



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE FIZICA



FENOMENE DE TRANSPORT PRIN SISTEME MOLECULARE COMPLEXE

Teza de doctorat

Doctorand: Radu-Bogdan Isai
Coordonator Stintific prof. dr. Vasile Chiş

Cuprins

1	Introducere	1
2	Metode teoretice	5
2.1	Sisteme multiparticula	5
2.2	Aproximatia Hartree-Fock	8
2.3	Teoria functionalei de densitate	12
2.3.1	Teoremele Hohenberg-Kohn	13
2.3.2	Ecuatiile Kohn-Sham	14
2.3.3	Functionale de schimb-corelatie	17
2.3.4	The adiabatic connection	19
2.3.5	Seturi de baza	21
2.4	Functii Green de neechilibru	23
2.4.1	Introducere	23
2.4.2	Functii Green de neechilibru pentru sisteme deschise	25
2.4.3	Implementari numerice si rezultate	30
3	Nanotuburile de siliciu	35
3.1	Contextul experimental si teoretic	35
3.2	Detalii computationale	38
3.3	Prorietati electronice	41
3.4	Densitatea de stari vibrationale	42
3.5	Substitutii isotopice	44
3.6	Concluzii	46
4	Molecule cu tranzitie de spin - spin crossover molecules	47
4.1	Introducere	47
4.2	Studiu pre-adsorptie - molecula izolata si distorsiile ei	48
4.3	Adsorptia pe suprafata Cu(100)	57
4.4	Adsorptia pe suprafata CuN/Cu(100)	64
4.5	Concluzii	70
5	Studiul DFT si DFT-D al complexului bisphthalocianina de lutetiu	73
5.1	Introducere	73
5.2	Detalii computazionale	74
5.3	Rezultate si discutii	76
5.3.1	Geometria optimizata	76
5.3.2	Analiza vibrationala a complexului LuPc ₂	77
5.3.3	Orbitali moleculari si tranzitii electronice	91
5.3.4	Densitatea de stari	95

5.3.5	Imagini STM	97
5.4	Concluzii	97
Concluzii Finale		99
References		101
Anexe		108
A	Adsorptia pe suprafata CuN/Cu(100) - configuratii posibile	109
B	Publicatii	111

Keywords: Density Functional Theory (DFT), Spin Crossover, Silicon Nanotubes, Scanning Tunneling Microscopy (STM), adsorption, vibrational properties, quantum transport.

Capitolul 1

Introducere

Descoperirea microscopului de tunelare (STM) in anii 1980 a permis importante observatii in domeniul molecular[1]. Noi domenii, precum electronica moleculara, au aparut si s-au dezvoltat datorita intrebarilor fundamentale pe care le-au ridicat si care au primit raspunsul remarcabile abia de curand. Marea diferenta dintre transportul cuantic prin molecule sau sisteme cu dimensionalitate redusa in comparatie cu metalele sau semiconductorii apar datorita faptului ca suprafata Fermi se reduce la un numar mic de nivele energetice (cel mai inalt nivel molecular ocupat (HOMO), si cel mai scazut nivel molecular (LUMO))[2]. In plus, largirea si pozitia acestor nivele in raport cu nivelul Fermi al contactelor, determina in mare masura proprietatile de transport.

Aspectul cel mai important privitor la fenomenele de transport prin molecule organice, este potentiala lor utilizare in dispozitive spintronice, care ar permite imbinarea functiilor de memorie si procesare in acelasi cip. Motivul principal este oferit de faptul ca interactiunile spin-orbita si hiperfina slabe din materialele organice pastreaza coerenta de spin pe distante si durate mult mai mari decat in cazul metalelor si semiconductoarelor conventionale, facand din aceste molecule candidati ideali pentru dispozitive spintronice[3].

In aceasta teza sunt *sondate* o parte din cele mai importante elemente pentru *fabricarea* dispozitivelor moleculare: proprietatile materialelor folosite pentru interconexiuni - care in mod ideal ar putea fi nanotuburile, influenta cuplajului asupra proprietatilor de switch/comutare, si influenta subtila a interactiunilor de tip van der Waals asupra structurii si proprietatilor moleculare.

In primul capitol, sunt prezentate metodele teoretice pentru aceste investigatii, mai precis, teoria functionalei de densitate (DFT) si sunt introduse functiile Green de neechilibru (NEGF). La finalul acestui capitol, sunt comparate doua implementari bazate pe aceste metode, pe un sistem test - anilina dehidrogenata interconectata la doua contacte cu suprafete cupru (110).

In capitolul doi, sunt discutate proprietatile electronice si vibrationale ale nanotuburilor de siliciu, pornind de la densitatile de stari corespunzatoare. De asemenea, este studiata si influenta substitutiilor izotopice asupra proprietatilor vibrationale.

În capitolul trei, este prezentat un studiu asupra moleculei prototip cu tranziție de spin (mai exact accentul cade pe structura electronică și pe distorsiunile geometrice - pentru un studiu pre-adsorbție), precum și adsorbția pe diferite substraturi. În cele ce urmează, sunt discutate proprietățile electronice ale moleculelor adsorbite.

Rolul funcționalelor cu corecție dispersivă asupra structurii și proprietăților vibraționale ale bi-ftalocianinei pe baza de lutetiu sunt discutate în capitolul patru.

În final sunt expuse principalele concluzii.

Capitolul 2

Nanotuburile de siliciu

2.1 Contextul experimental si teoretic

Probabil cel mai reprezentativ sistem dintre toate nanostructuri este nanotubul de carbon. Desi doar de curand redescoperit de Iijima[4], a atras (si inca atrage) atentia datorita proprietatilor fizice si chimice deosebite. Din pacate, integrarea pornind de la nivel nano spre dispozitive reale este foarte dificila. In acest capitol, prezentam o *specimen* apropiat de nanotuburile de carbon, care s-ar putea integra mult mai usor prin tehnologia deja existenta in dispozitive reale - nanotuburile pe baza de siliciu (sau pe scurt SiNT)[5].

Desi nanofirele de siliciu sunt mult mai usor de produs (iar proprietatile lor sunt cunoscute in profunzime inca din anii 60[6]), studiile privind SiNT sunt putine. S-au propus diferite modele pentru structura acestor nanotuburi (o trecere in revista poate fi consultata la nota bibliografica [7]). Recent, Bai[8] a propus structuri geometrice patrute, pentagonale si hexagonale pentru nanotuburile mono-strat (single-walled nanotubes) (Fig. 2.1). Aceste structuri pastreaza coordinare tetravalenta a siliciului, dar sub unghiuri diferite in comparatie cu cele intalnite in cazul structurii tetraedrale a siliciului. Pe baza calculelor ab initio, Bai sugereaza faptul ca aceste structuri au o diferenta de energie nula.

2.2 Detalii computationale

Pentru calculele DFT folosim pachetul SIESTA [9, 10]. Pentru descrierea structurii electronice a electronilor 3s, folosim un set de baza double- ζ polarized, in timp ce pentru electronii 3p folosim un set de baza triple- ζ polarized. Translatia energetica (**EnergyShift**) pentru generarea setului de baza a fost 150meV. S-au folosit pseudopotentiale Troullier-Martins (*Troullier-Martins norm conserving pseudopotentials*)[11] si functionala de schimb-corelatie PBE[12]. In scopul de a reprezenta cantitatile de retea legate de am folosit o retea de energie de 250 Ry . Noi relaxatgeometria preliminara asistemului (de exemplu, pozitii atomice si lungime de celule) prin metoda de gradient conjugat. Pantele finale ale

Model	d_0 [Å]	a_0 [Å]	N
5SiNT	2.43	2.44 (2.39)	19
6SiNT	2.42	2.44 (2.40)	23

Tabela 2.1: Geometric parameters of the SiNTs investigated in this work: d_0 denotes the interatomic distance for the atoms located in the same plane of the nanotube; a_0 represents the interplanar distance, while N is the number of layers used to build the supercells (see also Fig. 2.1). The values in parentheses indicate the results of Bai *et al.* [8].

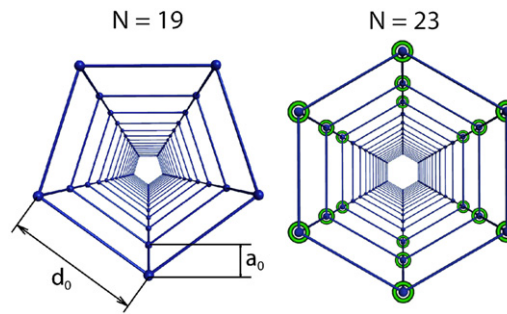


Figura 2.1: A 3D perspective representation of the geometric structures for 5SiNT and 6SiNT. We indicate the relevant geometric parameters. As an intuitive example, for 6SiNT we indicate by green circles the isotopic substitutions for three layers of the nanotube.

sistemului au fost mai puțin de $10^{-3} \text{eV}/\text{\AA}$, în timp ce componentele de stres au fost mai puțin de $5 \times 10^{-6} \text{eV}/\text{\AA}^3$. Analiza vibrațională a fost realizată prin utilizarea tehnicii frozen-phonon implementate în SIESTA.

Am construit pornind de structurile geometrice pentru pentagonal (5SiNT) și hexagonală (6SiNT) siliciu nanotuburi cu un singur perete pornind de la rezultatele de Bai *et al.* [8] și folosind abordarea periodic supercell pentru studiul nostru. Geometria supercell a fost considerată a fi tetragonală, cu dimensiune $L \times L \times L_z$, unde $\hat{z}$ direcție este definită ca direcția axială a nanotuburilor cu $L = 25 \text{\AA}$; L_z este de $46,4 \text{\AA}$ (5SiNT) și $56,2 \text{\AA}$ (6SiNT). Aceste valori sunt obținute după o relaxare deplină de pozițiile atomice și de lungimea celulei. Tehnica congelate - fonon necesită dimensiuni atent alese de super-celula utilizate în calcul. Supercell prea scurt poate duce la rezultate greșite, cu precizie, benzile vibraționale rezultate au frecvențe negative. Prin creșterea graduală a supercell în $\hat{z}$ direcția am constatat că, pentru 5SiNT, un număr de 19 straturi produce rezultate convergente fără benzi fononice negative. În cazul 6SiNT, suntem rezultate convergente pentru un număr de 23 de straturi.

Calitatea pseudopotentials utilizate în calculele noastre a fost verificată prin compararea rezultatelor obținute pentru sistemele de modele ($\text{Si}_{25}\text{H}_{10}$ și $\text{Si}_{30}\text{H}_{12}$) cu calcul

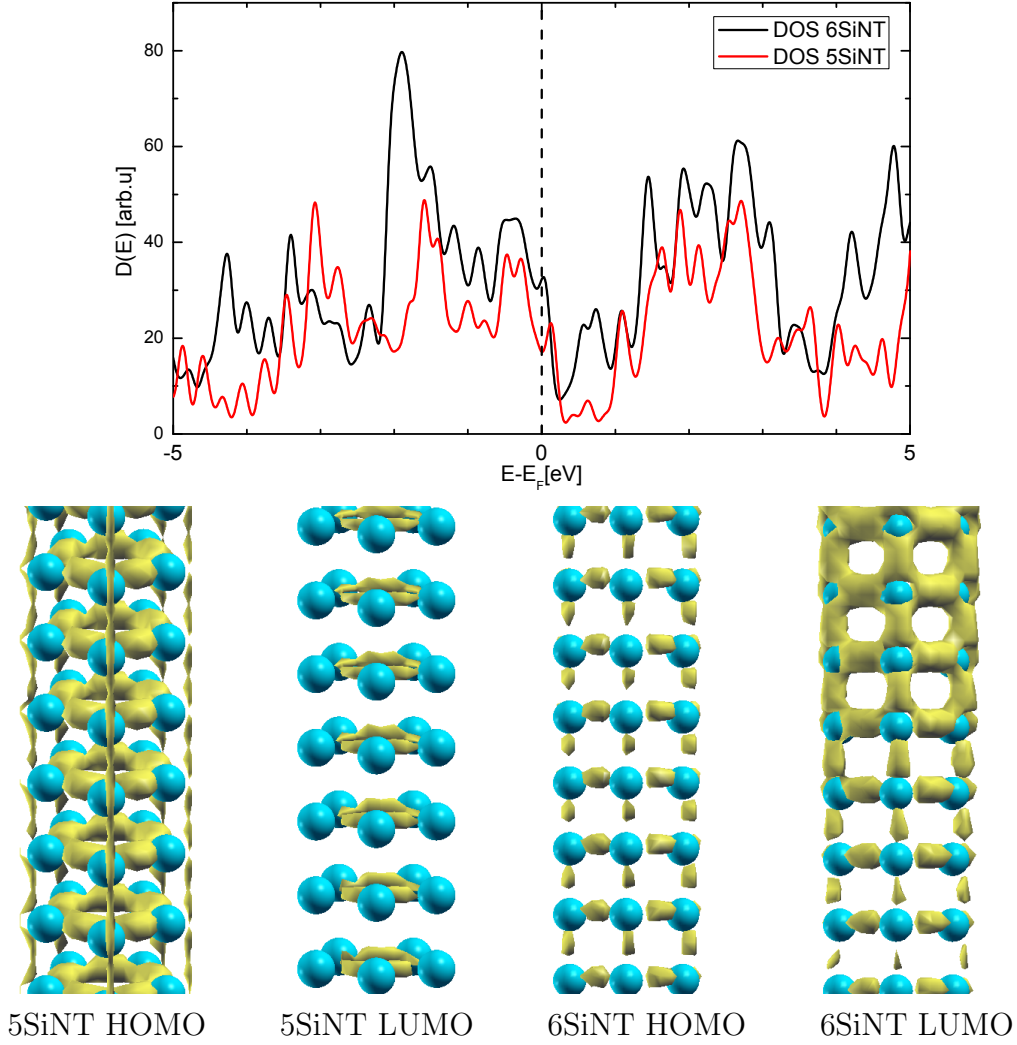


Figura 2.2: The electronic densities of states of the two types of SiNTs considered (top) and the LDOS of the frontier orbitals for the two species. Both species, show a non-zero density of states near the Fermi energy, followed by energy gaps. The widest gap occurs in the case of the 5 fold SiNT.

toate - electroni efectuate cu Gaussian [13]. Acelasi GGA functional (PBE) a fost utilizata pentru toate - electroni si pseudopotential calcule ; un 6 - 31G (d) set baza a fost folosit pentru calcule all- electroni . Geometria general si cel mai important densitatea vibrationala de state dau rezultate similar .

2.3 Proprietati electronice

Proprietatile de transport de Incarcare sunt In mare parte influentate de densitatea electronica de stari In apropierea nivelului Fermi . Pentru a obtine o imagine de ansamblu asupra proprietatilor electrice intrinseci ale SiNTs densitatea de stari pentru ambele specii si densitatea localizate de state (LDO) pentru orbitalii de frontiera sunt prezentate In aceasta sectiune .

Densitatii electronice de stari (prezentata in Fig. 2.2) nu este gol la nivelul Fermi , care sugereaza o buna conductivitate electrica ambelor specii sint . Cu toate acestea , energia Fermi deasupraunei regiuni depresiune larga are loc In cazul5SiNT , In timp ce In cazulacestei 6SiNT depresia este mai Ingust . Prezenta zonei de depresie este sustinuta de LDO .

LDO pentru cea mai mare ocupat molecular orbital (homo) a speciei 5SiNT consta In concentratie de sarcina dintre atomii dinaceeasi sectiune transversala a tubului , si poduri mici Intre atomii similare din diferite inele pentagonale . Statele LUMO sunt concentrate In inele mici , de asemenea, Intre atomii din acelasi inel pentagonal , dar fara nici o legatura Intre inelele .

In cazul6SiNT ,HOMO prezinta o distributie uniforma gratuit, Impreuna legaturile Si-Si , In timp ce In cazulLUMO aceasta distributie este localizat numai pe jumătate din lungimea tuburilor .

Ca o concluzie , puncti Intre inele pentagonale si hexagonale exista In ambele cazuri , In special In cazul homo , care sustinedensitatea diferita de zero laenergia Fermi . Dar aceste poduri sunt prezente doar In cazul LUMO a 6SiNT , ceea ce explica de energie mic necesar pentru a permite de conducere , sau cu alte cuvinte , diferenta de energie mic .

De asemenea, o localizare puternica poate fi vazuta doar In cazul5SiNT , camai energia este distribuita pe inele pentagonale , si nu Intre ele . In cazul 6SiNT , taxele nu localizare puternic este vazut .

2.4 Densitatea de stari vibrationala

Structura banda fononilor se dovedeste a fi un instrument foarte eficient pentru studiul de stabilitate a structurilor periodice . Daca toate modurile de vibratie ale unui cristal sunt asociate cu o valoare proprie a matricei pozitiv dinamice , toate deplasările colective ale atomilor , sau schimbarea de celule elementare , creste energia de cristal este stabil fata de toate posibilele schimbari colective infimezimale de structura sa . O bariera de energie separa aceasta faza de la alte faze posibile energetic favorizate . Structura completa banda fonon ofera o caracterizare unica si completa a(meta) stabilitatea unei faze .

Curbele de dispersie fonon obtinute pentru 5SiNT si 6SiNT sunt date In panourile potrivite din fig . 2.3, in timp ce VbDOS corespunzatoare sunt prezentate In panouri ramase. Am act de faptul ca nu exista frecvente negative sunt prezente In structura de banda fononica . Aceasta este o indicatie clara pentru stabilitatea ambelor structuri . Principalele caracteristici ale VbDOS de 5 - si 6SiNTs sunt In acord calitativ cu VbDOS pentru nanofire de Si raportate de Peelaers *et al.* [14]. In special , doua maxime locale din VbDOS se gasesc la 90 cm^{-1} (moduri acustice) si 344 cm^{-1} (moduri optice) pentru 5SiNT , si la 83 cm^{-1} si 312 cm^{-1} pentru 6SiNT , respectiv .

Apoi, vom proiecta vectorii proprii de vibratie pe z axa (adica paralel cu nanotuburi

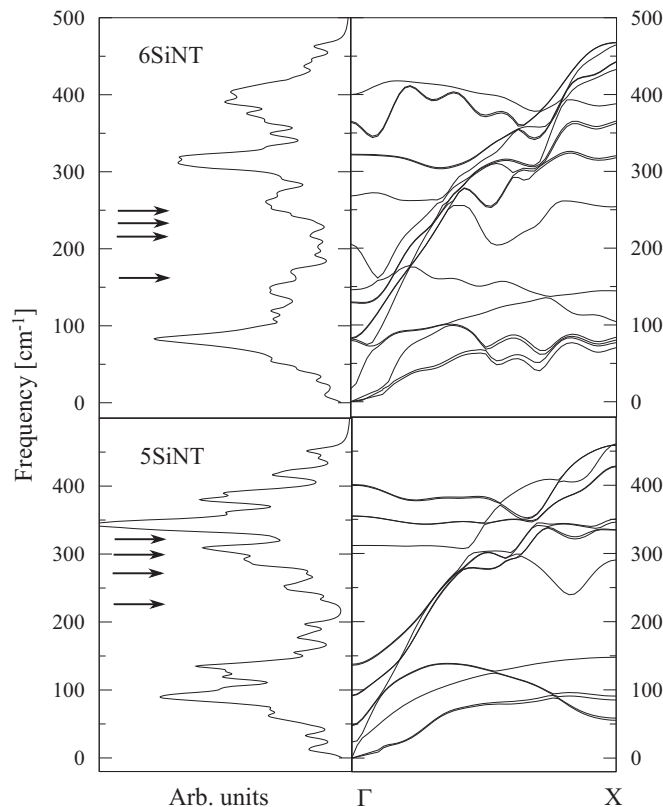


Figura 2.3: Phononic band structure and the vibrational density of states for the 5SiNT and 6SiNT. Breathing modes are indicated by arrows.

) . De VbDOS de rezultate *zproiectat* – vectorii proprii este apoi construit . Rezultatele analizei noastre sunt prezentate In Fig . 2.4. Observam ca moduri transversale sunt dominante In regiunea $0-70 \text{ cm}^{-1}$, In timp ce cele longitudinale sunt dominante la frecvente mari (de exemplu, peste 425 cm^{-1}) . Doua maxime locale din VbDOS mentionate mai sus sunt dominate de moduri transversale . In cazul 5SiNT notam prezenta unui decalaj In VbDOS transversale , Intre 190 si 210 cm^{-1} , nici un astfel de decalaj este prezent pentru 6SiNT .

2.5 Substitutia izotopica

In final , am investigat efectul de substitutie izotopica asupra VbDOS ale SiNTs studiate . Consideram ca straturile lui SiNT sunt formate fie de ^{28}Si atomide (de exemplu, izotopul cel mai abundent de siliciu [15]) , fie prin ^{30}Si atomide (a se vedea , de asemenea, Fig . 2.1 pentru o reprezentare intuitiva) . Am ales ^{30}Si izotopul Si pentru ca are cea mai mare masa Intre izotopii stabili de siliciu si aproximativ 3% abundenta naturala [15]. In cazul de ^{29}Si doping ne tendinte similare , dar mai putin pronuntate .

In prezenta substitutiei izotopice , ambele sisteme prezinta o epuizare a vĂrfulurilor VbDOS In regiunea $300-400 \text{ cm}^{-1}$. Marimea acestor modificari depinde de numarul

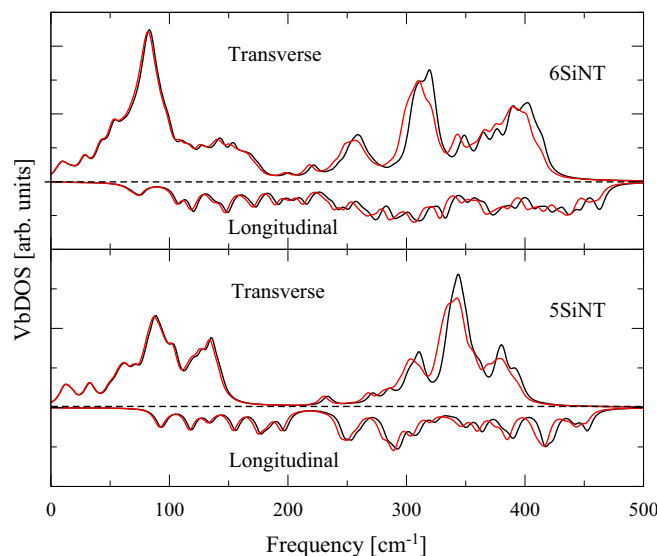


Figura 2.4: Comparison between the total, transverse and longitudinal VbDOS for 5SiNT (bottom) and 6SiNT (top). The effect of the isotopic substitution upon the total and longitudinal VbDOS is also presented: black curves - results for nanotubes including only ^{28}Si ; red curves - results for nanotubes isotopically doped with ^{30}Si (see text for details).

de straturi substituit izotopic . Mai exact, o schimbare cu mai puțin de 38 % și 47 % din numărul total de atomi de 5SiNT și 6SiNT , respectiv , fără modificări importante sunt vizibile; dacă totuși , ratia de substituție este mai mult decât valorile de mai sus , o reducere cu loc de 20 % din amplitudinea mai mare munte (vezi Fig . 2.4) . Aceste rezultate sunt în concordanță cu previziunile din hamiltonianul vibrațional a unui model de grilaj diatomic .

2.6 Concluzii

Am studiat spectrul fononilor pentru două tipuri de nanotuburi de siliciu singur perete , prin efectuarea de calcule ab initio (DFT) . Rezultatele noastre arată ca cele două structuri sunt stabile (de exemplu, nu frecvențe imaginare sunt prezente în spectrele fononilor) . Ne arată ca densitatea vibrațională de stări de 5 - și 6SiNT afișează caracteristici similare cu cele ale mai complexe nanofire de siliciu [14]. Am investigat , de asemenea, efectul de substituție izotopice controlate de densitatea de stări vibraționale . Am constatat că , pentru ambele tipuri de nanotuburi , o epuizare relativ importantă a VbDOS are loc de frecvențe cuprinse între 300 și 400 cm^{-1} . Am arătat că modelul simplu de Hamiltonian vibrațional pentru diatomic zăbrele 1D poate fi folosit pentru a explica acest comportament . Prin urmare , concluzia noastră este că modificările de VbDOS sunt cele mai importante atunci când numărul de straturi substituite izotopic este aproape de numărul

de 28 straturi de Si .

Capitolul 3

Molecule cu tranzitie de spin - spin crossover molecules

3.1 Studiu de pre-absortie - molecula izolata si distorsia ei

Comportamentul compusilor de spin de crossover este printre cele mai izbitoare si fascinante demonstrat de specii moleculare relativ simple [16]. compusi coordonare a ioni metalici de tranzitie poate , In anumite conditii , prezinta un fenomen de comutare , In cazul In care ionul de metal centrala schimba spinul de stat , la o schimbare a temperaturii , aplicarea de presiune , iradiere cu lumina , sau Intr-un câmp magnetic . Acest fenomen este cunoscut sub numele de tranzitie de spin (ST) sau crossover de centrifugare (SCO) . Modificarea starii de spin este Insoțita de o schimbare a structurii electronice aionului central simolecula complexa In ansamblu , care modifica semnificativ proprietatile fizice si chimice ale substantei .

Complexe octaedrice ale d^{4-7} ioni poate fi fie ridicat de spin (SA) sau spin mic (LS) , In functie deintensitatea câmpului ligandului Δ (câmp electrostatic care actioneaza laionul metalic central) este mai slab sau mai puternic , respectiv , decît de spin de asociere energie [17]. In domenii slabe (vezi Fig . 3.1) starea fundamentala este HS In cazul In care multiplicitatea de spin este un maxim , la d electronii fiind distribuite peste T_{2G} si e_g seturi Intrucât câmpurile puternice stabilizeza statul LS cu multiplicitate minim , T_{2g} setul de a fi ocupat complet Inainte de electronii sunt adaugate la e_g set [16]

Experimente recente [18, 19] au aratat ca cuplarea puternic la un substrat metalic inhiba capacitatea de comutare intre cele doua state magnetice, in timp ce cuplare slab mentine molecula bistabil, desi temperatura nu poate fi nici mai mult folosit pentru a induce tranzitia de spin . Aici vom lua In considerare unul dintre prototipului SCO , Fe (1,10 - fenantrolin) $_2$ (NCS) $_2$ [sau cis - bis (tiocianato) bis (1,10 - fenantrolin) - de fier (II)] de acum pe Fe - fen (vezi Fig . 3.2) , si de a explora relatia dintre geometria

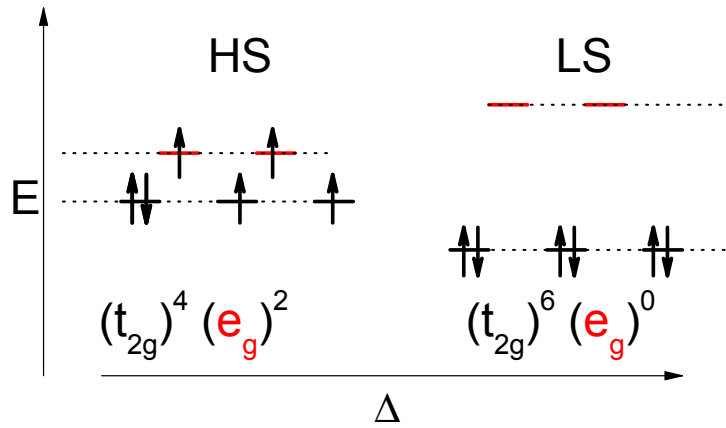


Figura 3.1: Electronic configuration for a d^6 iron(II) ion, in the HS state and in the LS state.

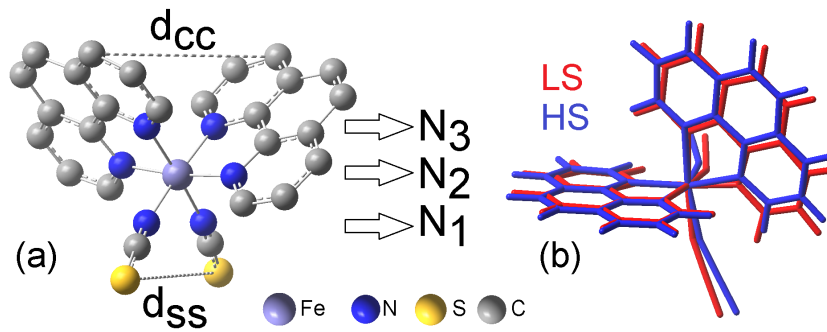


Figura 3.2: The optimized geometry of Fe-phen in LS state (a) and the structural difference between HS and LS (b). (For clarity, in panel (a) the H atoms are not drawn). The S-S distance, d_{SS} , and the C-C distance, d_{CC} are also indicated. Note that in the HS state there is an elongation and a distortion of the first coordination shell. In the molecule we have three inequivalent pairs of N atoms, namely the ones residing on the SCN arms (N_1), those forming the horizontal Fe-N bond (N_2) and those heading upwards (N_3).

moleculei si eventualele distorsiuni care rezulta din interactiunea cu un substrat. Pentru a imita interactiunea cu o suprafata am studiat proprietatile electronice si structurale ale unei astfel de molecule variind distanta dintre cei doi atomi de S, d_{SS} , care sunt utilizate pentru a se lega la substrat. Adsorbția pe baza de sulf este sugerat de datele experimentale. [18]

Geometria celor doua state de spin de Fe - fen -au relaxat, folosind atât SIESTA [10] si GAUSSIAN 09 cod [13]. SIESTA cod implementeaza - conservare norme pseudopotentials Troullier - Martins. Pentru SIESTA calculele un dublu- ζ polarizat set de baza si PBE schimb - corelare functionale [12] au fost angajate, cu molecula plasat Intr-o cutie cub de 70 Å In parte. Calculele efectuate cu GAUSSIAN 09 utilizata TZVP [21] seturi de baza cu B3LYP [?] schimb - corelare functionala. Toate calculele au fost efectuate fara a impune nici o simetrie.

Configuratii distorsionate , care simuleaza interactiunea cu un substrat , au fost obtinute prin cresterea unghiului S - Fe - S , modificarea asemenea unghiul dintre brate Intregi tiocianat (SCN) arme . Acest lucru produce un alt d_{SS} . Apoi moleculele au fost lasate sa se relaxeze In afara de atomii de S , care au fost mentinute fixate In pozitiiile lor initiale . Relaxare a fost facut cu gradient conjugat p na c nd fortele au fost mai mici dec t 0,05 eV/ .

Geometria moleculei nedenaturate In faza de gaz sunt In buna concordanta cu cele experimentale [22] si alte rezultate teoretice din literatura de specialitate [23, 24].

Rezultatele noastre arata ca hibridul B3LYP functional tinde sa se stabilizeze configuratia SA ca starea fundamentala , In timp ce functionale locale si semi- locale , ca PBE , favorizeaza cel LS (aceasta tendinta a fost observata si In alte lucrari teoretice , cum ar fi Ref [25], [23] si [26]). Acest din urma rezultat este In acord cu dovezi experimentale . Aceasta cu toate acestea , nu ar trebui sa fie luata ca o dovada a bunatatii lui functionale locale si semi- locale, pentru aceasta problema , deoarece pentru o adevarata estimare a stabilitatii relative a celor doua faze magnetice ar trebui sa fie luate interactiune intermoleculara In considerare [26].

Structura electronica a moleculei distorsionate, mai precis denstatea de stari partiala (PDOS) si densitatea totala de stari (TDOS), calculat cu functionala PBE inclusa in programul SIESTA, sunt prezentate In fig. 3.3[27]. In general, tranzitia SCO este responsabila pentru o redistribuire de ocupare a Fe 3 d carcasa (Fe^{2+} cu d^6 de configurare). In cazul LS niveluri t_{2g} sunt toate ocupate de doua ori, in timp ce e_g ram ne neocupat (Fig. 3.3 (b2)), ceea ce duce la un spin $S = 0$. Prin contrast, in configuratia HS (Fig. 3.3 (b1)) doi electroni sunt eliminati din t_{2g} niveluri si plasate , cu rotire opusa In e_g . Astfel, unul ramane cu un e_g coaja de spin - polarizat complet si cu patru electroni din t_{2g} pentru un spin total de $S = 2$. Acest lucru este perfect In concordanta atat cu dovezi experimentale si multe lucrari teoretice publicate [28, ?]

Rezultatele noastre In ceea ce priveste reorganizarea geometrica a moleculei ca urmare a *DadenaturareSSpebazade* , spectacolul (1) variatii neglijabile In deschiderea lobilor fenantrolina (PLS), care nu accepta o denaturare foarfece - cum ar fi (de exemplu, crestere / scadere a (SCN) deschiderea thiocianato a induce o crestere / scadere a deschiderii prospecte , si vice- versa) pentru molecula In faza gazoasa si (2) cea mai buna descriere a geometriei este obtinut pe baza pls dinamica si nu se bazeaza pe Contributiile Fe la deschidere prospecte .

Variatiile geometrie si energetice ale Fe -phen cu privire la D_{SS} parametru , Impreuna cu numarul mic de atomi implicate In denaturarea sulf - sulf , ne permit de a propune mecanismul de absorbtie pe baza de sulf , ca mecanism principal de absorbtie pentru molecula Fe - fen pe substraturi metalice . Pe de alta parte , absorbtia PL bazat ar implica modificari structurale (mai mari abateri de la geometria plana a inelelor multi- benzen), Insoțite cu variatii mai mari de energie .

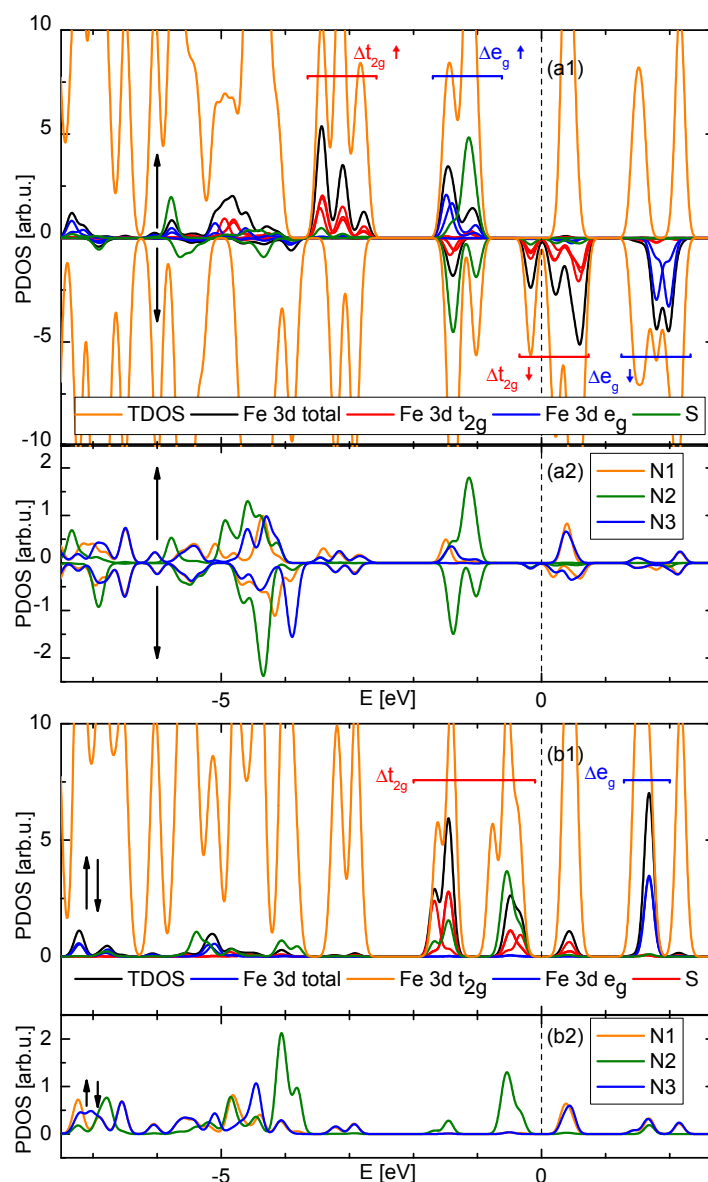


Figura 3.3: PDOS and TDOS for the HS (upper panel) and LS (lower panel) states of Fe-phen, computed using the PBE functional. For each panel the lower graph is a zoom over the N PDOS. The dotted line is the energy at the neutrality point, taken at 0 eV.

3.2 Adsorptia pe suprafata Cu(100)

Pe baza rezultatelor din capitolul precedent am studiat adsorbția moleculei Fe - fen pe Cu (100) de suprafață; numai geometrii cu atomul de S în poziții de Cu tubulare au fost luate în considerare. PLS adsorbție pe suprafață, s-a constatat a nu fi favorizat energetic la nivelul PBE de teorie. Geometriile finale și relația acestora cu simetria (100) Cu suprafața sunt prezentate în Fig. 3.4.

Din punct de vedere energetic o poziție de varf se dovedește a fi cel mai stabil. Densitatea de stări pentru molecula adsorbită în această configurație este prezentată în Fig. 3.5. Cum era de așteptat, în cazul adsorbției, cele mai importante schimbări în

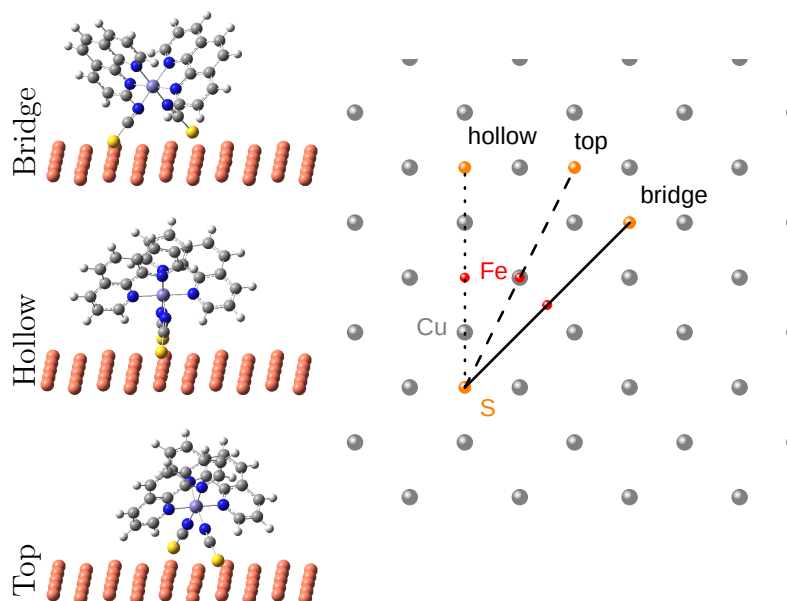


Figura 3.4: The schematic representation of the adsorption geometries studied for the Cu (100) substrate. Due to the symmetry of the metallic substrate and due to the preference of the S to adsorb on hollow position, the number of possible configurations is reduced to three representative configurations.

DOP sunt extinderea a varfurilor .

Cele calculate imaginile STM , sunt In buna concordanta cu rezultatele experimentale [18], care arata deschideri largi ale PLS , In cazul de stat HS In raport cu starea LS .

3.3 Adsorptia pe suprafata CUN/Cu(100)

Avand In vedere o adsorbtie S -based si bazata pe simetria (100) suprafata CUN / Cu (vezi Fig . 3.7) , un numar de 26 de configuratii posibile sunt studiate de stat LS . Configuratiile cele mai stabile sunt prezentate in Fig. 3.8.

DOP atat LS de stat (Config.no.26 si Config.no.1) sunt prezentate in Fig. 3.9. Compararea DOP pentru aceste doua specii , se poate remarca faptul ca decalajul dintre principalele doua zone de la Δt_{2g} este mai mic In cazul Config.no.1 . De asemenea , decalajul dintre energia mai mare sunt de la Δt_{2g} si urmatoarea domeniul neocupat este constanta In pentru cele doua specii . In cazul Config.no.1 Inaltimea varfurilor de orbitalilor Fe sunt usor mai mici In comparatie cu cele ale Config.no.26 , singura exceptie fiind sub- domeniul energetic mai mare din Δt_{2g} domeniu. In cazul Config.no.26 , avem , de asemenea, o contaminare mai pronuntata de la e_g in domeniului Δt_{2g} , In comparatie cu Config.no.1 . in Δe_g , In cazul Config.no.1 exista contaminare mai mica det_{2g} orbitali , In comparatie cucazul Config.no.26 . Aceste contaminari se datoreaza cuplajului cu substratul .

Excluzand 3d amestecarea datorita cuplarii la substrat ,Fe DOP este cel mai apropiat

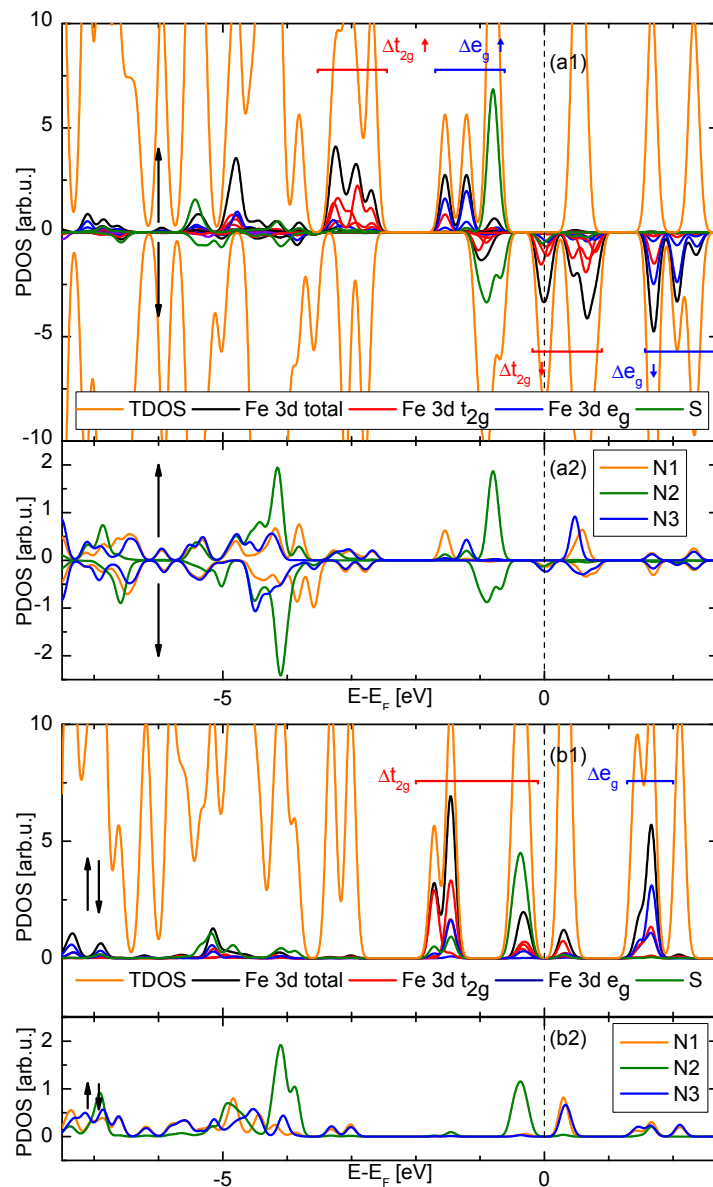


Figura 3.5: PDOS and TDOS for the HS (upper panel) and LS (lower panel) states of Fe-phen adsorbed on the Cu (100) surface in top position. For each panel the lower graph is a zoom over the N PDOS.

de DOP moleculare , In cazul Config.no.26 . Singura diferenta notabila este largirea mica aconstatat , In cazul sistemului adsorbit .

Cele experimentale Imaginile STM arata doi lobi fie conectate printr- un element central (In cazul SA) AR cu foarte redusa sau nu caracteristici (In cazul LS) . Imaginile noastre simulate STM (a se vedea fig . 3.10) , sunt similare cu caracteristicile mentionate mai sus , cea mai mare similitudinea provenind din HOMO si orbitalii lumos . Unele imagini din datele experimentale (de la [18]) arata, de asemenea neconcordanțe mici perpedicular pe axa care leaga cei doi lobi . Acest lucru este mai proeminent In cazul HS . Aceleasi tipuri de nealinieri sunt prezente , de asemenea, In imaginile noastre calculate STM .

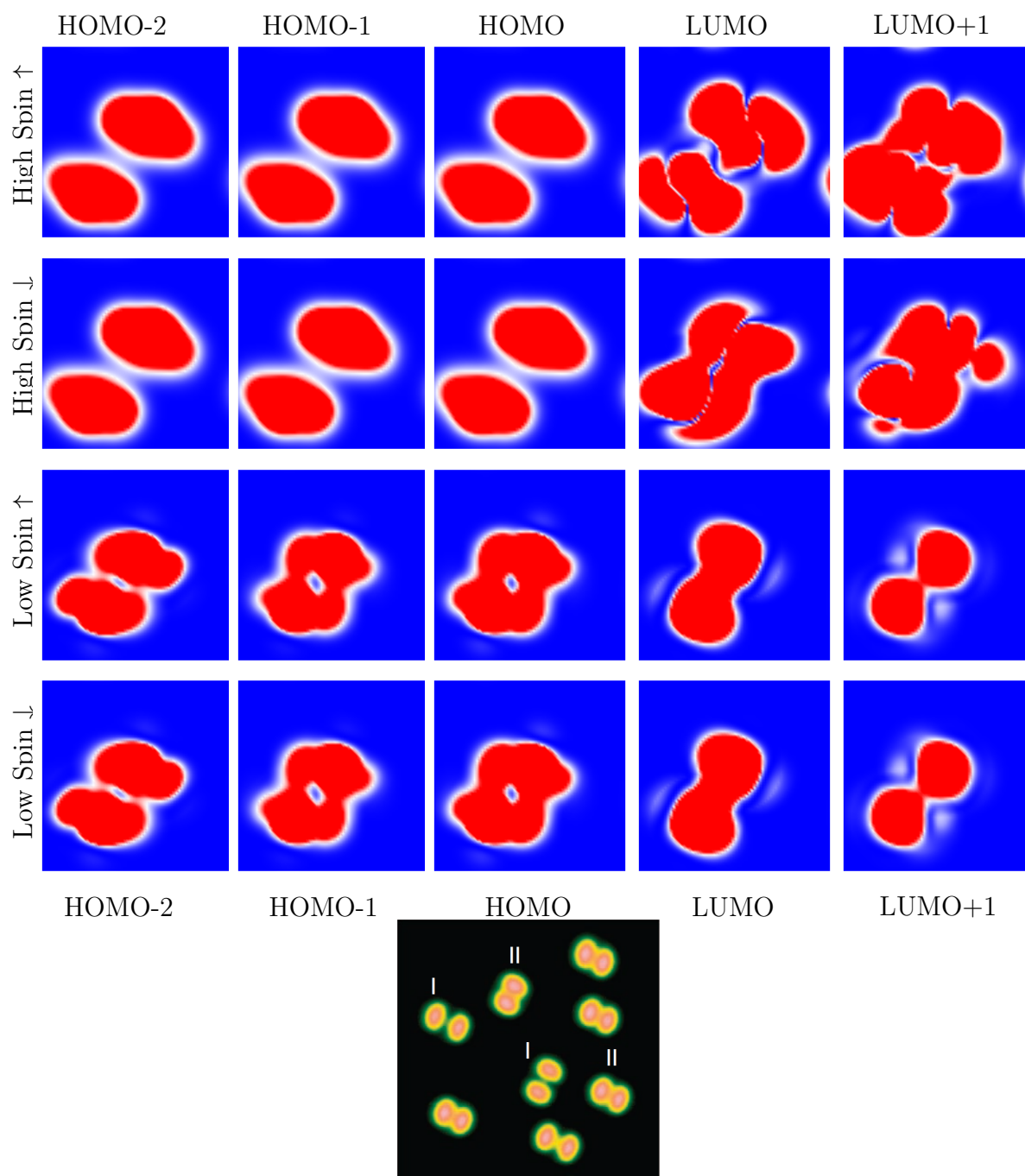


Figura 3.6: Simulated STM images for the adsorbed Fe-phen molecules on top configuration. The bottom image is an experimental STM image[18] of the isolated Fe-phen molecules on the Cu(100) surface with two conformations denoted as I (HS) and II (LS).

3.4 Concluzii

Din punct de vedere al structurii electronice, atomii N_2 au o influenta puternica asupra atat stabilitatea si tranzitia Intre stari de spin , deoarece acestea genereaza un camp simetric la ionul Fe . Campurile generate de N_1 si N_3 atomide lipseste aceasta simetrie , astfel contributiile lor la DOP se afla fie la energii foarte mici , fie pentru statele moleculare neocupate .

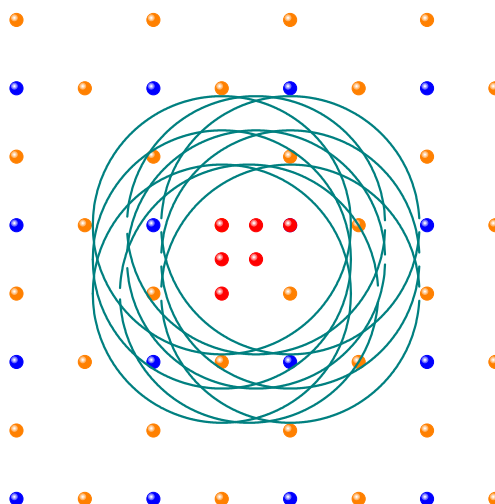


Figura 3.7: The schematic representation of the adsorption geometries studied for the CuN (100) substrate (left). Only systems consisting of S atoms adsorbed on hollow position, or with various N and Cu neighbours were considered (i.e. systems for which the S atoms are on the green circles and are at the same distance from the substrate). In total, a number of 26 possible configurations have been studied. The position of the Fe atoms is represented by the red dots.

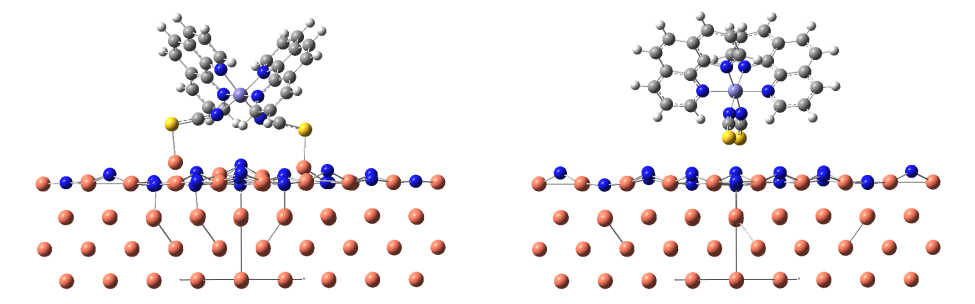


Figura 3.8: The geometries for the configurations 1 (left) and 26 (right).

Structura de Fe - fen este dovedit a avea o mare flexibilitate , In sensul cavaratiia unghiului de deschidere a bratelor SCN , (1) creste usorenergiasistemului distorsionat , pentru o gama larga de d_{ss} , (2), nu influenteaza dinamica pls .

Adsorbția pe Cu (100) de suprafață a fost studiată utilizând cadrul standardului DFT , si ofera următoarele perspective : (1) adsorbția moleculelor Fe - phen este mai energetic favorizat prin atomi de S , In loc sa prospecte , (2) adsorbția moleculei Fe - fen nu este dependentă de spin , In sensul ca nu exista nici configuratii favorabile doar o anumita stare de spin , (3) adsorbția are loc In principal cu atomul de Fe In partea de sus a unei cu desubstrat , (4) diferența de energie dintre configuratiile posibile cand se demonstreaza nu permit trecerea de la o configuratie la alta , chiar la temperatura camerei .

Perspective In structura CuN / Cu (100) substrat au fost efectuate , care arata ca

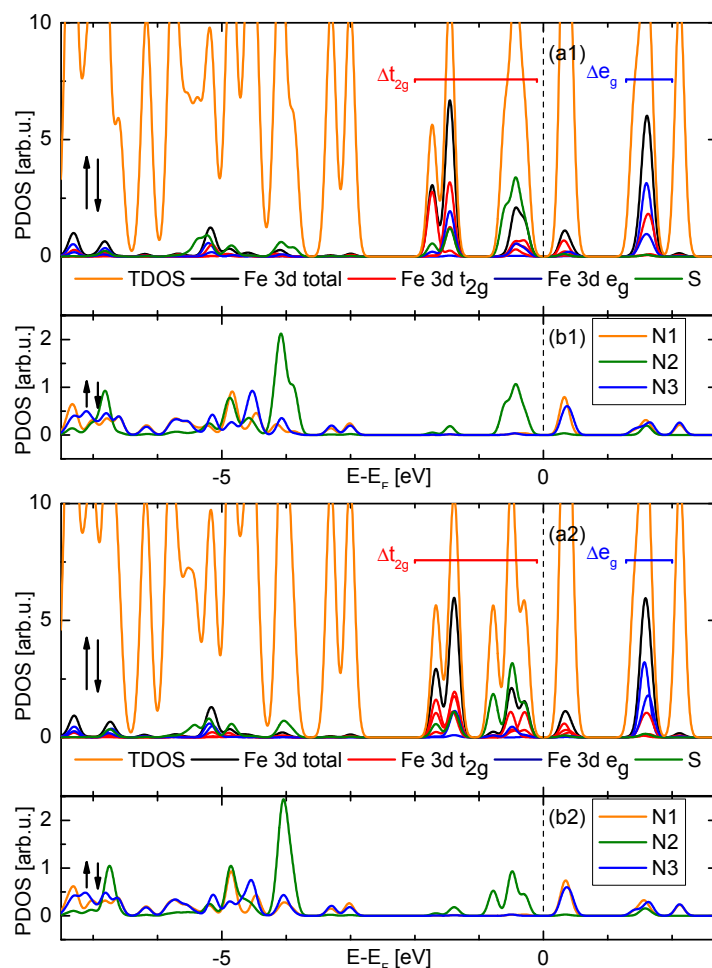


Figura 3.9: PDOS and TDOS for the LS Config.no.26 (upper panel) and Config.no.1 (lower panel) states of Fe-phen adsorbed on the CuN/Cu(100) surface in top position. For each panel the lower graph is a zoom over the N PDOS.

atomii de N au o Inaltime mai mare decat slightly atomii de Cu . Nu se observa flambaj sau oscilatorie N Inaltimi .

Adsorbția pe (100) suprafața CUN / Cu a fost studiată prin scanare atât pe verticală cât și în spațiu de configurație . Concluzia principală este că mecanismul de adsorbție S -based se bazează pe apropierea de atomi de S la atomi de Cu . Ca și în cazul adsorbției pe (100) suprafața de Cu , adsorbția nu este spin- dependentă . Noi am studiat configurații mai energic favorizate (din rezultatele furnizate de scanările de energie) și am constatat că Config.no.1 este una dintre cele mai stabile dintre ele . Proprietățile adsorbției arată că coordonarea a atomului de Fe este foarte asemănătoare cu cea a moleculei izolate (în faza gazoasă) . Proprietățile de adsorbție (de exemplu, imaginile STM) confirmă faptul că geometriile studiate sunt foarte apropiate de cele experimentale .

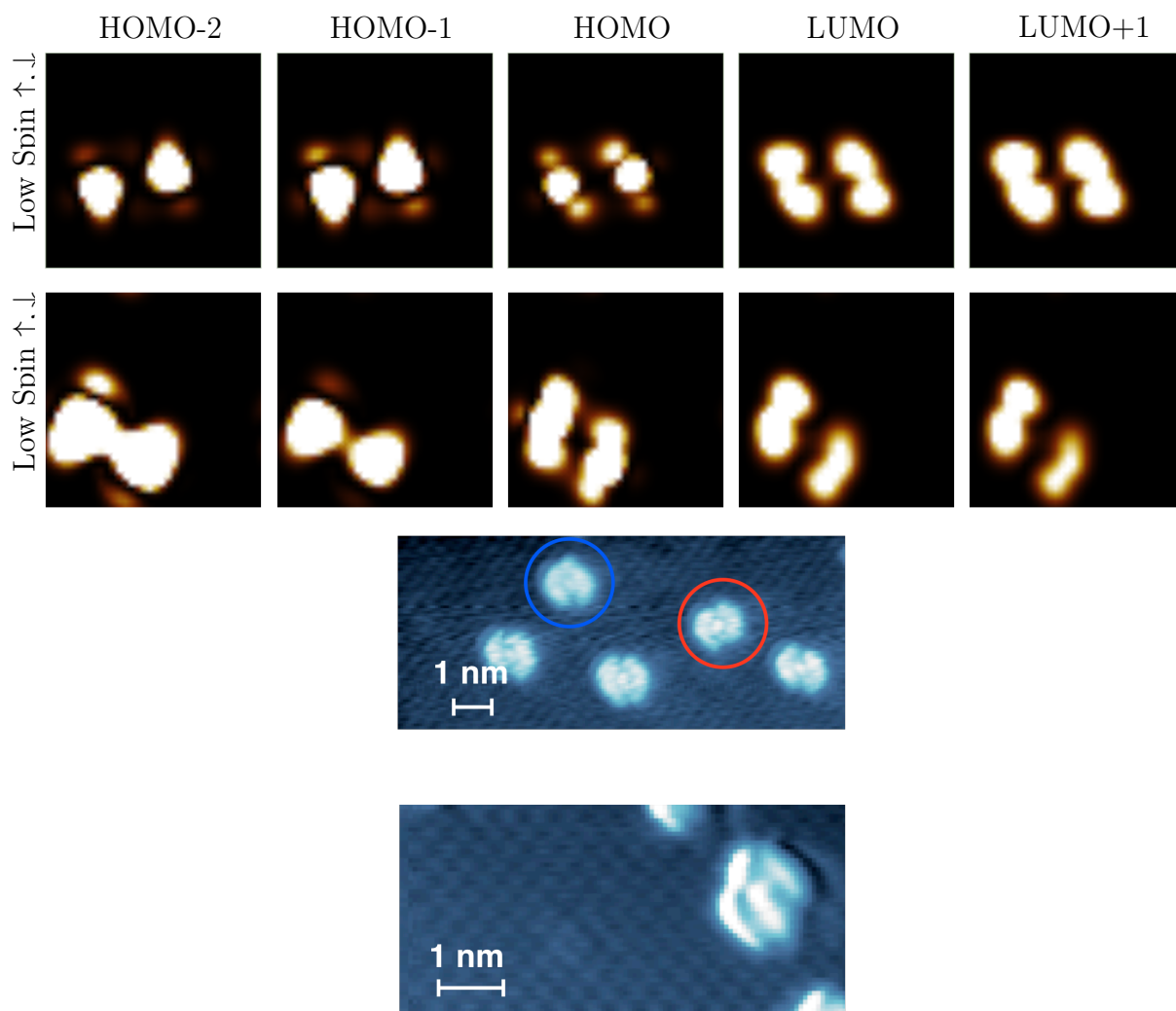


Figura 3.10: The STM images computed for the Config.no.26 (top row) and for the Config.no.1 (middle row). The bottom two images show the experimental STM image of Fe-phen single molecules adsorbed on the CuN/Cu(100) surface. The molecule encircled by red (blue) is in the HS (LS) state.

Capitolul 4

Studiul DFT si DFT-D al complexului lutetiu bisphthalocianina

4.1 Introducere

Clasa de ftalocianine (PC) Inca prezinta astazi interes stiintific foarte ridicat , datorita proprietatilor lor fizice si chimice neobisnuite si la aplicatiile lor promitatoare In domeniul stiintei si tehnologiei [30]. Cele mai importante proprietati ca acesti compusi poseda sunt asemanarile structurale cu clorofila si cu porfirine , ceea ce le face foarte adecvate pentru aplicatii in nanoelectronica , conversia artificiala a energiei solare In energie electrica [31] si pentru aplicatii spintronica .

Un loc aparte Intre Buc metalice substituata este detinut de lutetiu (III) bisphthalocyanine (LuPc₂), prezentat in Fig. 4.1. Este sinteza a fost semnalata pentru prima data In mijlocul anilor 1960 de catre Moskalev *et al.* [32] , dar numai dupa mai mult de 20 de ani, sa dovedit a fi una dintre primele semiconductori moleculare intrinseci descoperite [33] . Complexul molecular este , de asemenea, un candidat potrivit pentru aplicatii In domeniul nanoelectronicii [30, 34] .

Calculule teoretice au fost efectuate folosind GAUSSIAN 09 pachet de programe [13]. Functional folosit In scopul de a determina structura moleculara si electronice de LuPc₂ , precum si modurile normale de vibratie , a fost B3LYP hibrid In combinatie cu 6 - 31G (d) setul de baza pentru C , H , O si atomi de azot . CEP - 121g , iar SDD potentialele efective de baza (PCU) au fost utilizate pentru a descrie efectul de electroni de baza pentru atomii lutetiu . Au fost efectuate doua tipuri de calculule , primul se bazeaza pe standardul densitatii teorie functionala (DFT) metode , In timp ce cea de a doua metoda se bazeaza pe DFT cu corectiile de dispersie folosind atom de carbon centrat potential miez efectiva (DFT - DCPs) [35]. Calcululele DFT - DCP au fost efectuate cu ajutorul

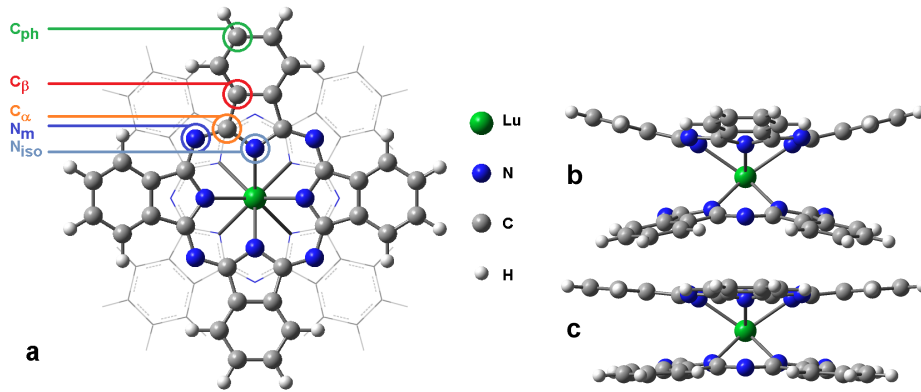


Figura 4.1: Optimized geometry of $[\text{Lu}(\text{Pc})_2]$ (D_{4d} symmetry; view along the C_4 axis (a) and side view of the B3LYP and B97-1 structures (b and c, respectively)).

	LuPc ₂ B971	LuPc ₂ B3LYP	LuPc ₂ B971	LuPc ₂ B3LYP	$[\text{LuPc}_2]^-$ B971	$[\text{LuPc}_2]^-$ B3LYP	$[\text{LuPc}_2]^-$ B971	$[\text{LuPc}_2]^-$ B3LYP
	SDD	SDD	CEP	CEP	SDD	SDD	CEP	CEP
Lu - N _{iso}	2.396	2.413	2.414	2.432	2.410	2.431	2.427	2.451
Pc - Pc	2.706	2.730	2.746	2.778	2.736	2.771	2.775	2.826
N _{iso} -Lu-N _{iso}	111.3	71.3	110.7	71.0	110.9	71.0	110.3	71.6
γ	6.0	14.2	5.75	14.3	7.1	15.2	6.9	15.2
δ	174.0	165.8	174.25	165.7	172.9	164.8	173.1	164.8

Tabela 4.1: Optimized and experimental bond lengths and valence angles of the neutral and anionic forms of LuPc_2 , obtained at the B3LYP/6-31G(d) and B97D-DCP/6-31G(d) levels of theory, with SDD and CEP-121G ECPs for the Lu atom.

B97 - 1 [36] functională , care se bazează pe bine-cunoscută functională B97-D [37].

4.2 Geometria optimizată

În ceea ce privește geometria optimizată a LuPc_2 , trebuie remarcat faptul că lungimile legăturilor calculate utilizând cele două PCU sunt diferite semnificative care apar comparabile , numai în cazul distanțelor interplanare (distanța dintre centrele de inversiune ale inelelor ftalocianina , Pc - Pc) . De asemenea , diferite importante între anioni și complex neutru sunt în mare parte observate în ceea ce privește aceeași distanța interplanară , valoarea pentru anionul fiind în medie 0,0445 Å mai mare decât aceeași distanță de complex neutru . În comparație cu valorile experimentale , legătura calculată lungimi atât pentru $[\text{LuPc}_2]^-$ și LuPc_2 sunt cu 0.01 - 0.02 Å mai mare . Distanțele interplanare sunt reproduse cu o mai mare precizie de pseudopotential SDD , dar supraestimarea este încă importantă .

În ceea ce privește diferențele dintre metodele non dispersie și corectate DFT , trebuie remarcat faptul că metoda DFT - DCP da naștere, în general lungimi mai mari de obligațiuni . Cele două excepții sunt Lu-N_{iso} de obligațiuni și lungimea interplanară care sunt

mai aproape de valorile experimentale , supraestimarea fiind mai importanta In cazul In care forma anionica .

Structura optimizata contine doua avioane PC-uri care sunt Indoite spre exterior In aceeasi masura . Acest rezultat teoretic este in acord cu experimentele de difractie cu raze X [38] si sustine ideea ca electronul nepereche al complexului neutru este delocalizat peste Intregul complex molecular .

Un alt aspect important este legat de Doming de LuPc₂ molecula , exprimata In termeni de N_{iso}-Lu-N_{iso} unghi . Metoda C - vase da nastere la doua inele de PC-uri mai putin Indoite spre exterior decat calculele normale SDD si CEP - 121g . Pentru compararea cu alte rezultate teoretice ,unghi δ a fost calculat ca unghiul dintre N_{iso} atomi de avion si fiecare din plane C₈N unitati pyrrolic . Rezultatele bazate pe B97 - 1 functionale sunt la 2° interval , comparativ cu cei de la Ref . [39]. B3LYP ofera valori sistematic mai mici, care indica o doming mai mare .

Indoirea inelelor izoindol , cuantificata prin γ , da In cazul B3LYP functionale valori foarte apropiate de cele raportate de Bidermane *et al.*[40]. Cele B97 - 1 rezultatele atat pentru specia neutru si anionic foarte apropiate de cele experimentale care sugereaza Indoiri modeste ale inelelor izoindol [38]. De asemenea , Bidermane *et al.* A sugerat o intermoleculare (van der Waals) contributia la planeitatea (ne - doming) din PC-uri . Buc plate sunt obtinute doar numai daca corectare dispersie prin CPots se adauga la B97 - 1 rezultate .

Luand In considerare lungimea interplanara , se poate concluziona ca , din punctul de vedere al Doming , geometria moleculara a prezis prin metoda C - pot-ul este mai aproape de realitate .

4.3 Analiza vibrationala a LuPc₂

In acest studiu [41] am testat utilitatea de dispersie corectate potentiale pentru estimarea datelor de vibratie pentru LnPc₂ dublu Impodobita , In special pentru complex LuPc₂ . Un astfel de studiu este util nu numai pentru atribuirea clara si fiabila a modurilor normale alemoleculei unice , dar si pentru a identifica benzile IR sau Raman care pot fi utilizate pentru explicarea orientarea moleculelor pe substraturi sau de auto- ansamblu de molecule care se formeaza pelicule subtiri .

Pentru a corela datele vibrationale experimentale pentru LuPc₂ cu rezultatele teoretice le-am folosit datele IR raportate de Lu *et al.* [30] si date Raman obtinute pe LuPc₂ filme subtiri date de Zahn si colaboratorii [42].

Inainte de a trece la atribuirea spectrelor vibrationale de LuPc₂ am testat metodologia B971 - DCP pe TmPc₂ compus pentru care datele IR si Raman de Incredere au fost raportate de catre Moreira si Aroca [43]. Geometria complexului , cu o C_{2v} simetrie a fost optimizat cu ajutorul B971-DCP/6-31G (d) cu PCU SDD pentru Tm atom . Am

constatat ca metodologia B971-DCP/6-31G (d) - SDD este fezabil pentru calculul IR si Raman de la LuPc_2 . Astfel, am folosit aceeasi abordare pentru calculul LuPc_2 compus. In caz de LuPc_2 compus am folosit, de asemenea, B3LYP/6-31G (d) - SDD nivel de teorie pentru calculul spectrelor vibrationale. Este important sa retineti cogeometria optimizata la acest nivel de teorie arata o doming mult mai pronuntata decat In cazul metodei B971-DCP/6-31G (d) - SDD (vezi Fig. 4.1).

Tabelul 4.2 si 4.3 rezuma cel mai important IR vibratie si benzile Raman ale LuPc_2 complex, Impreuna cu numerele de unda calculate si modurile sarcinile normale sugerate de rezultatele DFT. Dupa cum usor se poate observa In acest tabel, B971-DCP/6-31G prezis (d) - SDD valori teoretice sunt In concordanta constant bune cu valorile experimentale. Media abaterilor dintre RR 676.4 datelor experimentale nm si valorile teoretice este de $3,3 \text{ cm}^{-1}$, In timp ce deviatia standard a reziduurilor este de 9.0 cm^{-1} atunci cand ESFF procedura de 9- parametri este folosit.

Spectru Raman de LuPc_2 praf are benzile cele mai intense de la 679, 741, 478, 576, 782 si 815 cm^{-1} . Acest lucru este similar cu LuPc_2 cazul In care spectrul de rezonanta aratat benzi cu intensitate apreciabila In regiunea numerelor de unda joasa. In timp ce intensitatile relative si pozitiile lor sunt bine reproduse pentru aceste benzi de la 696, 756, 487, 592, 772, si 835 cm^{-1} , cu toate acestea, trebuie sa retineti ca cele mai intense benzi Raman sunt prognozate la 1537, 1324, 1305, 1077 si 1017 cm^{-1} (vezi sarcinile In Tabelul 4.2 si 4.3). Aceste previziuni ramane sa se confrunte cu noi date Raman experimentale obtinute In conditii de non- rezonante.

Atomul lutetium pare a fi implicat In principal In doua vibratii: prima are numarul de unda calculata la 242 cm^{-1} , In perfect acord cu valoarea experimentală (242 cm^{-1}) si -l este atribuit Lu- N_{iso} Intindere vibratii. Al doilea, a observat experimental la 286 cm^{-1} este o Indoire simetric al Lu- N_{iso} obligatiuni, cu numarul de unda calculata la 294 cm^{-1} si omologul experimental de la 286 cm^{-1} .

In concluzie, am demonstrat ca abordarea B971-DCP/6-31G(d) - SDD este o metoda sigura nu numai pentru a da geometrii corecte pentru compusii - lantanide bisphthalocyanine ci si pentru datele spectroscopice cum ar fi infrarosu si Raman. Spectrele IR au fost reproduse In mod corect, atat. Pe de alta parte, intensitati Raman, fiind puternic afectate delinia de excitatie laser au fost reproduse doar Intr-o maniera calitativa. Studii de pre- rezonante trebuie sa fie efectuate pentru o predictie fiabila de intensitati de banda In conditii de rezonanta, astfel de lucrari fiind In curs de desfasurare In acest moment.

4.4 Densitatea de stari

Nelimitat B3LYP DOP de complexului LuPc_2 arata o regiune formata din doua niveluri mutat electronice In jurul decalajul HOMO - LUMO, pentru fiecare polarizare de spin, distanta energetic dintre aceste niveluri este diferit pentru fiecare polarizare de spin

. Nivelurile de contributii prezente numai de la atomi de carbon . Acest mecanism de niveluri distantate mutat si asimetrice permite ocuparea partiala de un orbital , de fapt , de asemenea, a sugerat de catre primele experimentale [44] Rezultate si rezultatele recente teoretice [45].

Tabela 4.2: Selected experimental and B971/6-31G(d)-DCP-SDD calculated wave numbers of LuPc₂ complex.

[illegible]

Tabela 4.3: Selected experimental and B971/6-31G(d)-DCP-SDD calculated wave numbers of LuPc₂ complex.

Mode number	Symm.	Calculated wn [cm ⁻¹]	Theoretical Data				Experimental Data		Assignments
			I_{IR} [%]	I_R [%]	Scaling factor	Scalled wn [cm ⁻¹]	Ref.1	Ref.2	
31	A ₁	1189	0.00	10.03	0.9724	1156			$\delta(\text{CH})$ phenyl + isoindole def.
32	B ₁	1192	1.99	0.01	0.9724	1159	1161		$\delta(\text{CH})$ + isoindole def.
33	A ₁	1225	0.00	4.06	0.9724	1192		1214	$\delta(\text{CH})$ + isoindole def.
34	B ₁	1306	3.99	0.00	0.9724	1270	1283		$\delta(\text{CH})$
35	B ₂	1334	100.00	0.30	0.9724	1297	1323		$\delta(\text{CH})$ + $\delta(\text{CNC})$ pyrrole + $\nu(\text{CC})$ phenyl
36	A ₁	1344	0.36	23.02	0.9707	1305		1301	phenyl stretch + pyrrole stretch + $\delta(\text{CH})$
37	A ₁	1364	0.00	23.67	0.9707	1324		1330	phenyl stretch + pyrrole stretch + $\delta(\text{CH})$
38	A ₁	1422	0.00	19.91	0.9532	1355		1345	$\nu(\text{CC})$ + $\delta(\text{CH})$
39	B ₂	1425	0.03	2.51	0.9532	1358			$\nu(\text{CC})$ pyrrole + $\nu(\text{CN}_{\text{aza}})$ + $\delta(\text{CH})$
40	B ₁	1429	9.00	0.02	0.9532	1362	1371		$\nu(\text{CC})$ pyrrole + $\delta(\text{CH})$
41	A ₁	1452	0.00	2.05	0.9707	1409			$\nu(\text{CN}_{\text{aza}})$ + $\delta(\text{NCC})$ pyrrole
42	A ₁	1471	0.00	5.48	0.9707	1428		1423	$\nu(\text{CC})$ phenyl + $\delta(\text{CH})$
43	B ₂	1479	0.20	2.04	0.9724	1438			$\delta(\text{CH})$ + $\nu(\text{CC})$ phenyl
44	B ₂	1482	40.02	0.00	0.9707	1439	1454		$\nu(\text{CN}_{\text{aza}})$ + $\nu(\text{CC})$ phenyl + $\delta(\text{CH})$
45	B ₂	1525	0.08	12.97	0.9707	1480		1447	$\nu(\text{CN}_{\text{aza}})$ + $\delta(\text{CNC})$ pyrrole + $\nu(\text{CC})$ phenyl
46	A ₁	1533	8.47	1.80	0.9707	1488	1490		$\nu(\text{CN}_{\text{aza}})$ + $\delta(\text{CNC})$ pyrrole
47	A ₁	1583	0.00	100.00	0.9707	1537	1521	1525	$\nu(\text{CN}_{\text{aza}})$
48	A ₁	1611	2.42	0.05	0.9707	1564			$\nu(\text{CC})$ + $\delta(\text{CH})$
49	B ₁	1622	2.96	0.00	0.9707	1574			$\nu(\text{CC})$ + $\delta(\text{CH})$
50	B ₂	1622	3.07	0.00	0.9707	1574	1647		
51	B ₂	3195	20.77	0.12	0.9578	3060	3052		$\nu(\text{CH})$
52	B ₁	3215	13.00	0.06	0.9578	3080	3076		$\nu(\text{CH})$

Ref 1. IR KBr pellets [30]; Ref 2. RR 676.4 nm powder [42]; ν - stretch, δ - bending, ω - wagging, def. - deformation.

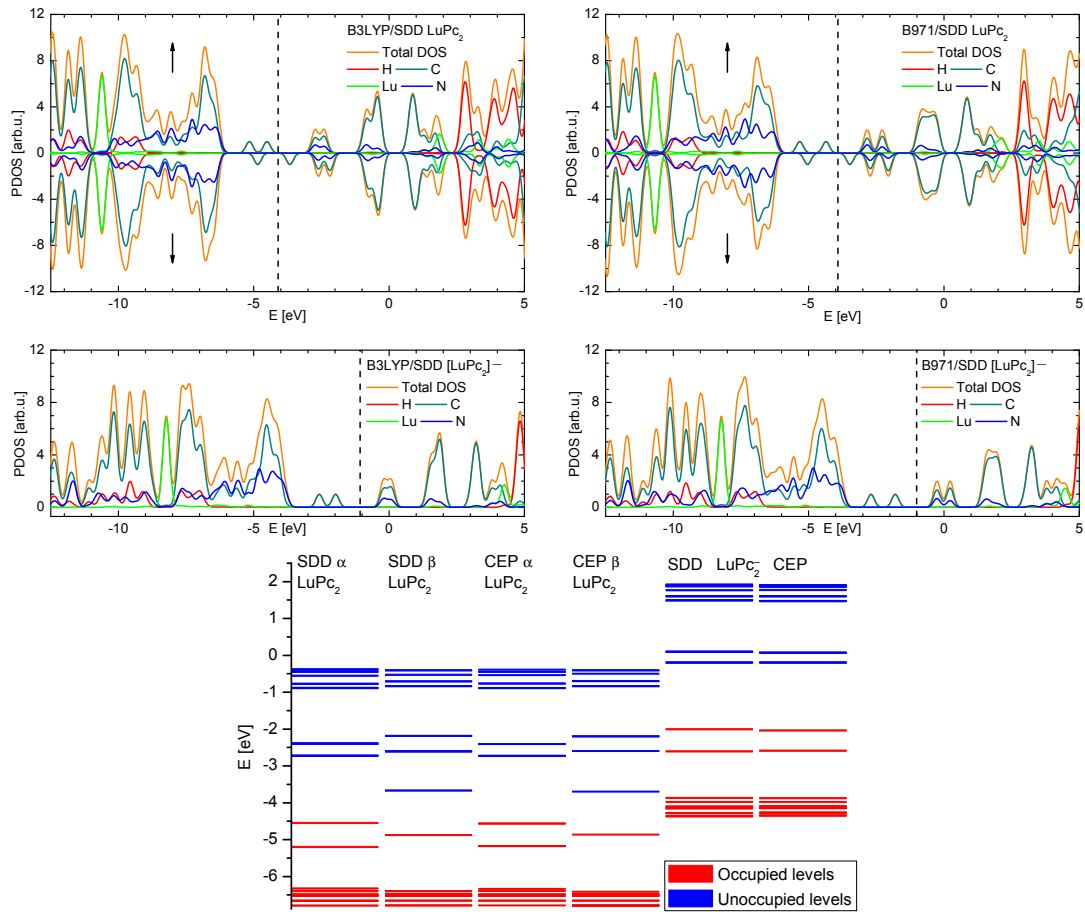


Figure 4.2: Projected density of states computed for the LuPc_2 complex (first row) and the anion (second row) using the B3LYP (left) and B971 (column) functionals for the SDD pseudopotential. The neutrality point is represented by the dashed line. For comparison, the orbital energies of LuPc_2 neutral and anion calculated with SDD and CEP ECPs for the Lu atom are shown in the bottom.

De asemenea, DOS sugerează interacțiuni foarte slabe între orbitalii Lu și cele de C, N, sub punctul de neutralitate (de exemplu, energia intermediară între stările ocupate și stările neocupate). O localizare puternică de orbitali Lu este prezentă în jur de $\sim -10.5 \text{ eV}$, atunci când se utilizează pseudopotential SDD, în timp ce în cazul CEP pseudopotential acest lucru este mutat de la $\sim -16.5 \text{ eV}$. Această schimbare poate fi explicată prin faptul că CEP pseudopotential de $4s$, $4p$ și $4d$ orbitali Lu sunt incluse în miez [46], în timp ce în cazul SDD pseudopotential aceste orbite sunt tratate în mod explicit și acestea sunt incluse în cojile de valență [47]. Cu toate acestea, în ambele cazuri, aceste orbite sunt aproape inert chimic cu suprapuneri foarte mici, cu C și N orbitali. Deasupra punctului de neutralitate, unele interacțiuni între Lu și C și N orbitali sunt prezente, dar acestea mai puțin pronunțate în cazul pseudopotential CEP comparativ cu pseudopotential SDD. Interacțiunea slabă a atomului Lu cu atomii de N și C, precum și contribuția MOS neocupate consum redus de energie a fost, de asemenea, prezentată în Ref. [40].

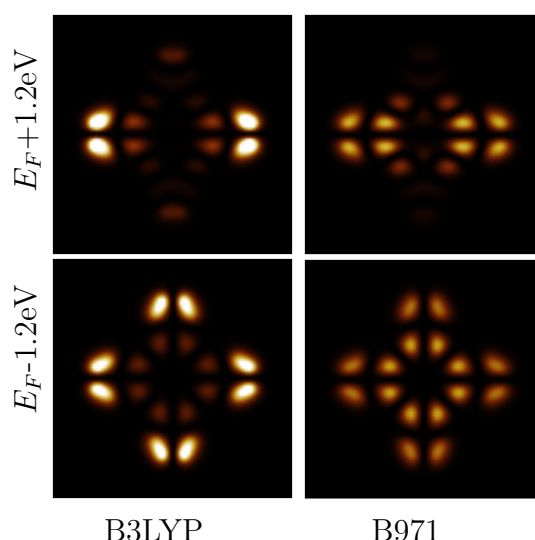


Figura 4.3: STM image for both filled and empty state for a bias voltage of 1.2 V.

4.5 Imagini STM

Imagini STM pentru cazul de cuplare slabe la un substrat metalic au fost obtinute cu ajutorul Tersoff - Hamann [48] abordare atat pentru B3LYP si - B97 1 structurile calculate . (Imaginile obtinute folosind fie CEP - 121g sau SDD PCU sunt identice .) Prima diferenta notabila Intre imagini de MSD provine din faptul ca B97 - 1 ofera modele de culoare mai uniforme . Acest lucru este cauzat defaptul ca aceasta organizare permite inele PC putin distorsionate , care la randul lor ofera o interactiune aproape constant cu varful STM , In timp ce Incazul structurii B3LYP , extremitatile inelelor PC sunt mai aproape de varful STM , da un semnal mai intens .

4.6 Concluzii

Mai Intai de toate , In ceea ce priveste structurile moleculare optimizate , se poate concluziona ca atomul Lu nu are nici o influenta relevanta asupra unghiurile lungime de obligatiuni si de valenta atunci cand se compara LuPc_2 cu simpla molecula PC . Un alt aspect important care trebuie mentionat este faptul ca atat PC macrociclii cot In aceeasi masura , confirmand ipoteza ca electronul nepereche a sistemului de neutru este delocalizat peste tot molecula [49] si sustinerea experimentale experimentele de difractie de raze X [38].

Nu exista diferente semnificative Intre geometriile complexelor moleculare neutre si anioni . Atat In cazul de lungimi de obligatiuni , unghiuri de obligatiuni si diedre , LuPc_2 si $[\text{LuPc}_2]^-$ sunt comparabile , cea mai semnificativa diferenta care rezulta doar In ceea ce priveste interplanara distanta Pc - Pc .

Ultimul , dar nu In ultimul rand , am observat , de asemenea, o scadere adoming

atunci cand se utilizeaza B97 - 1 functionale , ca si pentru calcule DFT regulate . Mai mult decat atat distanta de PC - PC-ul este mai aproape de valorile experimentale , ne conduce la concluzia ca metoda C - vase da rezultate mai bune pentru acest tip de complexe moleculare .

In materie de spectrelor IR si Raman , LuPc_2 benzile de general reproduce cele calculate pentru molecula Ftalocianina (PC) , fiind observate diferente semnificative doar In ceea ce priveste intensitatile trupa . Ca atare , se poate In primul rand, concluzia ca nu exista vibratii importante, care implica atomul lutetiu , si In al doilea rand , putem spune ca cresterea In intensitate se datoreaza faptului ca complexul molecular contine doua inele ftalocianinici . Vibratiile care au dat nastere la benzi In IR si spectrele Raman sunt vibratii In inelele ftalocianinici . Observam , de asemenea, trupe mai intense In spectrul IR al LuPc_2 anioni

De asemenea, ar trebui sa retineti ca studiul de fata nu este exhaustiv si exista unele aspecte care ar trebui sa fie incluse intr-un studiu viitor. Este bine cunoscut faptul ca complexul molecular LuPc_2 se prezinta sub mai multe stari oxidative (... , $[\text{LuPc}_2]^-$, LuPc_2 , $[\text{LuPc}_2]^+$, ...) si , prin urmare, ar putea fi folosit cu succes In dispozitiv electronic care va functiona In conformitate cu logica non- binare [50]. Ca urmare , ar fi util sa studieze din punct teoretice si experimentale de vedere, nu numai LuPc_2 neutru si anion , dar si LuPc_2 cationului .

Concluzii finale

Prin utilizarea Densitate Teoria functionala (DFT), am analizat proprietatile vibrationale de siliciu nanotuburi cu pereti unice . Motivatia a prezentei lucrari vine formeaza un studiu recent al Bai et al. , Arata ca astfel de nanostructuri poate afisa un comportament metalic . In timp ce studiile experimentale In domeniu sunt Intr-o faza incipienta , aceste constatari sugereaza deja mai multe aplicatii posibile . Printre acestea , realizarea de sisteme cu conductivitate electrica ridicata , dar cu conductivitate termica redus relativa este deosebit de atractiv . Exact , aceste structuri pot fi candidatii ideali pentru construirea de elemente termoelectrice EFICIENT capabil de a converti direct energia termica In energie electrica . Pentru atingerea acestui obiectiv ,Intelegerea deplina a proprietatilor vibrationale ale nanotuburilor de siliciu este de o importanta capitala , deoarece transportul termic este direct legata de proprietatile vibrationale sicuplajul electron - fonon . Ca rezultatele finale , vom prezenta structura de banda fononica , densitatea vibrationala de state pentru trei tipuri de siliciu nanotuburi cu pereti unice .

In ceea ce priveste molecula Fe - phen , din punct de vedere al structurii electronice , atomii N₂ au o influenta puternica asupra atat stabilitatea si tranzitia Intre stari de spin , deoarece acestea genereaza un camp simetric la ionul Fe . Campurile generate de N₁ si N₃ *atomide* lipseste aceasta simetrie , astfel contributiile lor la DOP se afla fie la energii foarte mici , fie pentru statele moleculare neocupate .

Structura de Fe - fen este dovedit a avea o mare flexibilitate , In sensul cavariatia unghiului de deschidere a bratelor SCN , (1) modificarea o masura neglijabila de energie a sistemului distorsionat , pentru o gama larga de d_{SS} , (2), nu influenteaza dinamica pls .

Adsorbtia peCu (100) de suprafata a fost studiata utilizandcadrul standardului DFT , si ofera urmatoarele perspective : (1)adsorbtia moleculelor Fe - phen este mai energic favorizat prin atomi de S , In loc sa prospecte , (2) adsorbtiamoleculei Fe - fen nu este dependenta de spin , In sensul ca nu exista nici configuratii favorabile doar o anumita stare de spin , (3)adsorbtia are loc In principal cu atomul de Fe In partea de sus a unei cu desubstrat , (4)diferenta de energie dintre configuratiile posibile cand se demonstreaza nu permitetrecerea de la o configuratie la alta , chiar la temperatura camerei .

Perspective Instructura Cun / Cu (100) substrat au fost efectuate , care arata ca atomii de N au o Inaltime mai mare decat slightly atomii de Cu . Nu se observa flambaj

sau oscilatorie N Inaltimi .

Adsorbția pe (100) suprafața CUN / Cu a fost studiată prin scanare atât pe verticală cât și în spațiu de configurație . Concluzia principală este că mecanismul de adsorbție S -based se bazează pe apropierea de atomi de S la atomi de Cu . Ca și în cazul adsorbției pe (100) suprafața de Cu , adsorbția nu este spin- dependentă . Noi am studiat configurații mai energetic favorizate (din rezultatele furnizate de scanările de energie) și a constatat că Config.no.1 este una dintre cele mai stabile dintre ele . Proprietățile adsorbției arată că sfera de coordonare a atomului de Fe este foarte asemănătoare cu cea a moleculei izolate (în faza gazoasă) . Proprietățile de adsorbție (de exemplu, imaginile STM) confirmă faptul că geometriile studiate sunt foarte apropiate de cele experimentale .

În cazul Lu - bisphthalocyanine , se poate concluziona că atomul Lu nu are nici o influență relevantă asupra unghiurilor lungime de obligațiuni și de valență atunci când se compară LuPc_2 cu simpla moleculă PC . Un alt aspect important care trebuie menționat este faptul că atât PC macrociclii cât în aceeași măsură , confirmând ipoteza că electronul nepereche a sistemului de neutru este delocalizat peste tot molecula [49] și susținerea experimentală experimentele de difracție de raze X [38].

Nu există diferențe semnificative între geometriile complexelor moleculare neutre și anioni . Atât în cazul de lungimi de obligațiuni , unghiuri de obligațiuni și diedre , LuPc_2 și $[\text{LuPc}_2]^-$ sunt comparabile , cea mai semnificativă diferență care rezultă doar în ceea ce privește interplanara distanță Pc - Pc .

Ultimul , dar nu în ultimul rând , am observat , de asemenea, o scădere adomîng atunci când se utilizează B97 - 1 funcționale , ca și pentru calcule DFT regulate . Mai mult decât atât distanța de PC - PC-ul este mai aproape de valorile experimentale , ne conduce la concluzia că metoda C - vase da rezultate mai bune pentru acest tip de complexe moleculare .

În materie de spectrele IR și Raman , LuPc_2 benzile de general reproduce cele calculate pentru molecula ftalocianina (PC) , fiind observate diferențe semnificative doar în ceea ce privește intensitățile trupa . Ca atare , se poate în primul rând, concluzia că nu există vibrații importante, care implică atomul lutetiu , și în al doilea rând , putem spune că creșterea în intensitate se datorează faptului că complexul molecular conține două inele ftalocianinici . Vibrațiile care au dat naștere la benzi în IR și spectrele Raman sunt vibrații în inelele ftalocianinici . Observăm , de asemenea, trupe mai intense în spectrul IR al LuPc_2 anionului .

Bibliografie selectiva

1. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Wihel, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120 (1983).
2. Alexandre Reily Rocha, *Theoretical and computational aspects of electronic transport at the nanoscale*. PhD thesis (University of Dublin, Trinity College, 2007).
3. A.R. Rocha, V.M. García-Suárez, S.W. Bailey, C.J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, *Nature Materials* **4**, 335 (2005).
4. Iijima S., *Nature*, **354**, 56, (1991).
5. D. Bogdan, R. Isai, A. Calborean and C. Morari, *Physica E*, **44**, 1441, (2012).
6. R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89, (1964).
7. D.F. Perepichka, F. Rosei, *Small*, **2**, 22, (2006).
8. J. Bai, X.C. Zeng, H. Tanaka, J.Y. Zeng, *P.Natl.Acad.Sci.USA*, **101**, 2664, (2004).
9. P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, *Phys. Rev. B*, **53**, R10441, (1996).
10. J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, *et al.*, *J.Phys.:Condens.Matter*, **14**, 2745, (2002).
11. N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B*, **46**, 1754, (1992).
12. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865, (1996).
13. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, *et.al*, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
14. H. Peelaers, B. Partoens, F.M. Peeters, *Nano Lett.*, **9**, 107, (2009).
15. J.K. Böhlke, J.R. de Laeter, P. De Bievre, *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**, 57, (2005).
16. P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 419, (2000).
17. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed.; Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo, (1994).
18. T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, *et al.*, *Nat. Commun.*, **3**, 938, (2012).
19. T.G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 6262, (2012).
20. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648, (1993). C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785, (1988). S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200, (1980). P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **98**, 11623, (1994).
21. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5829, (1994).

-
22. V. Legrand, S. Pillet, H.-P. Weber, *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 1076 (2007).
B. Gallois, J.-A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **29**, 1152, (1990).
M. Marchivie, P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 194, (2002).
 23. M. Reiher, *Inorg. Chem.*, **41**, 6928, (2002).
 24. T. Bučko, J. Hafner, S. Lebèque, J.G. Ángyán, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5389, (2012).
 25. A. Fouqueau, S. Mer, M.E. Casida, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **120**, 9473, (2004).
 26. A. Droghetti, D. Alfé, S. Sanvito, *J. Chem. Phys.*, **137**, 124303, (2012).
 27. V. Chiş, A. Droghetti, R. Isai, C. Morari, I. Rungger and S. Sanvito, *AIP Conf. Proc.*, **1565**, 57, (2013).
 28. P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 419, (2000).
 29. S. Lebèque, S. Pillet, J.G. Ángyán, *Phys. Rev. B*, **78**, 024433, (2008).
 30. F. Lu, M. Bao, C. Ma, *et al.*, *Spectrochim. Acta Part A* **59**, 3273 (2003).
 31. E. Ortí, J.L. Brédas, C. Clarisse, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1228 (1990).
 32. I.S. Kirin, P.N. Moskalev, Y.A. Makashev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **10** (1965), 1065.
 33. M. Maitrot, G. Guillaud, B. Boudjema, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **133** (1987), 59.
 34. Y. Açıkbaz, M. Evyapan, T. Ceyhan, *et al.*, *Sens. Act. B* **135**, 426 (2009).
 35. I.D. Mackie, G.A.DiLabio, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 10968 (2008).
 36. F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy, *J. Chem. Phys.*, **109**, 6264 (1998).
 37. S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1787 (2006).
 38. A. De Cian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **24**, 3162 (1985).
 39. S. Kahlal, A. Mentec, A. Pondaven, M. L'Her, J.-Y. Saillard, *New J. Chem.*, **33**, 574, (2009).
 40. I. Bidermane, J. Luder, S. Boudet, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **138**, 234701, (2013).
 41. R. Isai, I. Brumboiu, G. Mile, M. Oltean, V. Chiş, in preparation.
 42. D.R.T. Zahn, personal communication.
 43. W.C. Moreira, R. Aroca, *Spectrochim. Acta A*, **51** (1995) 2325.
 44. J.-J. Andre, K. Holczer, P. Petit, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **115**, 463, (1985).
 45. R. Murdey, M. Bouvet, M. Sumimoto, *et al.*, *Synth. Met.*, **159**, 1677 (2009).
 46. T.R. Cundari, W.J. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5555 (1993).
 47. X. Cao, M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7348, (2001). X. Cao, M. Dolg, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **581**, 139, (2002).
 48. J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. B*, **31**, 805, (1985).
 49. A. Mentec, A. Pondaven, J.M. Kerbaol, M. L'Her, *Inorg. Chem. Comm.*, **9**, 810 (2006).
 50. J. Simon, *C. R. Chimie*, **8**, 893 (2005).