor ulterioare.

Structura inițială, cu 310 atomi de oxigen pe suprafață (figura 15 stanga) a fost generată cu ajutorul programului RLAT (Random-Lattice) dezvoltat în cadrul proiectului. Acesta are la bază ideea de a genera o structură regulată de molecule de oxigen pe suprafață de  $Al$ , care apoi este perturbată aleator în mod controlat (i.e cu un procent

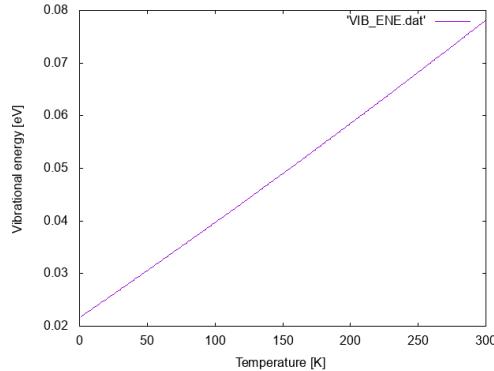


Figura 14: Energia vibrațională a legăturilor  $Al - O$  în suprafață, în funcție de temperatură pentru un model de dinamică Verlet bazat pe DFT (i.e. forțele sunt calculate din datele generate de DFT, utilizând SIESTA - vezi modelul geometric din Figura 2.3.1, respectiv datele colectate cu ajutorul programului XYZTOOL în Figura 13).

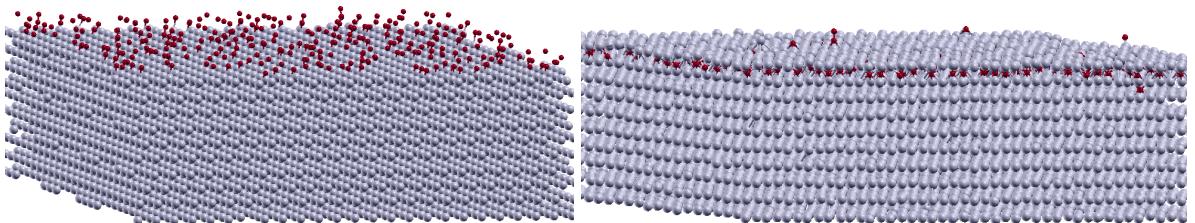


Figura 15: Modelul de mecanica moleculară pentru dinamica formării  $Al - O$  pe  $Al(111)$ .

maxim din poziția inițială). Rezultatele raportate se referă la o medie pe zece tipuri de perturbații (i.e. cu amplitudini între 5 procente și 90 de procente). Structura finală (după propagare Verlet - microcanonică - timp de 8 ps la 300K) cu ajutorul codului GULP este reprezentată în figura 15 dreapta. Rezultatul remarcabil este că aproape toți atomii/ moleculele de oxigen au penetrat în suprafață (dreapta), formând un "strat protector" la suprafață de  $Al(111)$ .

In figura 16 este prezentată histograma cu distribuția lungimii legăturilor  $Al - O$  prezentate în Figura 15. Dinamica ReaxFF a fost realizată la 300K, respectiv la 50 K cu 8 ps. Se remarcă tendință de dispersie spre lungimi mai mari odată cu creșterea temperaturii. În vederea obținerii unui control asupra modului de formare a oxidului, am investigat efectul utilizării de izotopi de oxigen (masa 17) în proporție de 50%. Pentru crearea unui sistem de tipul celui prezentat în Figura 15 - dreapta cu jumătate dintre atomii de oxigen substituți cu izotopi, am utilizat programul RLAT. Se remarcă imediat faptul că efectul substituțiilor izotopice este mai puternic decât efectul temperaturii: simularea la 300 K cu amestec de izotopi indică diferențe semnificative față de simularea la 300 K cu oxigen - sugerând că prin utilizarea unui amestec controlat de izotopi de oxigen poate fi controlată distribuția legăturilor  $Al-O$  în suprafață.

Rezultatele acestor studii sunt rezumate în Figurile 15 respectiv 16 care indică în esență formarea unei acoperiri uniforme a suprafeței de  $Al(111)$  cu structuri de tip  $Al-O$ . Acestea se prezintă sub forma a două straturi: unul

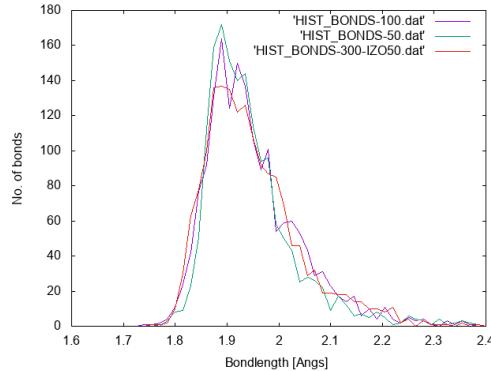


Figura 16: Histograma cu distribuția lungimii legăturilor  $Al - O$  după dinamica ReaxFF la 300K, respectiv la 50 K după 8 ps - prezentate în Figura 2.3.2.

de oxigen în adâncime respectiv unul de Al la suprafață (vezi figura 15 - stanga). Distribuția legăturilor în acest strat a fost analizată cu ajutorul programului RLAT și este comparabilă cu datele pentru suprafață de  $Al_2O_3$ . Dependența lor de temperatură este relativ puternică. De asemenea, investigarea efectului pe care îl are substituirea oxigenului 16 (izotopul cel mai abundant) cu izotopul 17 (mai greu) este mai puternic decât efectul temperaturii - ceea ce justifică eforturile de a încerca un control al formării legăturii Al-O pe suprafață (respectiv creșterea aluminiului granular) prin utilizarea de izotopi grei ai oxigenului.

## 2.4 Elaborarea unui model și calcularea energiei de formare a oxidului de $Al$ pe suprafețe ideale de $Al(111)$

Modelul propus pentru evaluarea stabilizării energetice adusă de prezența oxigenului pe  $Al(111)$  este reprezentat în Figura 17. Aceasta consideră că atașarea de atomi de oxigen pe suprafață conduce la o stabilizare energetică dependentă de concentrația atomilor de oxigen pe suprafață (vezi figura 17). Din punct de vedere matematic, am propus și investigat modelul conform căruia corecția,  $\Delta E$  poate fi exprimată (în modul) ca

$$\Delta E = \frac{E_0}{1 + e^{-\beta(x-C)}} \quad (2)$$

unde  $E_0$  este energia de referință, iar  $C$  este gradul de acoperire care ia valori între 0 și 3. Corecția este considerată ca jumătate din valoarea maximă a acoperirii (coverage)  $C = 1.5$ , adică un monolayer  $Al_2O_3$  pe  $Al(111)$  - vezi Figura 17 - dreapta.

Datele necesare fitării sunt incluse în graficele de dependență a energiei vibraționale de temperatură, vezi Figurile 6, 9 și 11. Rezultatele modelului sunt indicate în Figura 18 pentru  $Al$ , respectiv Oxigen.

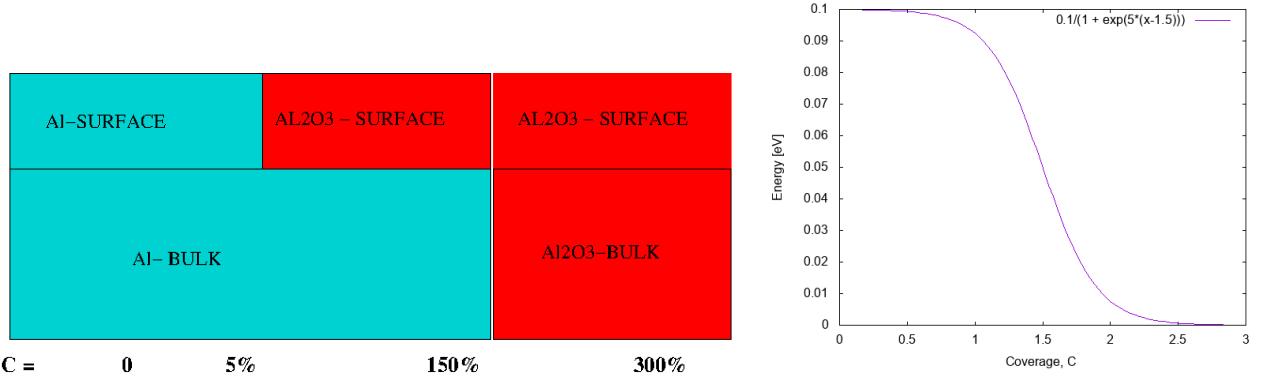


Figura 17: Stânga: Modelul propus pentru formarea  $Al_2O_3$  pe  $Al(111)$ . Sus: cele trei situații luate în calcul la suprafață  $Al(111)$ : depunere de  $Al$  peste  $Al(111)$  (stanga), depunere de  $O$  pe  $Al(111)$  la o acoperire (coverage) de sub-monolayer (mijloc), depunere de  $Al_2O_3$  peste  $Al_2O_3$  (dreapta). Jos: valorile parametrului de coverage ( $C$ = număr atomi de oxigen în suprafață / nr de atomi de  $Al(111)$  din suprafață) pentru diferite cazuri: 0 pentru  $Al$  pe  $Al$ , minim pentru  $O$  pe  $Al(111)$  în supercelulă mare de  $Al$ , monolayer corespunzând la 3 atomi de oxigen la 2 atomi de  $Al$  ( $Al_2O_3$ ) la 150 % respectiv 300% pentru dublu monolayer (strat de  $Al_2O_3$  peste alt strat de  $Al_2O_3$ ). Dreapta: reprezentare grafică a dependenței energiei de coverage, conform ecuației de fit.

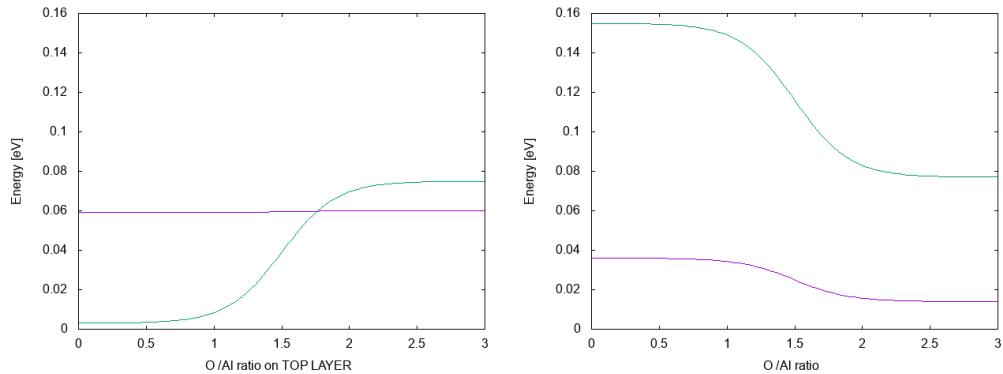


Figura 18: Stânga: datele pentru Aluminiu în structura de  $Al(111)$  pe  $Al_2O_3$ . Dreapta: datele pentru Oxigen în structura de  $Al(111)$  pe  $Al_2O_3$ . Mov: temperatură 0 K; verde: temperatură 300 K.

## 2.5 Concluzii

Au fost aplicate metode de calcul bazate pe DFT respectiv mecanica moleculară (câmpul de forțe ReaxFF) pentru analiza structurilor de tip aluminiu - oxid de aluminiu în stare de bulk, respectiv în faze preliminare ale creșterii oxidului pe Al(111). În DFT au fost utilizate funcționale care includ corecții van der Waals. În cazul calculelor de mecanică moleculară, alegerea ReaxFF este justificată de faptul că acest câmp de forțe permite descrierea interacțiunilor chimice (i.e. cu schimbarea vecinătății/conectivității atomului) precum și interacțiuni de tip Lenard-Jones, oferind o baza solidă pentru studiul sistemelor  $Al - Al_2O_3$ .

A fost propusă și dezvoltată o metodologie specifică pentru studiul proceselor care au loc la suprafața/interfață  $Al - Al_2O_3$ . Din cauza caracterului aleator al structurilor geometrice formate la suprafață  $Al(111)$  prin atașarea oxigenului, metoda de investigație trebuie să fie una care ia în calcul implicit caracterul aleator al formării legăturilor, sau cu alte cuvinte să fie bazată pe dinamică moleculară. În acest prim set de calcule am investigat lungimile legăturilor  $Al - Al$  respectiv  $Al - O$  în diverse tipuri de materiale/interfețe (i.e.  $Al(111)$ ,  $Al_2O_3$  - două structuri).

Utilizând tehniciile și metodele propuse precum și instrumente de analiză dezvoltate special în cadrul proiectului am pus în evidență faptul că legătura  $Al - Al$  este mai puțin influențată de poziționarea în bulk sau suprafață comparativ cu legătura  $Al - O$ . Acest fapt rezultă din analiza frecvențelor de vibrație  $Al - Al$  respectiv  $Al - O$ . Folosind aceeași metodă a fost pus în evidență un comportament opus al legăturii  $Al - Al$  față de legătura  $Al - O$ , în funcție de concentrație (i.e. de gradul de similaritate cu condițiile de bulk): întărirea respectiv slăbirea legăturii ca urmare a migrării dinspre bulk înspre suprafață. Pe de altă parte, energiile rezultate din acest proces de analiză sunt extrem de mici ceea ce sugerează o oarecare instabilitate a metodelor de analiză. De exemplu, dependența de temperatură este un parametru semnificativ pentru înțelegerea și controlul modului de evoluție a legăturii Al-O pe suprafață de aluminiu, respectiv în bulk. La zero grade, atașarea atomului de  $Al$  de suprafață  $Al(111)$  sau de  $Al_2O_3$  implică practic aceeași energie de legătură, reflectată în obținerea de energii vibraționale similare. Pentru oxigen la 0 K observăm diferențe clare între adsorbția pe aluminiu, respectiv pe  $Al_2O_3$ .

Deși aceste diferențe sunt mici, ele sunt indicatori clari ai modului de formare al  $Al_2O_3$ : termodinamica adsorpției pe clusteri este clar diferită între  $Al$  și  $O$ . În etapele viitoare ale proiectului este necesară dezvoltarea acestor metode de investigație. Mai precis, trebuie dezvoltate instrumente de analiză mai precise, care să permită investigarea globală a sistemului, care să ia în considerare un număr mare de legături pentru a obține diferențe mult mai clare între rezultatele finale și care să permită predicții ce urmează a fi folosite în faza de fabricare a circuitelor supraconducțoare cu aluminiu granular.

### **3 Activități de organizare și de disemimare**

#### **3.1 Diseminare și întâlniri de lucru**

- Întâlnirile și discuțiile între membrii proiectului s-au realizat față în față atunci când situația epidemiologică a permis și on-line în perioada de lockdown.
- Întâlnirile periodice cu partenerii din consorțiu au fost realizate online.
- Din cauza situației create de pandemia COVID-19, ne-am găsit în imposibilitatea de a efectua deplasările prevăzute; totuși, activități de diseminarie au avut loc on-line:
  - Întâlnirea dintre reprezentanții consorțiu (Kick-off meeting-ul proiectului) a avut loc on-line în data de 8 iunie 2020.
  - Membrii din echipa proiectului au participat la organizarea la nivel național a Quantum Future Academy 2020. <http://ro.itim-cj.ro/blog/2020/06/10/quantum-future-academy-2020-informatii-de-astazi-pentru-expertii-de-maine/>
  - Membrii din echipa proiectului au organizat European Quantum Week 2020. 399 de elevi provenind de la liceele din județul Cluj au participat la un set de 7 sesiuni de prezentare a Tehnologiilor Cuantice susținute de Dr. Liviu Zărbo, Dr. Cristian Morari și Dr. Luiza Buimaga-Iarinca.  
<http://ro.itim-cj.ro/blog/2020/10/28/european-quantum-week/>  
<https://eqw.qt.eu/eqw-education/>

#### **3.2 Dezvoltare de coduri informaticice**

Metodologia de cercetare dezvoltată în cadrul proiectului a impus dezvoltarea de produse software pentru prelucrarea / analiza datelor. Mai exact, caracterul aleator al procesului de formare a legăturilor Al-O la suprafață de Al impune dezvoltarea de structuri geometrice de tip interfață, care să descrie structuri aproape periodice: periodicitate în suprafață de aluminiu, caracter random al atomilor/moleculelor de oxigen de la suprafață, rezultând într-o structură ”aproape periodică” .

- RLAT (RandomLATTice) - soft pentru generarea și analiza datelor în sisteme aproape ordonate (i.e. sisteme periodice în care sunt inserate perturbații aleatorii pentru a simula efectul formării neregulate a structurilor la suprafețe). Utilizat pentru a crea structuri de input pentru dinamica moleculară, respectiv pentru analiza datelor.

Descriere: codul pornește de la un model de super-celula 3D, în care pozițiile atomilor sunt generate prin translații cu multiplii întregi ai parametrilor de rețea. Fiecare dintre pozițiile rezultate este perturbată cu o cantitate Delta, care are valori aleatorii.

Rezultatul este o rețea ”aproape periodică”, cu o abatere de la structura ideală (periodică) ce poate fi controlată prin input.

Aplicații: generarea structurilor geometrice la interfețe (în special la interfața Al cu O) unde structura periodică nu este descrisă de structura de bulk. În plus, caracterul aleator este esențial în prepararea structurii inițiale pentru studii de dinamică moleculară.

Capabilități: generare de rețele tetragonale, generare de clusteri sferici, generare de interfețe, inserarea de substituții izotopice în interfețe; analiza statistică a legăturilor chimice între doi compoziți prin construirea unei histograme cu numarul legăturilor și / sau unghiurilor în funcție de valoarea lor.

Tehnic: toate structurile analizate sunt în format XYZ. Programul este scris în Fortran și are 1500 linii, respectiv 20 subroutines.

Subroutine program Random lattice: 1. generează o lattice 2. pune molecule în punctele generate 3. perturbă random poziția prin translație / rotație în jurul poziției inițiale.

- FourMD (FOURier MoleculaDinamics) - este o subroutine dezvoltată pentru a extrage anumite proprietăți dintr-o serie de structuri obținute în studiile de dinamică moleculară. În particular am folosit-o pentru a extrage lungimea unei anumite legături Al-O, care prin transformare Fourier poate oferi informații asupra frecvenței de vibrație, ceea ce echivalează cu analiza intensității unei legături.

Descriere: softul este o subroutine care poate fi integrată într-un software ce urmează să fie dezvoltat în etapele ulterioare ale proiectului. În această etapă a fost utilizat ca soft de sine-stătător. Citește o serie de fișiere XYZ corespunzând unei succesiuni de date provenind din calculele de dinamică moleculară și extrage o caracteristică specifică (e.g. distanțe între doi atomi, unghiuri, poziție centru de masă etc). Prin transformare Fourier se obțin informații specifice legate de frecvențele de vibrație ale sistemului.

Aplicații: analiza datelor de dinamică moleculară, în special în cazul interfețelor neregulate cum este cazul Al-O.

Capabilități: analiza de distanțe, unghiuri, centru de masa pe grupe de atomi și unghiul dintre o anumită legătură chimică și o axă a sistemului cartezian XOY.

Tehnic: codul constă dintr-o subroutine care face apel la subroutine de transformare Fourier. De asemenea poate fi apelată de o interfață care să-i transfere informațiile necesare.

**Director de proiect**

**Dr. Luiza Buimaga-Iarinca**

**Cluj-Napoca**

**23 .11.2020**

## 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] Thomas P Senftle et. al., The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions npj Computational Materials **2016** 2, 15011.
- [8] J.D. Gale, JCS Faraday Trans., 93, 629 (1997); J.D. Gale and A.L. Rohl, Mol. Simul., 29, 291-341 (2003)
- [9] <https://materialsproject.org/>