

Исследование локальной атомной и электронной структуры переключаемых молекул диметацианоазобензола, осажденных на подложку $\text{Bi}(111)$, методами XANES и DFT

В.Л. Мазалова, И.Г. Альперович, С.А. Сучкова

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: Настоящая работа посвящена исследованию локальной атомной и электронной структуры молекул диметацианоазобензола, осажденных на подложку $\text{Bi}(111)$ до и после облучения рентгеновским и ультрафиолетовым излучением с использованием теории функционала плотности (DFT) и теоретического анализа рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS). В результате расчетов получена структура молекул диметацианоазобензола (DMC) на подложке $\text{Bi}(111)$, которая соответствует минимуму полной энергии.

Ключевые слова: локальная атомная и электронная структура, рентгеновская спектроскопия поглощения, фотоизомеризация, теория функционала плотности.

Введение

Использование управляемых обратимых процессов в молекулах, осажденных на металлические поверхности, раскрывает совершенно новые пути в миниатюризации электронных устройств. Например, индуцированный фотонами переход между двумя различными изомерами молекулы открывает возможность переключения между двумя состояниями, которые обладают поразительными различными физическими и химическими свойствами. В частности, молекулы азобензола в газовой фазе и в растворе подвержены фотоизомеризации, в процессе которой изменение геометрии молекулы сопровождается соответствующими изменениями химической структуры. Такое поведение делает их подходящими для создания, например, молекулярных моторов, или для механических манипуляций вторичными молекулами. С другой стороны, такие приложения приводят молекулярный переключатель к ограничению, которое выражается в том, что процесс изомеризации находится под сильным влиянием не только механического соединения, но и электронного взаимодействия молекулы с окружающей средой.

Несколько попыток было предпринято для подготовки материалов с функциональными возможностями фоточувствительных систем для контроля свойств поверхностей. Недавно было успешно продемонстрировано создание ансамбля молекул азобензола, связанных посредством линкерной/спейсерной групп с поверхностью стекла. Очевидно, что прямая адсорбция конформных переключателей на поверхности может быть довольно сложной. В отличие от газовой фазы и раствора, степень свободы уменьшается из-за взаимодействия типа адсорбат-адсорбат [1] и адсорбат-поверхность [2, 3]. Присутствие последнего было продемонстрировано с помощью наконечника сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) для переключения одной молекулы транс-азобензола на поверхности $\text{Cu}(001)$ при температуре 5 К, где результирующий цис-изомер был стабилизирован путем хемосорбции к подложке, предотвращая обратное преобразование [4]. Также, было показано, что адсорбция монослоя азобензола на поверхности $\text{Cu}(001)$ при комнатной температуре приводит к геометрии, подобной цис-форме [5] тогда как, для той же температуры, транс-форма более предпочтительна на инертной подложке $\text{Au}(111)$. Это говорит о том, что реактивность подложки может быть использована для настройки процесса переключения, обеспечивая его обратимость. Кроме того, взаимодействия типа адсорбат-подложка и адсорбат-адсорбат в совокупности с молекулярной бистабильностью могут быть использованы, например, при эпитаксиальном росте «снизу-вверх».

Большинство исследований, связанных с азобензолом, адсорбированным на металлических поверхностях, было выполнено с помощью СТМ [1-3, 6,7], тогда как настоящее исследование дает дополнительную информацию, которая приводит к более детальной картине действующих механизмов адсорбции. Мы использовали зависящую от угла тонкую структуру спектров рентгеновского поглощения вблизи края

(международный термин NEXAFS) для изучения геометрии адсорбции; в тоже время NEXAFS и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) дают информацию, касающуюся электронных свойств адсорбированных молекул. Кроме того, детальная интерпретация экспериментальных данных NEXAFS требует сильной теоретической поддержки, которая реализована в настоящем исследовании путем моделирования спектров на основе теории функционала плотности (DFT) и метода молекулярной динамики (MOPAC).

Методика исследования

Атомная структура молекул DMC была проанализирована на основе теории функционала плотности (DFT) и метода молекулярной динамики (MOPAC), реализованных в программном коде ADF2014 [7, 8]. Электронная конфигурация исследуемой молекулы была описана с использованием тройного дзета дважды поляризованного (TZ2P) набора базисных орбиталей Слейтеровского типа. Подложка висмута была заморожена во время оптимизации геометрии осажденной на нее молекулы и ее электронная структура была описана с помощью двойного дзета (DZ) набора базисных функций. Обменно-корреляционный функционал B3LYP-D3 был применен при расчетах DFT. Дисперсионная коррекция D3 является менее эмпирической по сравнению с большинством реализованных функционалов, то есть, наиболее важные параметры вычисляются из первых принципов согласно теории Кона-Шема. Реализация B3LYP-D3 на основе статьи Grimme [9] была использована для учета слабых ван-дер-Ваальсовых взаимодействий типа «подложка – адсорбат». Такой подход обеспечивает высокую точность полученных результатов, как для "легких", так и для "тяжелых" атомов. Метод теоретического моделирования геометрической структуры и спектров рентгеновского поглощения ранее был успешно применен к различным нанообъектам [10, 11]

Результаты и обсуждение

С целью исследования геометрической структуры молекул DMC, осаждаемых на поверхность висмута, была проведена геометрическая оптимизация с помощью теории функционала электронной плотности. Для начала, был проведен поиск энергетически наиболее устойчивой конфигурации свободной молекулы в основном и возбужденном синглетном состоянии. На рис. 1 представлен механизм изменения геометрии молекулы при изменении ее спинового состояния. Первоначальная структура соответствует, так называемому, транс - изомеру молекулы в синглетном состоянии (1). После облучения молекул ионизирующим излучением, молекула переходит в возбужденной состояние, которое соответствует цис-изомеру молекулы DMC (2). Возбужденное состояние также является синглетным. В процессе релаксации системы молекула может принимать геометрию 3 или 4 с одинаковой вероятностью (энергии связи для этих двух конфигураций имеют практически одинаковое значение).

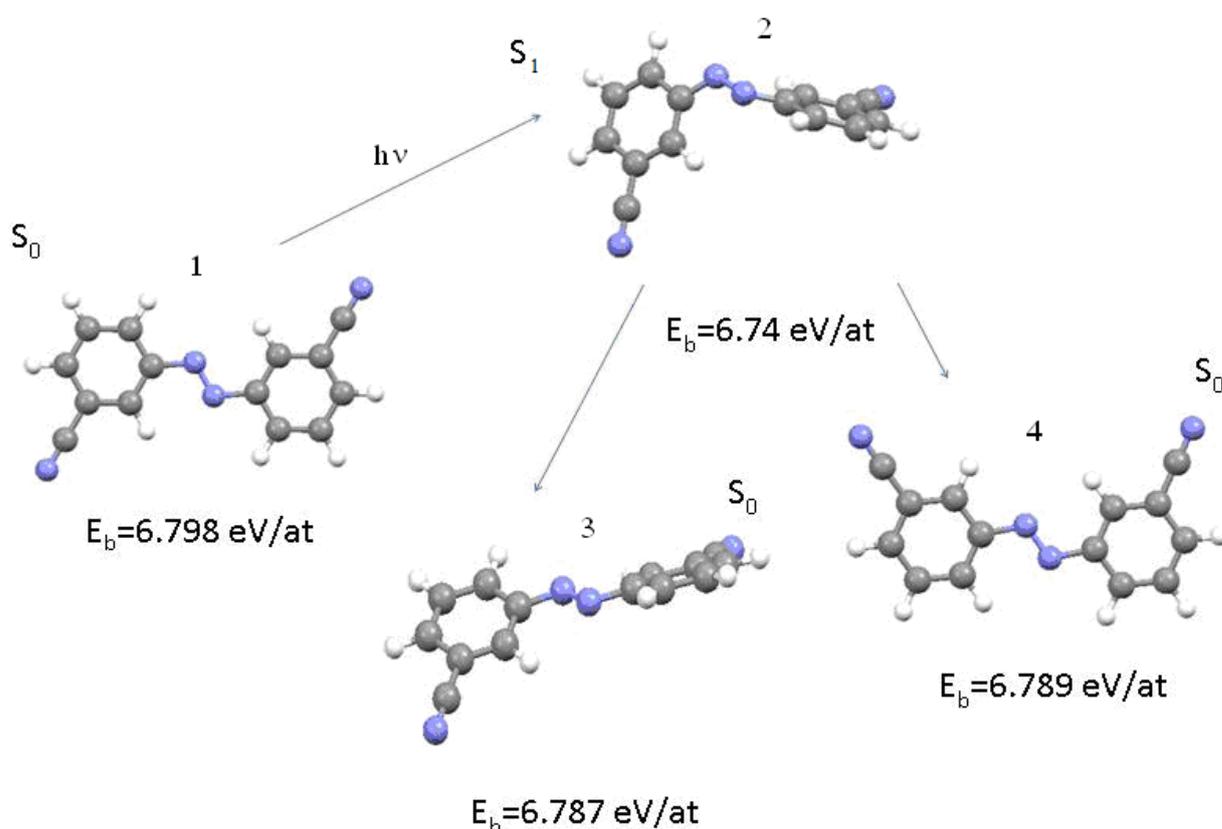


Рис. 1. - Схематическое представление процесса возбуждения и релаксации молекулы DMC под воздействием ионизирующего излучения.

Далее было проведено моделирование наиболее вероятной геометрии молекулы DMC на поверхности висмута в основном и возбужденном состоянии (до и после облучения). Результаты моделирования представлены на рис. 2 и 3. Геометрическая оптимизация проводилась в два этапа – полуэмпирическим методом MOPAC и *ab initio* методом теории функционала электронной плотности, реализованным в программном коде ADF2014. Для каждой из полученных структур приведены значения полной энергии (для метода MOPAC) и энергии связи (метод DFT) с целью выбора энергетически наиболее выгодной конфигурации.

Как видно из рис. 2, максимальную энергию связи имеет структура, в которой молекула DMC расположена горизонтально относительно подложки и «азо» атомы азота расположены непосредственно над атомами висмута

(модель 3). Что касается возбужденного состояния молекулы, результаты оптимизации которого представлены на рис. 3, то наиболее вероятной, является модель 7, основываясь на результатах более точного метода DFT.

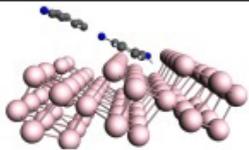
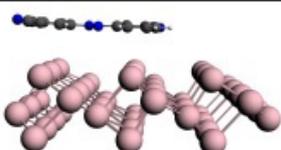
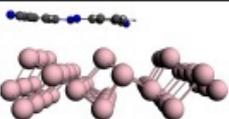
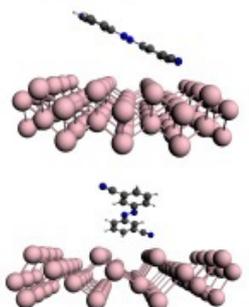
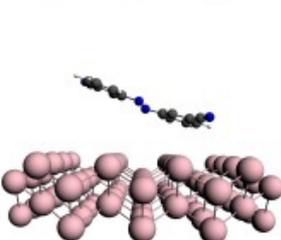
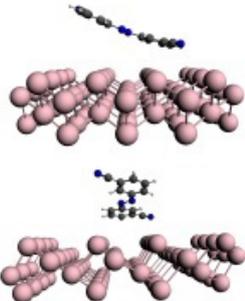
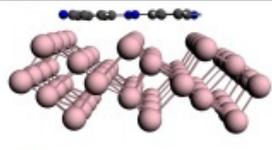
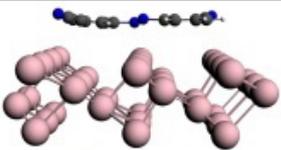
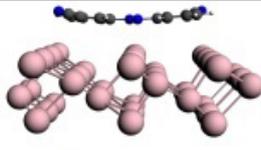
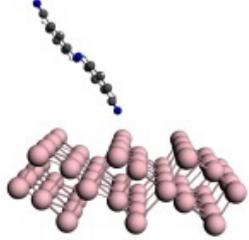
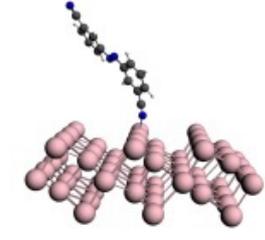
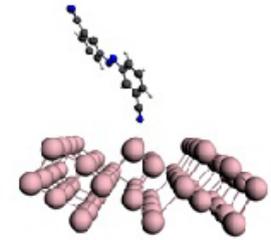
	Начальная структура	Оптимизация MOPAC	Оптимизация DFT	Энергия связи/ат., эВ
Модель 1				3.7515
Модель 2				3.6993
Модель 3				3.7545
Модель 4				3.7369

Рис. 2. - Результаты геометрической оптимизации молекулы DMC в синглетном состоянии на подложке Bi(111) методами MOPAC и DFT.

	Начальная структура	Оптимизация МОРАС	Оптимизация DFT
Модель 5 транс_DMC		 Полная энергия, эВ -10955.21062	 Энергия связи/атом, эВ 4.242
Модель 6 цис_DMC		 Полная энергия, эВ -10955.10159	 Энергия связи/атом, эВ 4.08
Модель 7 цис_DMC		 Полная энергия, эВ -10953.72337	 Энергия связи/атом, эВ 4.149
Модель 8 цис_DMC		 Полная энергия, эВ -10953.45425	 Энергия связи/атом, эВ 4.054

Рис. 3. - Результаты геометрической оптимизации молекулы DMC в триплетном состоянии на подложке Bi(111) методами МОРАС и DFT.

Результаты теоретического моделирования спектров рентгеновского поглощения свободной молекулы DMC приведены на рис. 4-7. Синие и черные кривые на теоретических спектрах поглощения соответствуют двум неэквивалентным позициям атомов азота в молекуле DMC – азо- и циано- групп.

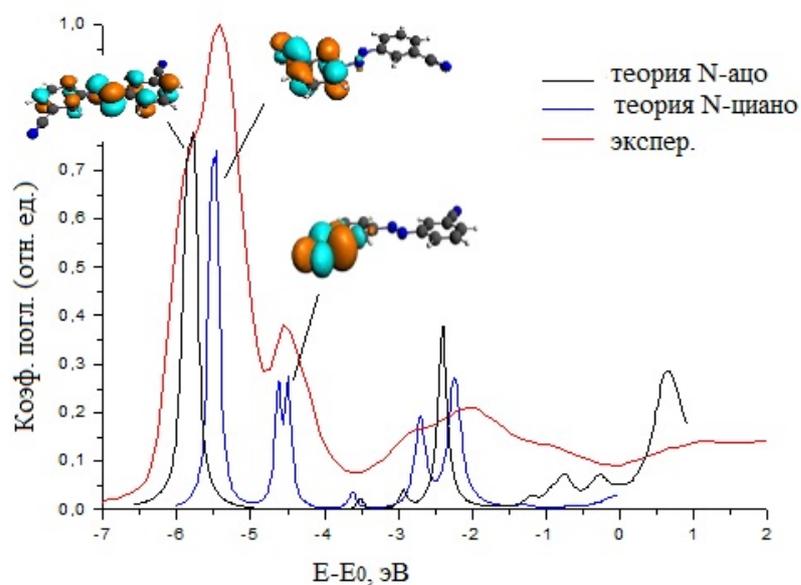


Рис. 4. - Сравнение экспериментального и теоретических спектров поглощения за N К-краем поглощения свободной молекулы DMS. Теоретические спектры соответствуют транс - изомеру молекулы и горизонтальной поляризации.

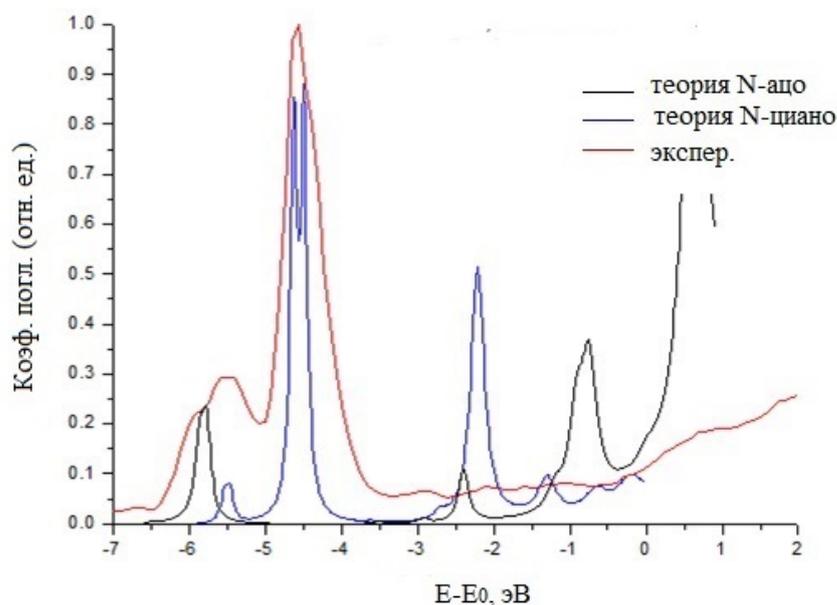


Рисунок 5. Сравнение экспериментального и теоретических спектров поглощения за N К-краем поглощения свободной молекулы DMS. Теоретические спектры соответствуют транс - изомеру молекулы и вертикальной поляризации.

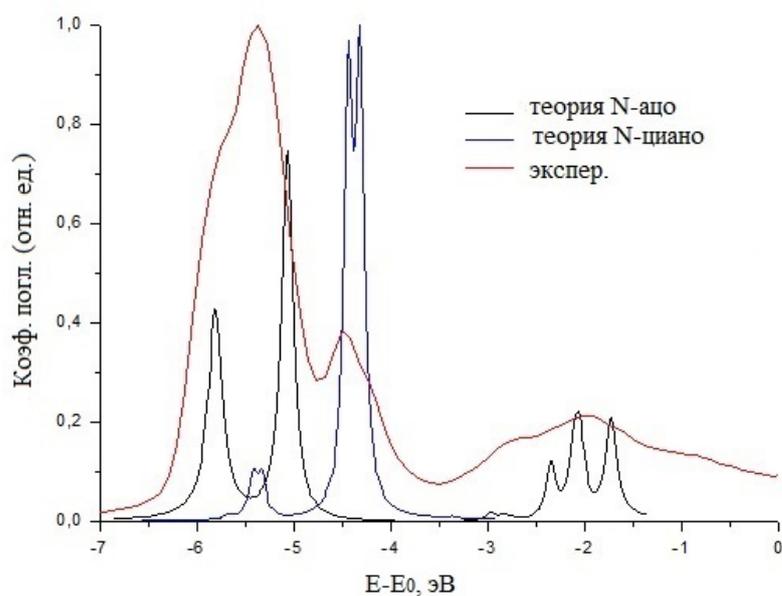


Рис. 6. - Сравнение экспериментального и теоретических спектров поглощения за N К-краем поглощения свободной молекулы DMS. Теоретические спектры соответствуют цис - изомеру молекулы и горизонтальной поляризации.

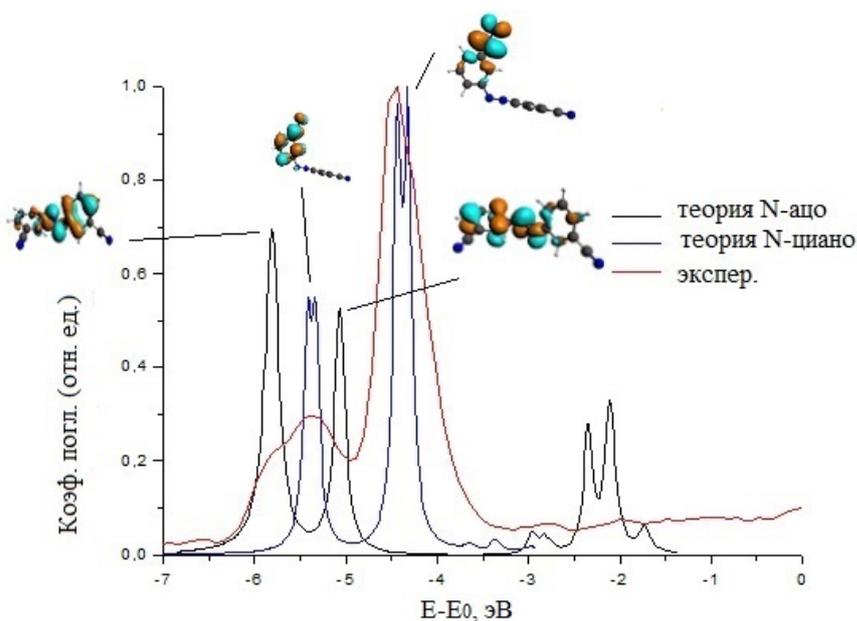


Рис.7. - Сравнение экспериментального и теоретических спектров поглощения за N К-краем поглощения свободной молекулы DMS. Теоретические спектры соответствуют цис - изомеру молекулы и вертикальной поляризации.

Как можно заметить из спектров, в наиболее низкоэнергетическую особенность вносит вклад азо - атомы азота. На спектрах рис. 6 и 7, которые соответствуют цис - изомеру, видно резкое возрастание максимума, соответствующего циано- группе. Это говорит о том, что при изменении геометрии молекулы, изменения будут наблюдаться и на рентгеновском спектре поглощения. Действительно, на экспериментальных спектрах можно заметить, что после облучения образца ионизирующим излучением, интенсивность первых двух максимумов спектра поглощения изменяется. Анализ изменений, наблюдаемых на экспериментальных и теоретических спектрах, исследуемых образцов, показывает, что в результате облучения образца, происходит изменение геометрии осажденных на поверхность висмута молекул DMC.

Таким образом, в ходе проведенных исследований, на основе метода МОРАС, теории функционала плотности и рентгеновской спектроскопии поглощения, была определена геометрическая структура молекул DMC, осажденных на поверхность $\text{Bi}(111)$ в процессе их «переключения», т.е. до и после облучения ионизирующим излучением.

Выводы

Настоящее исследование включало в себя теоретическое моделирование локальной атомной и электронной структуры переключаемых молекул DMC на подложке $\text{Bi}(111)$ с использованием теории функционала плотности (DFT) и метода молекулярной динамики (МОРАС). С помощью расчетов DFT и МОРАС была найдена наиболее вероятная структура транс- и цис- изомеров молекулы DMC на подложке $\text{Bi}(111)$. Для подтверждения теоретических расчетов, была применена комплексная экспериментально-теоретическая методика, основанная на исследовании зависимой от угла тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения вблизи края

(NEXAFS) молекулы DMC на подложке $\text{Vi}(111)$. Мы нашли, что плоская геометрия молекулы транс-изомера молекулы DMC на подложке $\text{Vi}(111)$ является энергетически наиболее выгодным.

Поддержка

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-02-05419 а.

Литература

1. Wang, Y., Ge, X., Schull, G., Berndt, R., Bornholdt, C., Koehler, F., Herges, R. Azo Supramolecules on $\text{Au}(111)$ with Controlled Size and Shape // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. №130. С. 4218.
2. Henningsen, N., Franke, K.J., Torrente, I. F., Schulze, G., Priewisch, B., Rueck-Braun, K., Dokic, J., Klamroth, T., Saalfrank, P., Pascual, J.I. Inducing the Rotation of a Single Phenyl Ring with Tunneling Electrons // *J. Phys. Chem. C.* 2007. №111. С. 14843.
3. Henningsen, N., Rurali, R., Franke, K. J., Fern, I., Pascual, J.I. Trans to cis isomerization of an azobenzene derivative on a $\text{Cu}(100)$ surface // *Applied Physics A.* 2008. №93. С. 241.
4. Piantek, M., Miguel, J., Bernien, M., Navio, C., Krueger, A., Priewisch, B., Ruck-Braun, K., Kuch, W. Adsorption of carboxymethylester-azobenzene on copper and gold single crystal surfaces // *Applied Physics A.* 2008. №93. С. 261.
- Lei, Z., Vaidyalingam, A., Dutta, P.K. Photochemistry of Azobenzene in Microporous Aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-5}$ // *J. Phys. Chem. B.* 1998. №102. С. 8557.
5. Henzl, J., Mehlhorn, M., Morgenstern, K. Amino-nitro-azobenzene dimers as a prototype for a molecular-level machine // *Nanotechnology.* 2007. №18. С. 495502.

6. te Velde, G., Bickelhaupt, F.M., van Gisbergen, S.J.A., Fonseca Guerra, C., Baerends, E.J., Snijders J.G. and Ziegler T. // Chemistry with ADF. Journal of Computational Chemistry. 2001. №22, С. 931.

7. ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

8. Grimme, S., Anthony, J., Ehrlich, S. and Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // Journal of Chemical Physics. 2010. №132, С. 154104.

9. Сучкова, С.А., Положенцев, О.Е., Смоленцев, Н.Ю., Гуда, А.А., Мазалова, В.Л., Граф, К., Рюль, Э., Щербаков, И.Н., Солдатов, А.В. Функционализация наночастиц золота длинноцепочечными тиол- и аминокислотными лигандами: исследование локальной атомной и электронной структуры связи лиганд-золото. // Инженерный вестник Дона, 2013, №3 URL: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1868>.

10. Мазалова, В.Л., Положенцев, О.Е., Дорошева, А.А., Чуб, Д.С., Чайников, А.П., Бугаев, А.Л., Солдатов, М.А., Гуда, А.А., Хаишбашев, Г.А. Исследование локальной атомной и электронной структуры наностержней AlN:Fe методами XANES и DFT // Инженерный вестник Дона, 2013, №4 URL: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/1923>.

References

1. Wang, Y., Ge, X., Schull, G., Berndt, R., Bornholdt, C., Koehler, F., Herges, R. Azo Supramolecules on Au(111) with Controlled Size and Shape. J. Am. Chem. Soc. 2008. №130. P. 4218.

2. Henningsen, N., Franke, K.J., Torrente, I. F., Schulze, G., Priewisch, B., Rueck-Braun, K., Dokic, J., Klamroth, T., Saalfrank, P., Pascual, J.I. Inducing the Rotation of a Single Phenyl Ring with Tunneling Electrons. J. Phys. Chem. C. 2007. №111. P. 14843.

3. Henningsen, N., Rurali, R., Franke, K. J., Fern, I., Pascual, J.I. Trans to cis isomerization of an azobenzene derivative on a Cu(100) surface. *Applied Physics A*. 2008. №93. P. 241.

4. Piantek, M., Miguel, J., Bernien, M., Navio, C., Krueger, A., Priewisch, B., Ruck-Braun, K., Kuch, W. Adsorption of carboxymethylester-azobenzene on copper and gold single crystal surfaces. *Applied Physics A*. 2008. №93. P. 261.

5. Lei, Z., Vaidyalingam, A., Dutta, P.K. Photochemistry of Azobenzene in Microporous Aluminophosphate AlPO₄-5. *J. Phys. Chem. B*. 1998. №102. P. 8557.

6. Henzl, J., Mehlhorn, M., Morgenstern, K. Amino-nitro-azobenzene dimers as a prototype for a molecular-level machine. *Nanotechnology*. 2007. №18. P. 495502.

7. te Velde, G., Bickelhaupt, F.M., van Gisbergen, S.J.A., Fonseca Guerra, C., Baerends, E.J., Snijders J.G. and Ziegler T. Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry*. 2001. №22, P. 931.

8. ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, scm.com.

9. Grimme, S., Anthony, J., Ehrlich, S. and Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu *Journal of Chemical Physics*. 2010. №132, P. 154104.

10. Suchkova, S.A., Polozhentsev, O.E., Smolentsev, N.Yu., Guda, A.A., Mazalova, V.L., Graf, C., Ruehl, E., Shcherbakov, I.N., Soldatov, A.V. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2013, №3 URL: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1868>.

11. Mazalova, V.L., Polozhentsev, O.E., Dorosheva, A.A., Chub, D.S., Chaynikov, A.P., Bugaev, A.L., Soldatov, M.A., Guda, A.A., Khaishbashev, G.A. *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*, 2013, №4 URL: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/1923>.

