

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
Keemia Instituut

Mark Tarkanovski

**4,4'-BIPÜRIDIINI ADSORPTSIOONI UURIMINE  
Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg ja Sb(111) PINDADEL  
TIHEDUSFUNKTSIONAALI TEOORIA ABIL**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: PhD Vladislav Ivaništšev

MSc Anton Ruzanov

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2016

# Sisukord

Sisukord.....	2
Kasutatud lühendid.....	3
Sissejuhatus.....	4
Kirjanduse ülevaade.....	5
4,4'-bipüridiin–4,4'-bipüridiin interaktsioonid.....	5
4,4'-bipüridiin–metalli pind interaktsioonid.....	5
Molekulaarjuhtivus ja selle mõõtmine.....	6
4,4'-bipüridiini adsorptsiooni uuringud.....	9
Metoodika kirjeldus.....	11
Mudelid.....	11
GGA ja vdW-DF tihedusfunktsionaalid.....	14
Artuvuste teostus.....	15
Tulemused ja tulemuste analüüs.....	17
Üksikmolekuli adsorptsioonienergia.....	17
Laengutiheduse muutused 4,4'-bipüridiini adsorptsioonil.....	18
Kokkuvõte.....	25
Summary.....	26
Viited.....	27
Lisa 1. Adsorptsioonienergia profiilid iga metalli, positsiooni ja orientatsiooni korral.....	29
Lisa 2. PDOS graafikud 4,4'-BP par- ja per-orientatsioonide korral iga metalli pinnal.....	30
Lisa 3. Arvutuste skriptide näited.....	31
Infoleht.....	34

## Kasutatud lühendid

4,4'-BP	4,4'-bipyridine	4,4'-bipüridiin
AFM	Atomic force microscopy	Aatomjõumikroskoopia
ASE	Atomic Simulation Environment	Aatomisimuleerimiskeskond
brg	Bridge position	Positsioon kahe lähiaatomite vahel
CDD	Charge density difference	Laengutiheduse erinevus
CV	Cyclic voltammetry	Tsükliline voltamperomeetria
DFT	Density functional theory	Tihedusfunktsionaali teooria
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia
GGA	Generalized gradient approximation	Üldistatud gradiendi lähendus
GPAW	Grid-based projector-augmented wave method	Ruumivõrel põhinev projektor augmenteeritud lainemeetod
hlw	Hollow position	Positsioon kihi augus
N	Nitrogen orientation	Lämmastik-orientatsioon
par	Parallel orientation	Paralleelne orientatsioon
PDOS	Projected density of states	Projekteeritud olekute tihedus
per	Perpendicular orientation	Perpendikulaarne orientatsioon
SEIRAS	Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy	Pinna infrapunaspektroskoopia
STM	Scanning tunneling microscopy	Skaneeriv tunnelmikroskoopia
top	Top position	Positsioon kihi aatomi peal
vdW	van der Waals (force)	van der Waals (jõud)

## Sissejuhatus

Antud töös uuriti 4,4'-bipüridiini (4,4'-BP) adsorptsiooni Au(111), Bi(111), Cu(111), Cd(0001), Hg ja Sb(111) pindadel. 4,4'-BP on tuntud oma hea suunatud molekulaarjuhtivuse poolest, mis tähendab, et see molekul võib olla transistor. Kui ühe transistori suurus oleks võrreldav 4,4'-BP molekuli suurusega, looks see võimaluse töötada välja väiksemate mõõtmetega ning tunduvalt suurema määramahuga arvuteid. Selleks, et eelnevale süveneda uuritakse 4,4'-BP adsorptsioonikihte metallide pinnal.

Bipüridiini ning selle derivaate võib kasutada ka metalli pinna korrosiooni eest kaitsmiseks. Bipüridiin käitub korrosiooni inhibiitorina tänu sidemetele, mille moodustavad lämmastikud pinnaga [1]. 4,4'-BP võib seonduda pinnaga, moodustades lämmastiku vaba elektronpaariga doonor–aktseptor sideme, mis omakorda võib aidata metalli korrosioonikindlust tõsta.

Lisaks seovad 4,4'-BP ja selle derivaadid süsihappegaasi. Teiste orgaaniliste molekulidega võrreldes on 4,4'-BP kasutamise eelised süsihappegaasi sidumiseks väikesed energiabarjäärid vahekomplekside vahel ja reaktsiooni elektrokeemilise aktivatsiooni võimalus. Sidumisreaktsioon on pöörduv ja kiire, mis võimaldab kasutada 4,4'-BP elektrokatalüüsis. Elektrokeemiliselt redutseeritakse 4,4'-BP radikaalseks aniooniks, mis kiirelt seob süsihappegaasi. Pöördavas reaktsioonis CO<sub>2</sub> eraldub 4,4-BP molekulilt [2]. Seega metalli pinnale (eriti sobivad on kuld ja vask) adsorbeerunud 4,4'-BP saab olla katalüsaator, mis on sobiv süsihappegaasi elektrokeemiliseks redutseerimiseks.

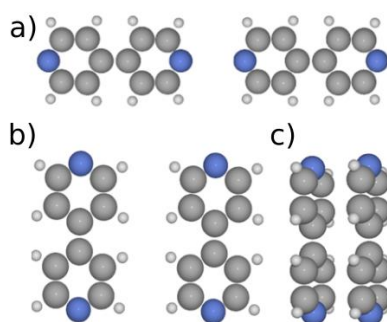
Antimonil ja vismutil baseeruvad elektrodid on potentsiaalsed kandidaadid, asendamaks laialdaselt kasutatud elavhõbeda elektroodi elektroanalüütikas. Elavhõbe on mürgine ning see sunnib teadlasi otsima uusi ohutumaid kuid sarnaste elektroanalüütiliste võimetega metalle. Vismuti ja antimoni põhiline eelis võrreldes elavhõbedaga on see, et nad on keskkonnasõbralikumad [3,4]. Lisaks, nii puhtad kui ka orgaaniliste rühmadega funktsionaliseeritud antimon ja vismut on kahedimensionaalsed topoloogilised dielektrikud. Topoloogilised omadused sellistes süsteemides on väga robustsed mehaanilise deformatsiooni suhtes [5]. Sellepärast pakuvad need metallid huvi transistori tehnoloogiate uurijatele.

Käesoleva töö eesmärgiks oli võrrelda 4,4'-BP molekuli adsorptsiooni Au(111), Bi(111), Cu(111), Cd(0001), Hg ja Sb(111) pindadel kasutades tihedusfunktsionaali teooria (DFT) arvutusi. Sidemete kirjeldamiseks kasutati projekteeritud olekute tiheduse (PDOS) ja laengu tiheduse erinevuse (CDD) mudeleid. Hinnati üksikmolekuli pinnal paiknemise energaetikat ning arendati välja meetodikat, mis võimaldab hinnata erinevate ridade suhtelist stabiilsust metalli pinnal.

## Kirjanduse ülevaade

### 4,4'-bipüridiin–4,4'-bipüridiin interaktsioonid

4,4'-BP molekulid võivad interakteeruda omavahel kõrge sümmeetriaga konfiguratsioonis  $\pi$ -süsteemide, lämmastiku aatomite ja C–H rühmade kaudu. Viites [6] hinnati nende sümmeetriliste interaktsioonide tugevust ning leiti, et nad on vesiniksidemest nõrgemad (s.t.  $< 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Interakteerumiseks  $\pi$ -süsteemide kaudu paiknevad 4,4'-BP molekulid oma aromaatsete tuumadega paralleelselt üksteisele. See vdW-tüüpi interaktsioon on 4,4'-BP molekulide vahel kõige tugevam. C–H—H–C interaktsioonid on energeetiliselt vähem soodustatud, aga siiski esinevad. Interaktsioon lämmastiku aatomite vahel viib niinimetatud Pauli tõukumiseni, ehk vabade elektronpaaride ebasoodsale vastastikmõjuni [6]. See ei ole soodne interaktsioon ning võib mängida olulist rolli molekulide paiknemisel pinnal. Tänu suurele energia võidule paiknevad  $\pi$ -süsteemide kaudu interakteeruvad molekulid paiknevad üksteise suhtes peaaegu kaks korda lähemal, kui C–H—H–C interaktsioonide korral. Joonisel 1 kujutati 4,4'-BP molekulide omavahelisi interaktsioone, kus a) N–N interaktsioon, b) C–H—H–C interaktsioon ja c)  $\pi$ -süsteemide interaktsioon.



**Joonis 1.** Kahe 4,4'-BP molekuli omavahelised sümmeetrilised interaktsioonid a) N vaba elektronpaaride, b) C–H rühmade ja c)  $\pi$ -süsteemide kaudu.

### 4,4'-bipüridiin–metalli pind interaktsioonid

4,4'-BP võib vastavalt oma struktuurile interakteeruda pinnaga kasutades kolme erinevat rühma. Esiteks, doonor–aktseptor side võib tekkida tänu lämmastiku vabale elektronpaarile [7]. Selles töös nimetatakse niisugust adsorptsiooni N-orienteeritud adsorptsiooniks. See side on tavaliselt nõrk, aga tugevam kui füüsikaline adsorptsioon. Pideva adsorbaadi dipooli ja tugeva  $sp$ -elektronide polarisatsiooni tõttu on sellel sidemel elektrostaatiline iseloom. Vaba elektronpaari kaudu võib moodustada sidet ainult siis kui elektronid delokaliseeruvad aktseptorselt ühelt metalli pinna aatomilt teistele metalli aatomitele, mille tulemusena tekib adsorptsioonipiirkonnas

positiivne osalaeng. Kui positiivne osalaeng on olemas, siis vaba elektronpaar moodustab sideme lämmastiku ja pinna vahel [7]. Kirjeldatud elektrontiheduse ümberjaotus on näidatud Joonisel 7 “Laengutiheduse muutused 4,4’-bipüridiini adsorptsioonil” peatükis.

Teiseks, kuuest 4,4’-BP  $\pi$ -sidemest võib saada kaksteist  $\sigma$ -sidet metalli aatomitega. Käesolevas töös vaadeldakse seda juhtu kui paralleelse orientatsiooniga adsorptsiooni. Tekkiv side on tugevam teistest sidemeliikidest, mis on tingitud sellest, et side on osaliselt kovalente. Lisaks on ühel 4,4’-BP molekulil kuus  $\pi$ -sidet, mis kõik võivad interakteeruda pinnaga ning see on energeetiliselt soodne. Siinkohal vaadeldakse interaktsiooni kui elektrondonorlust kõrgeima energiaga täidetud  $\pi$ -orbitaalist metallile ja seejärel täidetud metalli orbitaalidest tagasidonorsust 4,4’-BP madalaima energiaga täitmata  $\pi^*$ -orbitaalile [7].

Kolmandaks, 4,4’-BP võib interakteeruda pinnaga C–H sidemete kaudu. Selles töös nimetatakse sellist adsorptsiooni perpendikulaarselt orienteeritud adsorptsiooniks. See on nõrk füüsikaline adsorptsioon (vaadeldutest kõige madalama adsorptsioonienergiaga). Van der Waalsi jõud on sellisel juhul adsorptsioonienergia domineerivaks komponendiks. C–H sidemed pikenevad, kuni hakkab toimuma metalliaatomi ja vesiniku vaheline interaktsioon. See tähendab, et molekul teeb väikese sammu dehüdrogeenimise suunas. C–H rühma ja metalli aatomi vahel toimub nõrk elektronpaardumine [7].

See, et 4,4’-BP molekul interakteerub metallpinnaga ja sarnaselt ka elektrolüüdi lahusega sõltuvalt oma orientatsioonist, pakub suurt huvi seoses korrosiooni, katalüüsi ja elektrokeemilise reaktsiooni uuringutega [1,2,6] ning molekulaarjuhtivuse uurimistega.

### **Molekulaarjuhtivus ja selle mõõtmine.**

Molekulaarjuhtivuseks nimetatakse molekulaarelektroonikas kasutatavat füüsikalist suurust, millega iseloomustatakse üksikmolekuli võimet üle kanda elektrone ühelt elektroodilt teisele [8]. 4,4’-BP omab head suunatud molekulaarjuhtivust. Seda molekuli võib kasutada molekulaartransistorina ja seetõttu uuritakse 4,4’-BP üksikmolekule ja adsorptsioonikihte metallide pinnal [9]. Üksikmolekuli elektri juhtivuse mõõtmiseks ühendatakse see kahe väliselektroodiga. Ühendus peab olema robustne ja reprodutseeritav, samuti peab see tagama piisavalt efektiivse laenguülekanne molekuli ja elektroodide vahel. Sellest tulenevalt mõjuvad molekulaarjuhtivusele elektroodide omadused, molekuli struktuur ja molekuli–elektroodi ühenduse geometria. Mõned reaktsioonikeskkonna tingimused mõjutavad samuti molekulaarjuhtivust, näiteks temperatuur, pH, ionide või solventmolekulide olemasolu. Molekulaarjuhtivuse meetodeid võib jagada molekulaarse kihi meetoditeks ja üksikmolekuli mõõtmise meetoditeks [8].

## Üksikmolekuli meetodid

Üksikmolekuli juhtivuse mõõtmiseks peab täitma kolm tingimust: a) korralikult kinnitama molekuli elektrodide vahel, b) saada elektrijuhtivuse andmeid õigest üksikmolekulist ja c) teostama eksperimenti hästi defineeritud keskkonningimustes [8,10].

Teravikmikroskoopia meetodid sobivad hästi üksikmolekuli juhtivuse mõõtmiseks ülalpool toodud tingimuste täitmise mõttes. STM on juhtival pinnal adsorbeerunud üksikmolekuli omaduste mõõtmiseks võimekas meetod. Tunnelmikroskoopia mõõtmisi teostatakse asetades teraviku molekuli peale. Teravik annab ka võimaluse liigutada molekule pinna peal. AFM on sarnane STM-iga oma tööpõhimõtte poolest, peamine erinevus seisneb selles, et AFM-is registreeritakse teraviku ja pinna vahelisi jõude ning STM-is tunnelvoolu.

AFM ja STM meetodite korral sadestatakse uuritav molekul substraadi peale, kus tekib hästi määratletud molekuli–substraadi side. Tuleb arvestada sellega, et teraviku-molekuli kontakt on tavaliselt halvemini defineeritud, mis tähendab, et molekuliga võib interakteeruda rohkem kui üks teraviku aatom, ning see takistab üksikmolekuli absoluutjuhtivuse määramist. Mõõtmise parandamiseks on võimalik sadestada uuritav molekul halvemini juhtivate molekulide maatriksi sisse. Katsetingimusi varieerides saab eristada uuritava molekuli juhtivuse väärtuseid teistest väärtustest.

Üheks lihtsamatest üksikmolekuli juhtivuse mõõtmise meetodiks on valmistada tahke substraadi peal kaks statsionaarset elektroodi kindla vahekaugusega ning siduda neid uuritava molekuliga. Sellist meetodit nimetatakse fikseeritud elektrodide meetodiks. Üksikmolekulile on lisatud sellised funktsionaalrühmad, mis lasevad tal moodustada kovalentseid sidemeid elektrodidega. Kõige raskem selle meetodi juures on teha täpsete mõõtmega distants elektrodide vahel, sest molekuli suurus on tavaliselt nanomeetri suurusjärgus. Selline täpsus on tänapäevastele manipuleerimismeetoditele raskesti saavutatav. Meetodi eeliseks on võimalus mõõta molekulaarjuhtivust magnetvälja, temperatuuri või muu välisparemeetri funktsioonina [8,11,12].

Mehhaaniliselt tekitatud molekulaarliidu meetodi põhimõtteks on viia kontakti liikuv elektrood teise elektroodi pinnaga, mis on kaetud monomolekulaarse adsorbaadi kihiga, ja siis eemale tõmmata. Kui elektroodi tõmmatakse eemale, siis hakkavad sidemed adsorbaatide ja elektroodi vahel katkema, kuni jääb ainult üks molekul, mis on seotud mõlema elektrodiga. Tippelektroodi kontakti geometria mõjutab juhtivust, muutudes igal eksperimendil, seetõttu on vajalik histogrammiline lähenemine. Täpse geometriaga sideme tegemine on meetodi limiteerivaks staadiumiks [11–13].

## Molekulaarse kihi meetodid

Molekulaarse kihi meetodeid jagatakse mahtelektroodseteks meetoditeks ja nanoelektroodseteks meetoditeks [13].

Mahtelektroodsete meetodite põhimõtteks on uurida mono- või mitmekihilise molekulstruktuuri juhtivust kahe elektroodi vahel. Selleks sadestatakse molekulaarkiht aluselektroodile iseorganiseerimise või Langmuir–Blodgeti meetodi kaudu [13]. Sellised sadestusmeetodid annavad kõrgorienteeritud ja hästi defineeritud molekulaarkihite, mis aitab saada häid tulemusi. Teiseks etapiks on molekulaarkihi katmine pealmise elektroodiga, mis on problemaatiline, sest katmise protsess võib rikkuda molekulaarkihi terviklikust, mis omakorda viib lühise tekkimiseni. Kirjeldatud probleemi lahendamiseks kasutatakse elektrosadestusmeetodit.

Nanoelektroodsete meetodite erinevus molekulaarkihi meetoditest seisneb uuritavate molekulide arvukuses ja elektroodide suuruses. AFM laseb kasutada pealmise elektroodina jõusensori tipul olevat teravikku (tipp on mõnekümne nanomeetrise läbimõõduga), mis võimaldab nanotasandil kumerdatud tipul kontakteeruda väiksema molekulide arvuga.

Teiseks meetodiks on risti-traadi meetod, kus pressitakse molekulaarkihti kahe õhukese metalltraadi vahel, mis asetatakse üksteisega risti. Kuna kokkupuute pindala on väike, siis mõõtmised on teostatud suhteliselt väikese molekulide arvuga [8,11].

Selliste meetodite rakendamisel tuleb arvestada mõnede piirangutega. Esiteks, kõik molekulid pole võimelised moodustama kõrgorienteeritud molekulaarkihite, mis limiteerib potentsiaalselt huvitavate uuritavate molekulide arvu. Teiseks, molekulaarkihitides leidub tihti defekte, mis tähendab, et edasine töötlemine võib põhjustada veel rohkem defekte. Defektid ja elektromigratsiooni efektid ei tohi olla määravaks faktoriks molekulaarjuhtivuse mõõtmisel. Kolmandaks, tihedalt pakitud molekulaarkihis olevad üksikud molekulid interakteeruvad aktiivselt omavahel, mis võib limiteerida nende konformeeride tekkimise võimalusi ja avaldada mõju elektroni ülekandmise omadustele. Lähtudes sellest võib järeldada, et molekulaarkihist arvatud keskmine molekulaarjuhtivus ei pruugi olla kooskõlas üksiku molekuli juhtivuse andmetega [8].

Rakenduse aspektist pakuvad huvi elektrokeemilised (mahtelektroodsed) meetodid, milles elektroodi potentsiaali abil varieeritakse molekulaarse kihi struktuuri parameetrid ja seega ka juhtivus. Tänapäeval, pole elektrokeemilised uuringud otseselt seotud molekulaarjuhtivuse valdkonnaga, kuid tulevikus võivad just elektrokeemilised meetodid viia massrakendustele.



## 4,4'-bipüridiini adsorptsiooni uuringud

Töodes [14] ja [15] uuriti 4,4'-bipüridiini adsorptsiooni Au(111) pinnal kasutades CV, SEIRAS ja STM meetodeid. Katseid viidi läbi 0,05 M KClO<sub>4</sub> lahuses, lahuse pH oli 5,8. 4,4'-BP molekulid ei ole sellistes tingimustes protoneeritud.

Tulemused näitasid, et erinevatel potentsiaalidel tekkisid erineva orientatsiooniga ja pakkimisega 4,4'-BP kihid Au(111) pinnal. Saadi STM pilt, millelt loeti välja korduvühiku parameetrid ja kuju: parallelogramm haaradega  $a = 1,10$  nm,  $b = 1,25$  nm ja nurgaga  $76,5^\circ$ . See oli kõige tihedama pakkimisega monokiht, kus ühes korduvühikus oli kuus N-orienteeritud 4,4'-bipüridiini molekuli. Kihi katvuseks arvutati välja  $6,9 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> = 4,2 molekuli/nm<sup>2</sup>.

Potentsiaalil ( $U$ )  $-0,23$  V tekkis teine monokiht. Korduvühikuks oli jällegi parallelogramm, aga erinevate haaradega:  $a = 1,15$  nm,  $b = 2,5$  nm ja nurgaga  $74^\circ$ . Selline korduvühik sisaldas üheksa N-orienteeritud 4,4'-BP molekuli, mis olid aga juba natuke kallutatud pinna suhtes (muutumas perpendikulaarsemaks). Kihi katvuseks oli  $5,7 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> = 3,4 molekuli/nm<sup>2</sup>.

Kolmas monokiht tekkis potentsiaalil  $-0,32$  V. Korduvühik oli parallelogrammi kujuline  $a = 1,15$  nm ja  $b = 1,3$  nm haaradega ning  $71^\circ$  nurgaga. Selline korduvühik sisaldas kolm N-orienteeritud 4,4'-BP molekuli, enam kallutatud pinna suhtes (peaaegu perpendikulaarselt). Kihi katvuseks arvutati välja  $3,4 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> = 2,1 molekuli/nm<sup>2</sup>.

Töös [16] uuriti adsorptsiooni Cu(111) pinnal kasutades CV, SEIRAS ja STM meetodeid. Katseid läbi viidi 0,1 M HClO<sub>4</sub> lahuses, mis tähendab, et 4,4'-BP lämmastikud olid mõlemad protoneeritud (4,4'-BPH<sub>2</sub><sup>2+</sup>).

Potentsiaalivahemikus  $-0,25$  V kuni  $+0,2$  V tekkis kiht, mis koosnes paralleelselt orienteeritud 4,4'-BPH<sub>2</sub><sup>2+</sup> ionidest. Korduvühikuks oli neli 4,4'-BPH<sub>2</sub><sup>2+</sup>iooni 3:4 sümmeetriaga. Korduvühik oli parallelogrammi kujuline haaradega  $a = 0,8$  nm ja  $b = 1$  nm, nurkadega  $60^\circ$  ja  $120^\circ$ .

Potentsiaalil  $-0,36$  V tekkis teine kiht. Selles kihis olid juba adsorbeerunud mitte 4,4'-BPH<sub>2</sub><sup>2+</sup>ioonid, vaid 4,4'-BPH<sub>2</sub><sup>+</sup>radikaalid, mis eelistasid perpendikulaarset orientatsiooni pinnal. STM pildil olid hästi nähtavad molekulide naaberread (110) ja (121) suunaga. Erinevad read kohtusid  $150^\circ$  nurga all. Sama tüüpi ridade omavaheline kaugus oli umbes 2,2 nm. Iga teine molekul paiknes umbes 0,03 nm võrra kõrgem. Eelnevat seletati sellega, et molekulid olid adsorbeerunud vaheldumisi *top* ja *bridge* positsioonides. Samas molekulide vahekaugus reas oli umbes 0,4 nm. SEIRAS meetodi rakendamisel potentsiaalil  $U < -0,3$  tekkisid uued piigid, mida oli võimalik seletada ainult kahe radikaali vahelise laengu transleerimisega. Korduvühiku parameetreid ei määratud [16].

Töös [6] uuriti 4,4'-BP adsorptsiooni Bi(111) pinnal kasutades CV, EIS, SEIRAS, STM ja DFT meetodeid. Katseid viidi läbi  $3 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $3 \cdot 10^{-4}$  M 4,4'-BP lahuses, milles oli 0,5 M ja 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Seega oli tegemist 4,4'-BPH<sup>+</sup> ionidega.

Potentsiaalil -0,6 V saadud STM pilt 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lahuses näitas, et tekkisid 4,4'-BPH<sub>2</sub><sup>+</sup> radikaalide molekulide read, mille korduvühikuks pakuti välja ristkülik külgedega  $a = 2,7$  nm ja  $b = 0,9$  nm. 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lahuses adsorbeerunud kiht oli hõredam. Korduvühikuks pakuti välja ristkülik külgedega  $a = 2,6$  nm ja  $b = 1,5$  nm.

DFT arvutusi viidi läbi kolmes sammus. Esimeses sammus arvutati interaktsioonienergia sõltuvus kaugusest 4,4'-BP lämmastiku aatomi ja Bi<sub>24</sub> klasteri pinna vahel [6]. Selleks kasutati kolme võimalikku orientatsiooni ning kuut positsiooni. Teisel sammul kasutati perioodilist Bi(111) pinnamudelit ja arvutati pinnaenergia kasutades vdW-DF2 ja M06-L funktsionaale ning GPAW koodi. Kolmandal sammul optimeeriti 4,4'-BP molekule vismuti pinnal, kasutades vdW-DF2 funktsionaali, kuni aatomivahelised jõud olid väiksemad kui 0,10 eV/nm. Optimeeritud struktuuridega viidi läbi arvutused, et saada PBE, vdW-DF2 ja M06-L interaktsioonienergiad.

DFT arvutused näitasid, et üksik molekul eelistab adsorbeeruda oma aromaatsete tuumadega paralleelselt Bi(111) pinnale. 4,4'-BP protoneeritud radikaalid adsorbeeruvad aromaatsete tuumade vahelise van der Waalsi jõudude tõttu molekulide reas hoopis perpendikulaarselt pinnale.

Töös [17] analüüsiti 4,4'-BP adsorptsiooni Cd(0001) pinnal kasutades CV, SEIRAS, STM, EIS ja DFT meetodeid. Katseid viidi läbi 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $1 \cdot 10^{-5}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M 4,4'-BP lahuses. 4,4'-BP molekulid lahuses olid molekulaarses vormis.

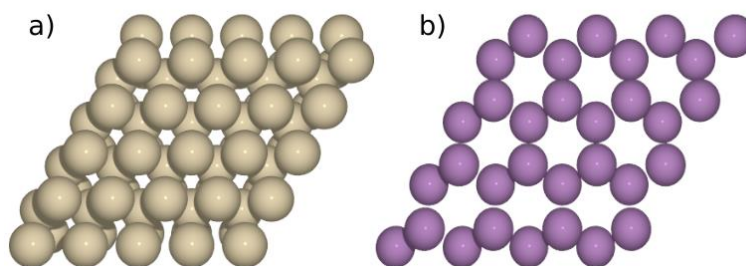
STM pilt tehti -1,25 V potentsiaalil (pilti visualiseerida oli võimalik ainult -1,20 V kuni -1,30 V potentsiaalivahemikus). Tekkisid paralleelsed molekulide kaksikread. Korduvühikuks pakuti välja kuuest molekulist väljakujunenud ristküliku külgedega  $a = 2,7$  nm ja  $b = 0,52$  nm. Kihi katvuseks arvutati välja  $4,73 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> = 2,8 molekuli/nm<sup>2</sup>. Negatiivsematel potentsiaalidel kui -1,20 V tekkisid tihedamad molekulide read, aga seda ei olnud võimalik visualiseerida *in situ* STM meetodiga, sest oleks vaja rakendada liiga madalat tunnelvoolu.

DFT arvutustes kasutati Cd(0001) mudelina kolme kaadmiumi kihti, kus igas kihis oli 25 kaadmiumi aatomit. Võreparameetriteks võeti  $a = 2,9793$  Å ja  $b = 5,6196$  Å. Leiti, et üksik molekul eelistas adsorbeeruda Cd(0001) pinnale paralleelse orientatsiooniga. Molekulide ridades interakteerus 4,4'-BP pinnaga lämmastiku elektronpaari kaudu, aga orientatsioon oli peaaegu perpendikulaarne.

# Metoodika kirjeldus

## Mudelid

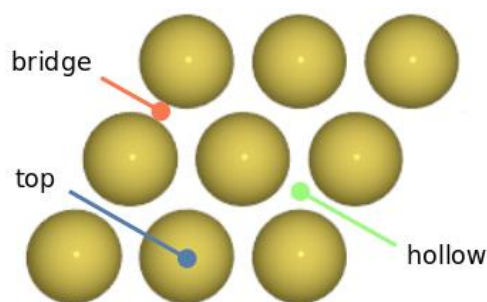
Käesolevas töös kasutati kolme erinevat võre tüüpi: heksagonaalset kaadmiumi korral, romboeedrilist vismuti ja antimoni korral ning tahktsentreeritud kuubilist vase, kulla, ja elavhõbeda korral. Au(111) ja Cu(111) jaoks saadi võreparameetreid ASE tarkvarast [18]. Bi(111), Cd(0001), Hg ja Sb(111) jaoks saadi võreparameetrid järgnevatest allikatest [19–22]. Joonisel 2a on kujutatud Cd(0001) pind, mida kasutati arvutustes. Kaadmiumi korral kasutati kolme kihti, igas kihis on 25 aatomit. Joonisel 2b on kujutatud Bi(111) pinna pealne kiht, mida kasutati arvutuste teostamiseks. Kiht koosneb 32 vismuti aatomist. Teiste metallide korral koosnes mudelraku pealne kiht: Au<sub>25</sub>, Cu<sub>36</sub>, Sb<sub>16</sub> ja Hg<sub>25</sub>. Pinna aatomite arvu varieeriti selliselt, et saavutada sarnast 4,4'-BP-i tihedust pindala ühiku kohta. *x,y*-tasandil määrasid mudelraku suuruse vastava metalli kristallograafia ja pinna aatomite arv. *z*-telje pikkus oli määratud ülevalt ja alt võrdselt lisatud tühiruumi (n.n. vaakumi) sõltuvalt metalli peale paigaldatud 4,4'-BP molekuli orientatsioonist.



**Joonis 2.** a) Kaadmiumi mudel, b) vismuti mudel.

**Tabel 1.** Metallide võre- ja pinnaparametrid.

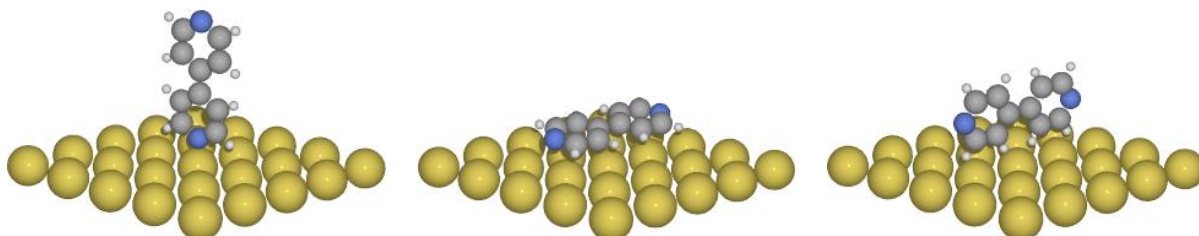
	Au(111)	Bi(111)	Cu(111)	Cd(0001)	Hg	Sb(111)
Süngoonia	kuubiline	trigonaalne	kuubiline	heksagonaalne	–	trigonaalne
Kristallvõre parameetrid / Å	$a = 4,08$	$a = 4,54$ $c = 11,8$	$a = 3,62$	$a = 2,98$ $c = 5,62$	–	$a = 4,35$ $c = 11,27$
Pinna aatomite lühim vaheline kaugus / Å	2,89	4,54	2,55	2,98	3,01	4,35



**Joonis 3.** Uuritud adsorptsioonipositsioonid metalli pinnal.

Joonisel 3 kujutati selles bakalaaurusetöös arutletud adsorptsioonipositsioone metalli pinnal. Tahktsentreeritud ja heksagonaalse võredega metallide korral eristati mitmeid positsioone. Näiteks Cu(111) pinnal on süstemaatiliselt uuritud mitu positsiooni (Lisa 3). Allpool defineeritud adsorptsioonienergia väärtuste järgi eristati kolme põhilist adsorptsiooni positsiooni: *bridge*, *hollow* ja *top*. Vismuti ja antimoni korral uuriti sarnaseid positsioone vastavalt kirjeldusele viitest [6].

Joonis 4 kujutab selles töös analüüsitud 4,4'-BP molekuli orientatsioone metalli pinnal. Kaugust mõõdetakse 4,4'-BP lämmastiku aatomilt pinna tasandini. Vasakult paremale: N-orientatsioon (sidumine lämmastiku vaba elektronpaari kaudu), par-orientatsioon (interakteerumine  $\pi$ -süsteemi kaudu) ja per-orientatsioon (interakteerumine C–H-sidemete kaudu).



**Joonis 4.** Uuritud 4,4'-BP üksikmolekuli orientatsioonid pinnal: N-orientatsioon, par-orientatsioon ning per-orientatsioon.

Üksikmolekuli adsorptsioonienergia arvutamiseks kasutati valemit:

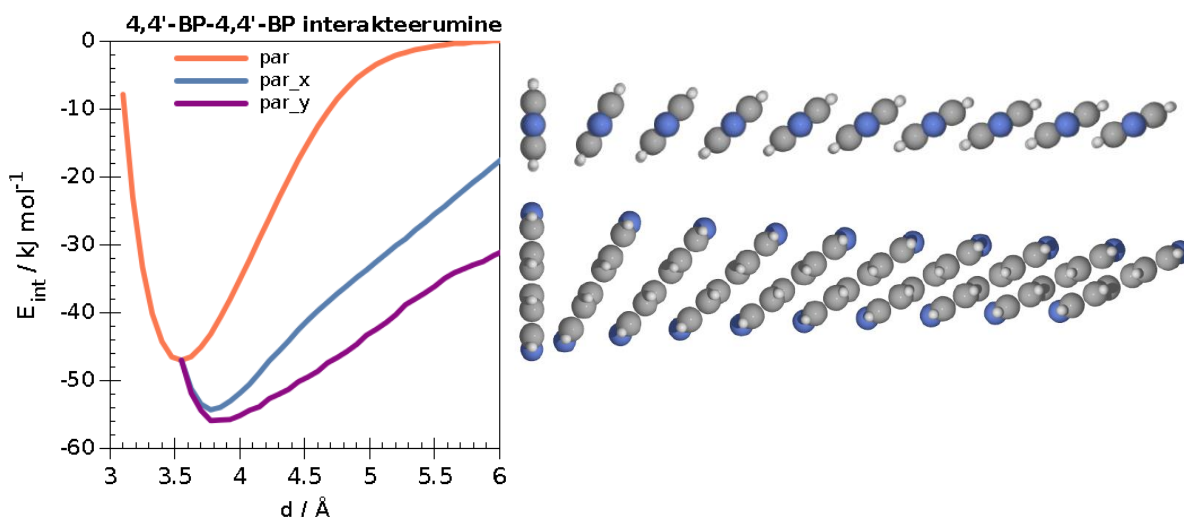
$$E_{\text{ads}}(d) = E_{\text{süs}}(d) - E_{\text{pind}} - E_{\text{mol}}, \quad (1)$$

kus  $E_{\text{ads}}(d)$  on 4,4'-BP–metalli adsorptsioonienergia,  $E_{\text{süs}}(d)$  on kogu süsteemi energia, ehk metall koos 4,4'-BP molekuliga adsorbeerunud kaugusel  $d$  metalli tasapinnalt,  $E_{\text{pind}}$  on metalli kihi energia ja  $E_{\text{mol}}$  on vastavas orientatsioonis 4,4'-BP molekuli energia [6].

4,4'-BP molekulist koosneva rea moodustamise energia arvutamiseks kasutati valemit:

$$E_{\text{int}}(l, d) = E_{\text{rida}}(l) + E_{\text{ads}}(a, d), \quad (2)$$

kus  $E_{\text{ads}}(a, d)$  on keskmistatud 4,4'-BP–metalli adsorptsioonienergia ning  $E_{\text{rida}}(l)$  on ühe 4,4'-BP molekuli interaktsioon teiste 4,4'-BP molekulitega lõpmatus reas milles kahe naabermolekuli vaheline kaugus on  $l$ . Energia profiili  $E_{\text{rida}}(l)$  arvutati järgmiselt. Esiteks, hoiti 4,4'-BP molekuli molekulid üksteise suhtes paralleelselt ning, varieerides  $l$  väärtust, leiti energia miinimumi 3,72 Å juures. Sarnase tulemuseni jõuti viites [6] 4,4'-BP molekulide dimeeri puhul. Teiseks, sõltuvalt vahekaugusest  $l$ , pöörati molekulid nii, et naabermolekuli tasandite vaheline kaugus oleks 3,72 Å. Tulemusena saadi energiaprofiilid, mis on toodud joonisel 7.



**Joonis 5.** 4,4'-BP–4,4'-BP interaktsioonide energiaprofiilid. *par* vastab lõpmatule reale, milles kõik 4,4'-BP molekulid paiknevad paralleelselt. *par\_x* vastab lõpmatule reale, milles 4,4'-BP molekulid on N–N telje suhtes ümber pööratud (nagu skemaatiliselt näidatud paremal üleval) nii, et naabermolekulide minimaalne kaugus on 3,72 Å. *par\_y* vastab lõpmatule reale, milles 4,4'-BP molekulid on kaldunud (nagu skemaatiliselt näidatud paremal all) nii, et naabermolekulide minimaalne kaugus on 3,72 Å.

Lisaks 4,4'-BP molekuli energiatele lõpmatus reas, nagu on üleval kirjeldatud, arvutati ka üksiku molekuli adsorptsioonienergiad selleks, et liigendada iga motiivi interaktsioonienergiad nende põhikomponentideks: 4,4'-BP–4,4'-BP ja 4,4'-BP–metall interaktsioonideks. Tulemusena defineeriti 4,4'-BP–4,4'-BP ja 4,4'-BP–metalli interaktsioonidele täpseid kordajaid selleks, et koostada mudeleid, mis on võimelised ennustama antud 4,4'-BP molekuli ansamblite adsorptsioonienergiad. Selles töös piirduti valiku 4,4'-BP molekuli ridade struktuurmotiivide uurimisega, mis tagas erinevate metastabiilsete struktuuride usaldusväärse energia hinnangu. Eeldati, et 4,4'-BP molekulide lõpmatu rida perioodiga  $l$  paikneb valitud metalli pinnalt võreparameetriga  $a$  kaugusel  $d$ . Kuna antud metalli pinnal on adsorptsiooni positsioonide vahelised kaugused määratud võreparameetriga ning need kaugused ei vasta alati valitud  $l$ -perioodile, hinnati  $E_{\text{ads}}(a, d)$  arvutuslikult. Eeldati, et 4,4'-BP–4,4'-BP ja 4,4'-BP–metall on

aditiivsed suurused ning nende väärtused adsorbeerunud rea korral on sama, mis on vastavalt vaba 4,4'-BP molekuli molekulide rea puhul ja üksiku adsorbeerunud 4,4'-BP molekuli puhul. Eelkõige lihtsustuse mõttes valiti  $d$  väärtus, mis vastab  $E_{\text{ads}}(d)$  miinimumile. Seejärel, selleks et hinnata 4,4'-BP molekuli molekuli interaktsiooni suvalises positsioonis, sobitati eelnevalt arvatud brg, hlw ja top positsioonide  $E_{\text{ads}}$  järgi nende vaheliste positsioonide  $E_{\text{ads}}$  kasutades koosinusfunktsiooni. Joonis 8 illustreerib kirjeldatud lähenemisviisi. Lõpuks,  $N$  molekulist koosneva rea jaoks arvutati keskmine 4,4'-BP molekuli interaktsioonienergia metalliga. Moodustunud reas paiknes iga 4,4'-BP molekul positsioonis, mis oli määratud  $l$  ja  $a$  väärtustega. Tulemused koondusid  $N > 100$  puhul. Niimoodi, algebraliselt arvutati rea moodustumise energiat lähtudes DFT tasemel arvatud 4,4'-BP–4,4'-BP ja 4,4'-BP–metall energiaprofiilidest. DFT arvutuste puhul kasutati nii lihtsat GGA kui ka uuendset vdW funktsionaale.

## GGA ja vdW-DF tihedusfunktsionaalid

Kohn–Sham tihedusfunktsionaali teoorias on süsteemi koguenergia väljendatud kui funktsionaal laengutihedusest ( $\rho$ ):

$$E(\rho) = T(\rho) + \int dr v_{\text{ext}}(r)\rho(r) + E_{\text{H}}(\rho) + E_{\text{xc}}(\rho), \quad (3)$$

kus  $T$  on Kohn–Sham-i kineetiline energia,  $v_{\text{ext}}$  on väline potentsiaal,  $E_{\text{H}}$  on Hartree energia ning  $E_{\text{xc}}$  on elektronide vahetus- ja korrelatsioonienergia.

Üldistatud gradiendi lähenduses (GGA) sõltub vahetus- ja korrelatsioonienergia tihedusgradiendist  $\nabla\rho$ . Praeguse seisuga on GGA funktsionaalid kõige rohkem kasutatavad funktsionaalid. Üks levinumatest GGA funktsionaalidest on Perdew-i, Burke-i ja Ernzerhof-i (PBE) funktsionaal [23], mida rakendati selles töös.

Laialt kasutatavad lokaalsed ja pool-lokaalsed funktsionaalid tagavad kovalentsete ja iooniliste sidemete täpse kirjelduse. Ometi ei suuda nad reprodutseerida mittelokaalseid dispersioonijõude, konkreetsemalt öeldes van der Waalsi (vdW) interaktsioone. Van der Waalsi tihedusfunktsionaal (vdW-DF) [24] töötati välja selleks, et kirjeldada vdW interaktsioone mittelokaalse korrelatsiooniliikme kaudu. Funktsioon näeb välja selline:

$$E_{\text{xc}}^{\text{vdW-DF}} = E_{\text{x}}^{\text{GGA}} + E_{\text{c}}^{\text{LDA}} + E_{\text{c}}^{\text{nl}}, \quad (4)$$

kus  $E^{\text{GGA}}$  on GGA vahetusenergia,  $E^{\text{LDA}}$  on lokaalse tiheduse lähenduse (LDA) [25] korrelatsioonienergia ning  $E^{\text{nl}}$  on mittelokaalne parandusliige.

$E^{\text{nl}}$  on määratud valemiga:

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2)\varphi(q_1, q_2, r_{12})dr_1dr_2, \quad (5)$$

kus  $r_{12} = |r_1 - r_2|$  ning  $q_1$  ja  $q_2$  on universaalfunktsiooni väärtused. See võrrand (5) on hästi sobiv integratsiooni tuumateguriteks lahutamisel ning kiire Fourier' teisenduse rakendamisel kooskõlalise potentsiaali arvutamiseks [26].

### **Artuvuste teostus**

Kõik arvutused selles töös teostati, kasutades GPAW koodi, mida rakendati DFT *Projector Augmented Wave* formalismi raames. Edasi vaadeldakse mõningaid olulisi DFT rakendamise aspekte, mis on asjakohased GPAW koodile [27]. Näidisskriptid kasutatud parameetritega on toodud Lisas 3.

### **Baaskomplektid**

Kohn–Sham-i võrrandite lahendamiseks peavad lainefunktsioonid olema arvutuste teostamiseks mugavalt esindatud. GPAW koodis võivad lainefunktsioonid olla esindatud kasutades kahte erinevat baaskomplekti: reaalse ruumi võrgustikku või lokaliseeritud baasi, mis koosneb aatomorbitaalide lineaarsest kombinatsioonist (LCAO). Antud töös rakendati teist varianti, et vähendada arvutuslikke kulusid vastuvõetava täpsuse säilitamisega.

### **Reaalse ruumi võrgustik**

Reaalse ruumi võrgustiku kasutamine elektronstruktuuri arvutamiseks on suhteliselt uus meetod, võrreldes rohkem traditsioonilise tasalainete baasiga. Reaalse ruumi meetoditel on mõned eelised võrreldes tasalainete meetoditega. Tasalainete baas kehtestab loomupäraselt perioodilisi piirilisi tingimusi, aga reaalse ruumi võrgustik võimaldab perioodiliste tingimuste painduvat käsitlust. Tasalainete meetoditel kasutatud Fourier' teisendusi on väga raske efektiivselt paralleliseerida, samal ajal aga reaalse ruumi paralleelisatsioon on väga efektiivne, mis nõuab ainult väikseid kommunikatsiooni lisakulusid arvuti protsessorite poolt. Nagu tasalainete korral võib ka reaalse ruumi võrgustiku korral täpsust süstemaatiliselt muuta ühe parameetriga, võrgustiku sammuga (sarnaselt kineetilise energia väljalõikega tasalainete meetoditel). Selles töös kasutati 0,16 Å võrgustiku sammu iga mudeli jaoks. Võrgustiku režiimis esindatakse lainefunktsioone kolmedimensionaalses reaalse ruumi võrgustikus. Diferentsiaaloperaatorid, näiteks kineetilise energia operaator, on esindatud piiratud-erinevuse meetoditega. Võib kasutada võrgustiku alusel välja töötatud algoritme ning ka Poissoni võrrand on lahendatav kui kasutada multivõrgustiku meetodeid.

## DFT arvutuste vead

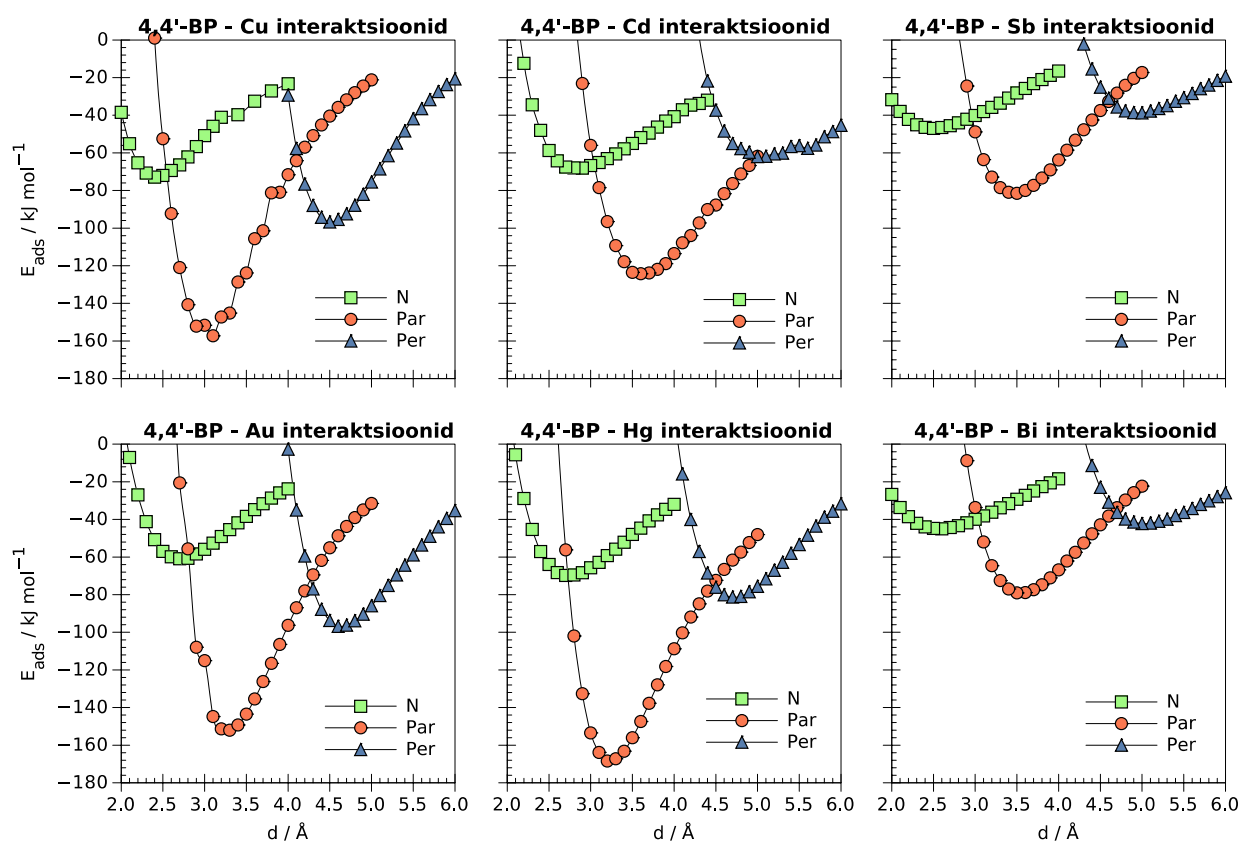
Kõige olulisemad arvutuste vead selles töös olid põhjustatud niinimetatud munakarbi (*eggbox*) efektist [28]. Niimoodi nimetatakse numbrilist viga, mis on seotud ruumi mittehomogeensusega, kui kasutatakse piiratud võrgustiku resolutsiooni. Kui süsteem koosneb suurest aatomite hulgast, mis asuvad perioodilises rakus, siis selle süsteemi energia transleerimine on muutumatu. Kuid tänu piiratud võrgustiku resolutsioonile ei ole transleerimine õige sümmeetriaga operatsioon, välja arvatud juhul, kui transleeritakse energiat võrgustiku täisarvulise sammuga. Seega, kuna süsteemi või selle osa järk-järgult transleeritakse, nagu energiaprofiili arvutamisel, hakkab energia üldjuhul võnkuma ruumilise sagedusega, mis vastab võrgustiku resolutsioonile. Näiteks paistab munakarbi efekt Joonisel 6 „4,4'-BP-Cu interaktsioonid“ graafikul. Selleks, et selle efekti mõju elimineerida soovitatakse kasutada tasalainete meetodit. Selles töös aga kasutati LCAO meetodi, mis annab tulemustele väikese munakarbi vea. Samuti võib LCAO meetodi puhul esineda baaskomplekti superpositsiooni viga, kuid see meetod on tunduvalt kiirem ning nõuab vähem ressursse, võrreldes tasalainete meetodiga. Selleks, et vältida numbriliste vigade allikaid, minimiseeriti munakarbi efekte iga adsorptsioonienergia korral, nii palju kui võimalik, asetades aatomeid vastavas mudelsüsteemis identsetele positsioonidele 3D reaalse võrgustiku ruumi suhtes.



# Tulemused ja tulemuste analüüs

## Üksikmolekuli adsorptsioonienergia

4,4'-BP adsorptsiooni energetikat uuriti Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg ja Sb(111) pindadel. Joonisel 6 kujutati iga metalli kohta kõigi orientatsioonide adsorptsioonienergiad soodsaimates positsioonides.  $E_{\text{ads}}$  on 4,4'-BP – metalli adsorptsioonienergia (Valem 1),  $d$  on kaugus metalli tasapinnalt lämmastikuni. Detailsemad positsioonide võrdlemisgraafikud on toodud Lisas 1.



**Joonis 6.** Adsorptsioonienergia sõltuvused 4,4'-BP molekuli ja metalli pinna vahekaugusest iga orientatsiooni ja metalli korral.

Joonise 6 graafikud näitavad, et 4,4'-BP üksikmolekul eelistab adsorbeeruda aromaatsete tuumadega paralleelselt pinnale iga uuritud metalli korral. Kõige tugevamini adsorbeerub 4,4'-BP par-orientatsiooniga Hg, Cu(111) ja Au(111) pindadele. Elavhõbeda korral on energetiliselt kõige soodsam *top* positsioon (Lisa 1), milles 4,4'-BP lämmastiku kaugus pinnalt on 3,2  $\text{\AA}$ . Kulla korral on soodsaim *bridge* positsioon, aga teised positsioonid on peaaegu sama energia väärtustega (Lisa 1). Kulla pinna ja 4,4'-BP lämmastiku vaheline kaugus on samuti 3,2  $\text{\AA}$ . Vase korral on soodsaim *top* positsioon ja, sarnaselt kullaga, teiste positsioonide energia väärtused peaaegu ei

erine madalaimast (Lisa 1). Kaugus vase pinnalt 4,4'-BP lämmastikuni on 3,0 Å. Nõrgemini interakteerub uuritav molekul Cd(0001) ja eriti Sb(111) ja Bi(111) pindadega. Selliste metallide korral ei mägni positsioon olulist rolli par-orientatsiooni korral, samuti nagu vase ja kulla korral. Kaadmiumi pinna ja 4,4'-BP vaheline kaugus on 3,7 Å, vismuti korral on kaugus 3,6 Å ja antimoni juhul  $d = 3,4$  Å (Joonis 6). Par-orientatsiooni adsorptsioonienergia absoluutväärtus erinevate metallide korral kahaneb järjekorras: Hg > Cu ~ Au > Cd > Sb ~ Bi.

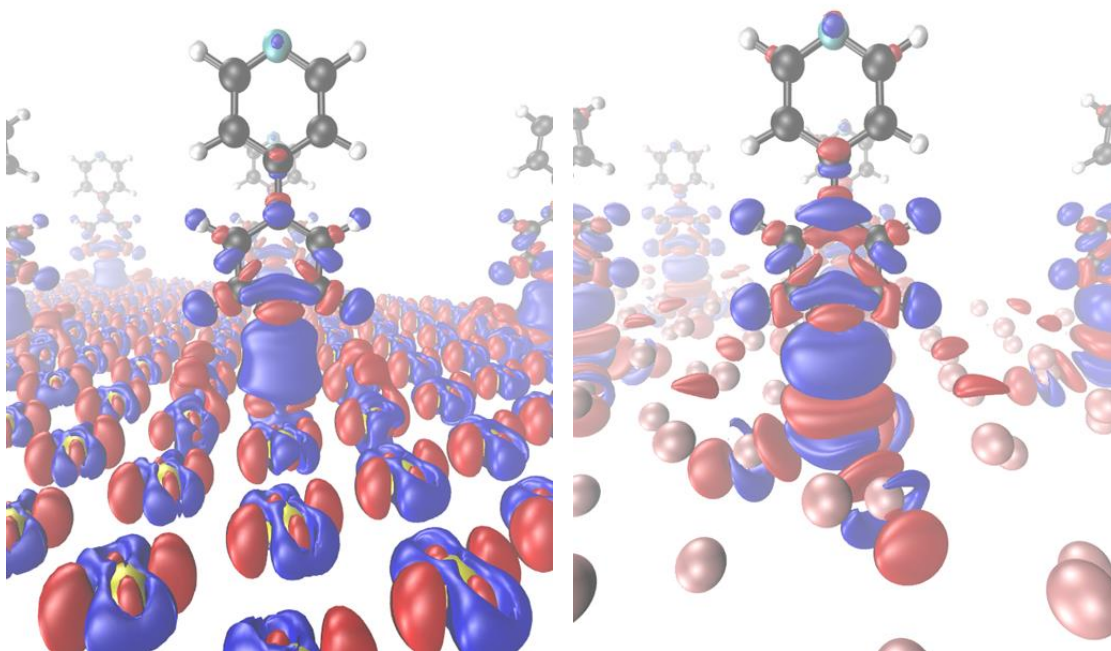
Aromaatsete tuumadega perpendikulaarselt pinnale adsorbeerumine on energeetiliselt soodsam Cu(111), Au(111) ja Hg pindade korral (Joonis 6). Vase ja kulla pindadele adsorbeerub 4,4'-BP võrdse energiaga, elavhõbeda korral on energia juba ~20 kJ/mol nõrgem. Positsioonid iga metalli juhul peaaegu energeetiliselt ei erine (Lisa 1). Vase ja uuritava molekuli lämmastiku vaheline kaugus on 4,5 Å, kulla korral  $d = 4,6$  Å ja elavhõbeda korral  $d = 4,7$  Å. Kaadmium on juba vähem soodne pind uuritava molekuli adsorptsiooniks. Siin *hollow* positsioon on teistest positsioonidest märgatavalt kõrgema energiaga (Lisa 1). Kaadmiumi korral  $d = 5$  Å. Ka antimoni ja vismuti korral  $d = 5$  Å. Antimon ja vismut interakteeruvad 4,4'-BP-ga teistest metallidest tunduvalt nõrgemini. Vastavalt Joonisele 6 kahaneb per-orientatsiooni adsorptsioonienergia absoluutväärtus erinevatel metallidel järjekorras: Cu ~ Au > Hg > Cd > Sb ~ Bi.

4,4'-BP interakteerumine metallide pindadega lämmastiku vaba elektronpaari kaudu on energeetiliselt vähem soodne. Kusjuures, Cu(111), Hg ja Cd(0001) korral on see kõige madalam ja peaaegu võrdne adsorptsioonienergiaga. Erinevus on selles, et kaadmiumi ja vase pindadele adsorbeerub 4,4'-BP *top* positsioonis, mis on teistelt positsioonidelt märgatavalt soodsaim. Elavhõbeda korral energia seisukohast adsorptsiooni positsioonid üksteisest ei erine. Ka Au(111) korral ei mängi positsioon rolli. Sb(111) ja Bi(111) on jällegi teistest halvemini interakteeruvad 4,4'-BP molekuliga, kuid siin tekib huvitav olukord, kus positsioonid mängivad väga olulist rolli. Eelkõige *bridge* positsioon on eelistatum, järgneb *hlw* positsioon ja *top* positsioon on eelnevatest umbes 20 kJ/mol kõrgema energia väärtusega. See kehtib nii vismuti ( $d = 2,6$  Å), kui ka antimoni ( $d = 2,5$  Å) korral. Joonisel 6 on näha, et N-orientatsiooni adsorptsioonienergia absoluutväärtus erinevatel metallidel kahaneb järjekorras: Cu ~ Cd ~ Hg > Au > Sb ~ Bi.

### **Laengutiheduse muutused 4,4'-bipüridiini adsorptsioonil**

Elektrontiheduse arvutused viidi läbi GPAW koodiga, kus eelpool kirjeldatud süsteemide korral arvutati ka kõikide elektronide tihedus (*all electron density*). Eraldi arvutati metallipinna, 4,4'-BP molekuli ning metalliga koos adsorbeerunud 4,4'-BP molekuliga laengutihedused. Laengutiheduse muutus (charge density difference, CDD) saadi süsteemi laengutihedusest metallipinna ja 4,4'-BP lanegutiheduste mahalahutamisel. Joonisel 7 näidatud tulemustes tähistab negatiivne väärtus

(sinine) elektronide defitsiiti ning positiivne (punane) tähistab piirkonda, kus on esialgselt kõrgem elektrontihedus. Kulla korral on N-orientatsioonis ja *top* positsioonil näha, et laengutiheduse ümberjaotumine toimub terve metallipinna ulatuses. Kõige suuremad muutused toimuvad aga metallipinna ja lämmastiku vahel, kus elektronid nihkuvad 4,4'-bipüridiinilt metallile ning seovad end metalliga (4,4'-BP ümbruse metallide elektrontiheduse positiivne osa on suurem, kui ülejäänud metallidel). Antimoni korral ei toimu N-orientatsioonis ja *brg* positsioonil metallipinnal nii suurt elektronide ümberpaigutust, muutus toimub vaid 4,4'-BP ümbruses. Ka siin on kõige suurem muutus just 4,4'-BP ja metallipinna vahel, kuid antud juhul nihkuvad elektronid metallile lähemale ning ei seo end pinnaga nii tugevasti kui kulla korral. Joonisel 7 näidatud laengutiheduse muutus on kvalitatiivses kooskõlas arvatud adsorptsioonienergiate väärtustega. CDD analüüs on illustratiivne, kuid on vähem informatiivne võrreldes kompaktselt projekteeritud olekute tiheduse analüüsiga.

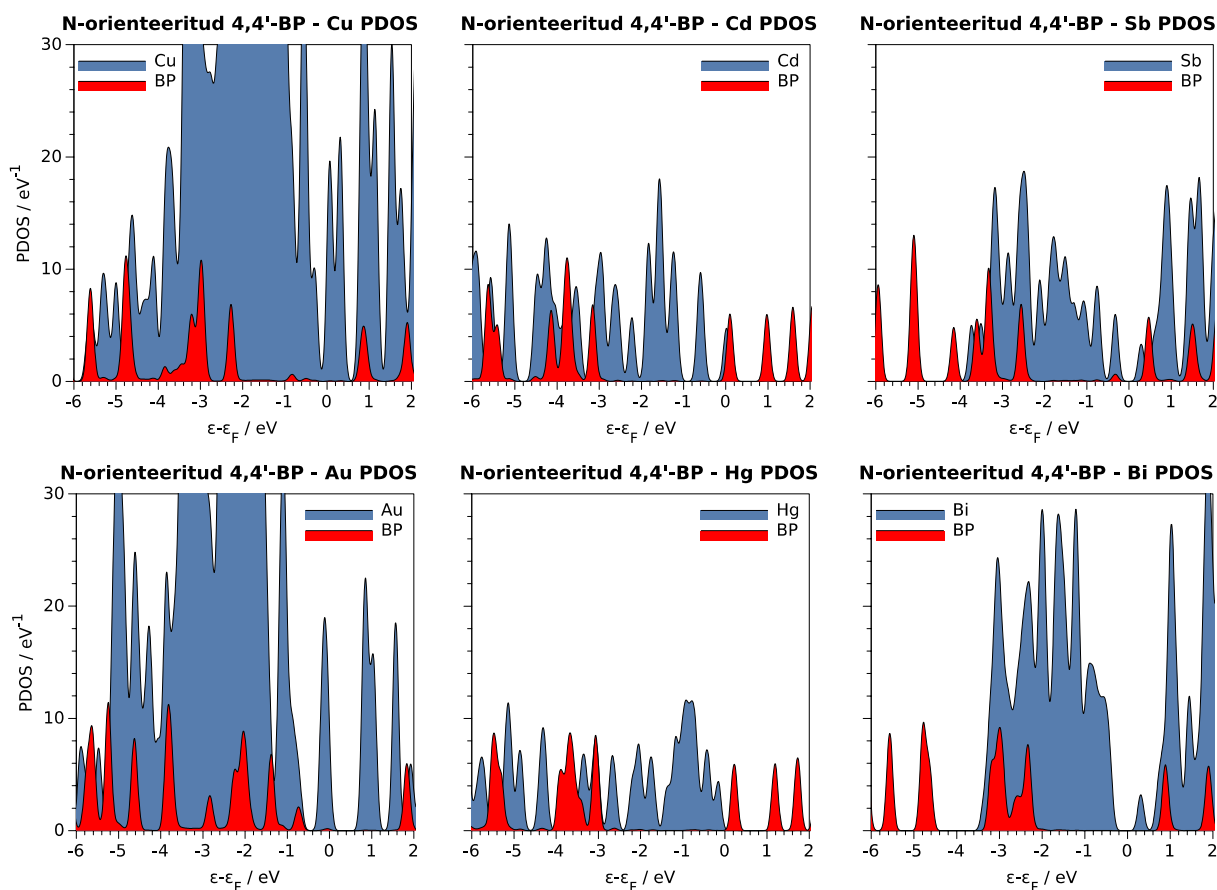


**Joonis 7.** 4,4'-BP interakteerumine kulla ja antimoni pinnaga lämmastiku kaudu elektrontiheduse erinevuse tasemel (kuld vasakul, antimon paremal).

#### 4,4'-bipüridiini interaktsioonid metalliga

Joonisel 8 kujutatakse N-orienteeritud 4,4'-BP molekuli interaktsioone metallidega orbitaalide kattumise tasemel. Teiste orientatsioonide projekteeritud olekute tiheduse (PDOS) vs. oleku energia ( $\epsilon$ ) graafikuid on toodud Lisas 2. PDOS-i analüüsiti N-, par- ja per-orientatsiooniga süsteemides kõige madalaima adsorptsioonienergiaga positsioonide puhul. Igal graafikul vastab Fermi taseme energia ( $\epsilon_F$ ) nullnivoole. Seega negatiivsete  $\epsilon - \epsilon_F$  väärtustele väärtuste suunas paiknevad täidetud orbitaalid (alustades HOMO-st) ja positiivsete  $\epsilon - \epsilon_F$  väärtustele väärtuste

suunas asuvad täitmata orbitaalid (alustades LUMO-st). Esimeses lähenduses vastab negatiivne olekuenergia anoodsele ning positiivne katoodsele potentsiaalile,<sup>1</sup> vastavalt võrrandile:  $U - U_{PZC} = -(\varepsilon - \varepsilon_F) / e$ , kus  $e$  on elementaarlaeng ning  $U_{PZC}$  on null-laengu potentsiaal (*potential of zero charge*). Antud lähenemisel on tähelepanuta jäetud potentsiaalihüpped, mis on tingitud piirpinna struktuurist ja keemilisest koostisest, kuid on arvestatud metallile ja 4,4'-BP molekulile vastavate olekute joondumine üks teise suhtes.



**Joonis 8.** PDOS-id iga metalli korral.

Au ja Cu asuvad keemiliste elementide perioodilisussüsteemis ühes rühmas, samuti on ühes rühmas Cd ja Hg, ning Sb ja Bi, mis seletab vastavatel metall-paaride PDOS sarnasusi. Nii kulla kui ka vase korral võib märgata, et 4,4'-BP ja metalli orbitaalide kattuvuse alad on suured ning paiknevad Fermi tasemest allpool. Kulla ja vase korral on eristatavad väikesed piigid, mis vastavad uutele antisiduvale nivoole. Piiki  $-0,8$  eV väärtusel võib näha ainult N-orientatsiooni korral ja see viitab ühe 4,4'-BP orbitaali ja mõne metall orbitaalide interaktsioonile, mille tõttu antud 4,4'-BP

<sup>1</sup> Täpsemalt, negatiivne olekuenergia vastab vähem negatiivsele suhtelisele elektroodipotentsiaalile ( $U$ ) ning positiivne vastab rohkem negatiivsele suhtelisele elektroodipotentsiaalile. Elektrokeemilises eksperimendis pole sageli võimalik saavutada null-laengu potentsiaalist ( $U_{PZC}$ ) kõrgemaid potentsiaale. Lisaks on kogu mõõdetava skaalas  $U < 0$ , mis sageli tekitab segadust.

orbitaali nivoo alaneb ning ilmub mainitud piik (antisiduv nivoo). Kõik teised piigid kinnitavad, et 4,4'-BP sidumine kulla ja vase pindadega on tugev. Kui vaadata par-orientatsiooni (vaata Lisa 2), siis võib veenduda, et kattumised on väga tugevad, mis seletab par-orientatsiooni nii madalat adsorptsioonienergiat. Per-orientatsiooni korral kattuvused ei ole juba nii suure pindalaga, mis kinnitab üksikmolekuli suhteliselt kõrgema adsorptsioonienergia väärtusi, võrreldes par-orientatsiooniga.

Cd ja Hg korral asuvad 4,4'-BP täidetud orbitaalid madalamate energia väärtuste juures kui Au ja Cu korral. Samuti asub Cd korral 4,4'-BP LUMO orbitaal Fermi tasemel ja kattub seal metalli orbitaalidega. Elavhõbeda korral asub 4,4'-BP LUMO orbitaal natuke kõrgemal Fermi tasemest, aga võib märkida väikest kattumist metalli orbitaaliga, mis asub peaaegu Fermi tasemel. See võib tähendada, et kaadmiumiga interakteerudes moodustub 4,4'-BP molekulist radikaal ning elavhõbeda korral võib tekkida sama olukord. Orbitaalide kattuvused on suured ning vaadates üksikmolekuli adsorptsioonienergia väärtuseid, võib öelda, et N-orientatsiooni korral radikaali moodustumine soodustab sideme tekkimist. Par-orientatsiooni korral (vt. Lisa 2) elavhõbeda ja 4,4'-BP orbitaalid ei kattu Fermi tasemel ning teiste orbitaalide kattuvused on suurema pindalaga võrreldes kaadmiumiga. Kaadmiumi korral kattuvus Fermi tasemel jääb paigale.

Sb ja Bi korral on kattuvaid orbitaale märgatavalt vähem, võrreldes teiste metallidega. See seletab, miks nendele adsorbeerub 4,4'-BP kõige nõrgemini. Siin on erandiks see, et N-orientatsiooni ja per-orientatsiooni korral 4,4'-BP orbitaalide kattumine metalli orbitaalidega on võrdse pindalaga. Samuti on par-orientatsiooni kattumised suurema pindalaga. Kõik see kinnitab saadud üksikmolekuli adsorptsioonienergia väärtusi.

Elektrokeemia seisukohast võib ette ennustada, et 4,4'-BP molekuli redutseerumine Cd, Hg ja Sb elektroodidel võib toimuda „lihtsamini“ kui Cu ja Bi elektroodil, kuna 4,4'-BP LUMO paikneb Cd, Hg ja Sb korral Fermi tasemele lähemal. Kulla elektroodil tõenäoliselt 4,4'-BPH<sub>2</sub><sup>2+</sup> redutseerimist 4,4'-BPH<sub>2</sub><sup>+</sup> radikaaliks ei toimu kuna 4,4'-BP LUMO paikneb ~2 eV Fermi tasemelt kõrgemal. Kooskõlas PDOS analüüsiga 4,4'-BPH<sub>2</sub><sup>+</sup> on ridade moodustumist visualiseeritud STM abil Cu(111) ja Bi(111) pindadel. 4,4'-BP adsorptsiooni uuringud Cd(0001) ja Sb(111) elektroodidel on alustatud ja mõned perioodilised read on juba visualiseeritud, kuid täielik adsorptsiooni kirjeldus on veel teostamata.

#### **4,4'-bipüridiini read metalli pindadel**

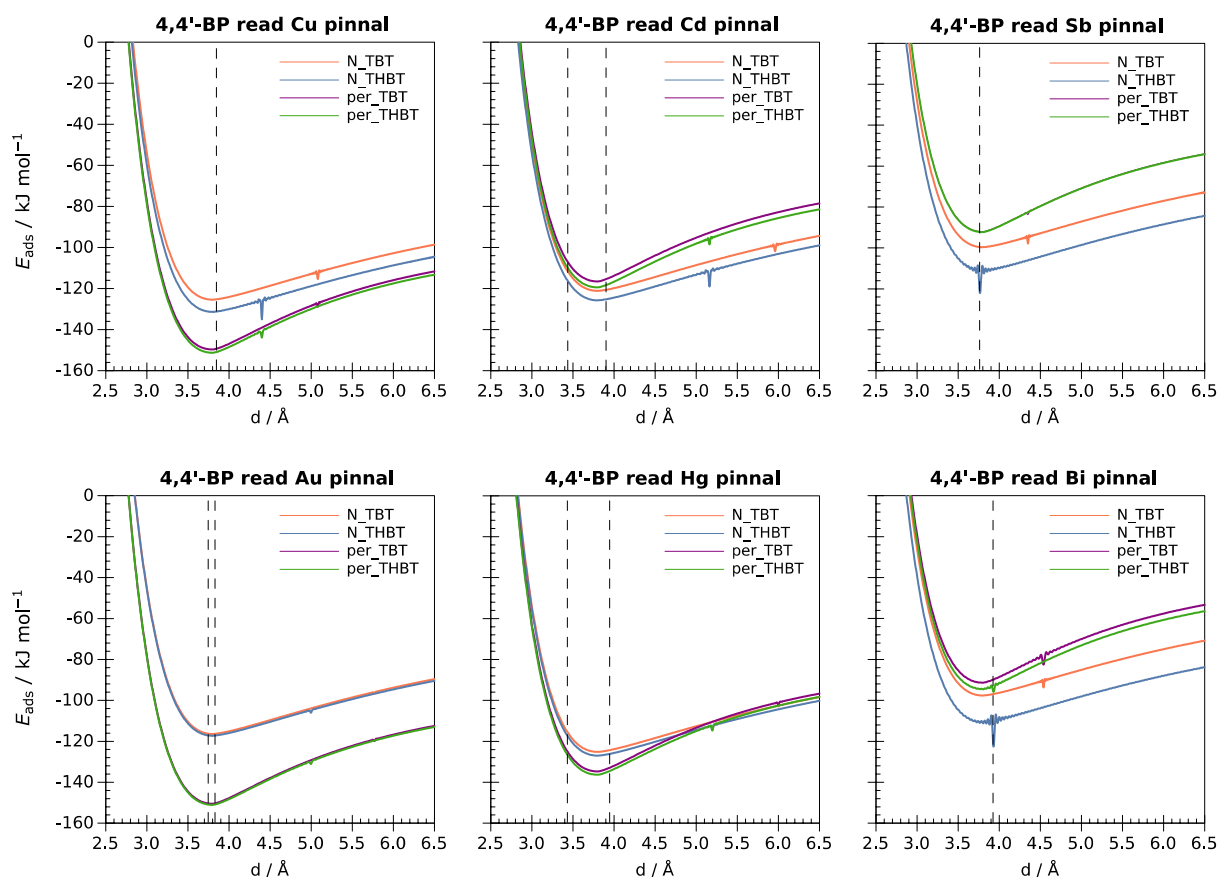
Kasutades 4,4'-BP–metall ja 4,4'-BP–4,4'-BP interaktsioonide energiad võib ette ennustada võimalikke ridu metalli pinnal. Saadud tulemusi on tarvis võrrelda eksperimentaalsete tulemustega (vt. Tabel 2, Tabel 3). See peaks andma ülevaate meetoodika usaldusväärsuse kohta. Kuna antimoni

ja elavhõbeda korral ei ole eksperimentaalseid tulemusi, siis võib neid võrrelda ainult siis, kui keegi viib eksperimendi läbi.

**Tabel 2.** Eksperimentaalsed tulemused töödest [6,14,16,17].

	N-orientatsioon	Par-orientatsioon	Per-orientatsioon
Au(111)	1) 4,2 molekuli/nm <sup>2</sup> <i>hlw-brg-brg, top-brg</i> 2) 3,4 molekuli/nm <sup>2</sup> , kallutatud <i>hlw-brg-brg</i> 2,1 molekuli/nm <sup>2</sup> , kallutatud, <i>hlw-brg-brg</i>	–	–
Bi(111)	–	–	0,8 molekuli/nm <sup>2</sup> 4,4'-BPH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <i>top-brg</i>
Cd(0001)	2,8 molekuli/nm <sup>2</sup> paarismolekulist read, kallutatud, <i>top-brg</i>	–	–
Cu(111)	–	1,4 molekuli/nm <sup>2</sup> 4,4'-BPH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <i>top-top</i>	1,7 molekuli/nm <sup>2</sup> , kallutatud 4,4'-BPH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <i>top-brg</i> ja <i>hlw-brg</i>

Joonisel 9 kujutati graafikuid, mis näitavad 4,4'-BP molekuli erinevate ridade suhtelist stabiilsust erinevatel metallidel. Samas on hästi jälgitavad lokaalsed miinimumid, mis võivad vastata metastabiilsetele struktuurimotiividele. Joonise 9 graafikud näitavad kahte N-orientatsiooni ja kahte per-orientatsiooni joont, mis vastavad kahte tüüpi ridadele. Par-orientatsiooni ei analüüsitud selles alapeatükis, kuna par-orientatsioonis 4,4'-BP molekulid ei moodusta tihedaid ridu [16]. Vase (per-orientatsioon) korral langeb energia järgi ennustatud rida kokku eksperimentaalselt kirjeldatud reaga (vt. Tabel 2, Tabel 3). Cu(111) korral on nähtav ainus olukord (Joonis 9), kus lokaalne miinimum (terav piik) on madalama energiaga. See tähendab, et kui N-orienteeritud molekulid asuvad *top*-positsioonidel kaugusel 4,4 Å üksteisest, siis selline rida võiks olla stabiilsem, kui 4,4'-BP molekuli molekulid asuvad energeetiliselt soodsamal kaugusel üksteisest (3,72 Å). Teine piik 5,1 Å juures vastab teise võre suuna *top-top* positsioonidele. Eksperimendis STM abil visualiseeritud ridade periood vastab 4,4'-BP molekulite vahekaugusele 3,72 Å ([16], Tabel 2). Miks ei realiseeru read mis vastavad lokaalsetele miinimumitele? Võimalik, et seetõttu, et „*Natura abhorret vacuum*“, ehk teiste sõnadega kuna vastavad hõredad struktuurid ei kannata rõhku elektrolüüdi poolt.



**Joonis 9.** Ridade suhtelise stabiilsuse hindamisgraafikud

(TBT – *top-brg-top*, THBT – *top-hlw-brg-top*)

Joonisel 9 selgelt eristatavad lokaalsed miinimumid tekivad olukorras, kus erinevatel positsioonidel metalli pinnal on 4,4'-BP molekuli adsorptsioonienergia erinev. Seega, kulla ja elavhõbeda puhul, millel adsorptsioonienergia praktiliselt ei sõltu 4,4'-BP positsioonist metalli pinnal, puuduvad Joonisel 9 lokaalsed miinimumid, väljaarvatud üks, mis asub kulla korral 5,0 Å juures ning elavhõbeda korral 5,2 Å juures. Vaadates Lisas 1 olevatele positsioonide graafikutele selgub, et lokaalsete miinimumide puudust võib seletada positsioonide sarnaste adsorptsioonienergiatega. Samuti Joonisel 6 olev kulla graafik näitab, et tulemused ei lange kokku eksperimendiga, milles saadi N-orienteeritud read (Tabel 2).

Cd(0001) korral pakutud meetodi järgi peaks 4,4'-BP orienteeruma lämmastiku aatomiga metalli suunas (vt. Joonis 9), mis langeb kokku eksperimentaalsete andmete interpretatsiooniga [11].

Vismuti korral asub lokaalne miinimum peaaegu globaalses miinimumis (vt. Joonis 9), mis tähendab, et 4,4'-BP molekuli molekulid asuvad nii eelistatud positsioonides (*bridge-bridge*), kui ka optimaalsel kaugusel üksteisest. N-orienteeritud read peaksid olema stabiilsemad kui per-orienteeritud, aga eksperimendis oli bipüridiin protoneeritud [6], seega lämmastiku elektronpaar oli hõivatud, mis tähendab, et see orientatsioon oli välistatud. Seega, siinkohal ei saa öelda, et

tulemused ei lange kokku eksperimentaalsete tulemustega. Võib oletada, et kui eksperimendis 4,4'-BP ei oleks protoneeritud, siis see adsorbeeruks N-orienteeritult pinnale. Antimoni korral on kõik vismutiga sarnaselt, ehk lokaalne minimum asub täpselt globaalses miinimumis (vt. Joonis 9).

**Tabel 3.** Eksperimentaalsed [6,14,16,17] ja teoreetilised molekulide vahelised kaugused reas

	Eksperimentaalne kaugus / Å	Teoreetiline kaugus / Å
Au(111)	3,83	3,82; 3,75
Cu(111)	3,9	3,83
Bi(111)	4,5	3,9; lokaalne miinimum 4,5
Cd(0001)	2,6	3,95; 3,44

Kokkuvõtteks võib öelda, et selline meetodika võimaldab esimeses lähenduses ennustada võimalike ridade tekkimist metalli pinnal. Täpsem meetodika peaks arvesse võtma ka ridade omavahelist vastasmõju, 4,4'-BP konkurentsi veega adsorptsiooni saidi eest ( $n\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} + 4,4'\text{-BP}_{\text{aq}} \rightleftharpoons 4,4'\text{-BP}_{\text{ads}} + n\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}$ ), energia ümberarvutust ühe pindala ühiku kohta, vesinisidemeid lämmastikuga, lämmastiku protoneerimist ning elektrostaatilist vastasmõju anioonidega. Kui molekulid interakteeruvad ridade vahel C–H sidemete kaudu (N-orientatsioon reas), siis annab see lisanduva stabilisatsiooni, kui aga interakteeruvad lämmastiku aatomitega (par- ja per-orientatsioon reas), siis lisanduvat stabilisatsiooni ei toimu. Sellega võib seletada kvalitatiivselt kulla korral eksperimentaalsete ja teoreetiliste andmete kokkulangematust; detailsem analüüs kuulub meetodika arendamise tuleviku plaanidesse.



## Kokkuvõte

Antud töös uuriti 4,4'-bipüridiini (4,4'-BP) adsorptsiooni energeetikat Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg ja Sb(111) pindadel tihedusfunktsionaali teooria arvutuste abil, arvestades dispersioonijõusid. Võrreldi üksiku adsorbeerunud molekuli PDOS tulemusi üksiku molekuli adsorptsioonienergiatega selleks, et kinnitada saadud tulemusi adsorptsioonienergia kohta. Leiti, et iga uuritud metalli korral eelistab üksik molekul adsorbeeruda aromaatsete tuumadega paralleelselt pinnale. Paralleelse orientatsiooni adsorptsiooni energeetiline soodsus erinevate metalli pindade korral kahaneb reas  $\text{Hg} > \text{Cu} \sim \text{Au} > \text{Cd} > \text{Sb} \sim \text{Bi}$ . Perpendikulaarse orientatsiooni adsorptsiooni energeetiline soodsus samade metallide korral kahaneb reas  $\text{Cu} \sim \text{Au} > \text{Hg} > \text{Cd} > \text{Sb} \sim \text{Bi}$ . N-orientatsiooni adsorptsiooni energeetiline soodsus nende metallide korral kahaneb reas  $\text{Cu} \sim \text{Cd} \sim \text{Hg} > \text{Au} > \text{Sb} \sim \text{Bi}$ .

Järgnevalt, arendati meetodikat, mis aitab ennustada 4,4'-BP molekulide ridade suhtelist stabiilsust metalli pinnal, kasutades ainult 4,4'-BP üksiku molekuli–metalli adsorptsioonienergiat ja 4,4'-BP–4,4'-BP omavahelist interaktsioonienergiat. Energeetiliselt soodsaimad molekulide read pinnal langesid suurepäraselt kokku kirjandusest leitud eksperimentaalsete tulemustega, välja arvatud Au(111) pinna korral. See võib-olla tingitud sellest, et antud meetodikas analüüsitakse ainult ridu, kuid ridade vahelist interaktsiooni ei võeta arvesse. Töös pakutud arvutusviisi võib kasutada selleks, et uurida erinevate struktuuride omadusi sõltumatult nende keerukusest. Seda võiks nimetada lihtsaks tööriistaks, mis aitab hinnata metalli pinnal olevate peamiste 4,4'-BP ridade suhtelist stabiilsust.

Meetodi edasi arendamiseks on plaanis kasutada täpsemat tasalainete meetodit arvutuste vigade elimineerimiseks, analüüsida 4,4'-BP adsorptsiooni keerulisemate metallide mudelite korral ning lasta 4,4'-BP molekulide ja metallide pindade geomeetrial relakseeruda. Lisaks on plaanis ridade ennustamise meetodikast välja arendada pakkimise ennustamise meetodikat, mis arvestab keemilisi interaktsioone elektrolüüdi lahusega ning ridade vahelisi interaktsioone.

# **Investigation of 4,4'-bipyridine adsorption on Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg and Sb(111) surfaces using density functional theory calculations.**

Mark Tarkanovski

## **Summary**

In this work, the adsorption energies of 4,4'-bipyridine (4,4'-BP) molecule has been investigated on six different metal surfaces (Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg and Sb(111)) using Density Functional Theory (DFT) calculations that take into account dispersion forces. Projected density of states (PDOS) plots of a single 4,4'-BP molecule adsorbed on a metal surface have been compared to prove the obtained results on the adsorption energies. It was found that on all investigated metal surfaces for 4,4'-BP molecule it is energetically more favourable to adsorb with aromatic rings being parallel to the metal surface. For this parallel orientation, the adsorption strength is decreasing in a row: Hg > Cu ~ Au > Cd > Sb ~ Bi. In the case of perpendicular orientation, the most favourable metal surfaces for 4,4'-BP adsorption are Cu ~ Au > Hg > Cd > Sb ~ Bi. In the case of N-orientation, the adsorption strength is decreasing in a row Cu ~ Cd ~ Hg > Au > Sb ~ Bi.

Next, has been developed a method that allows predicting the formation of 4,4'-BP stripes and their relative stability on the metal surface using single 4,4'-BP molecule-metal interaction energy and interaction energy between two 4,4'-BP molecules. The predicted most favourable molecular stripes are in a very good agreement with experimental results found in literature, except for those predicted for the Au(111) surface. Most likely the reason for disagreement is that the presented method does not take into account interactions between the stripes. This calculation method can be applied to investigate properties of different structures, even the most complicated ones. The method represents quite a simple tool for evaluating relative stability of the main 4,4'-BP stripes on metal surfaces.

For further development of the presented method, it is planned to use more precise plane wave method to eliminate calculation errors, to analyse 4,4'-BP adsorption on more complicated metal models and to use 4,4'-BP molecule on metal surfaces with relaxed geometry. Also, it is planned to develop from stripes prediction method, packing prediction method that would consider chemical interactions between the stripes and also stripes interactions with electrolyte.

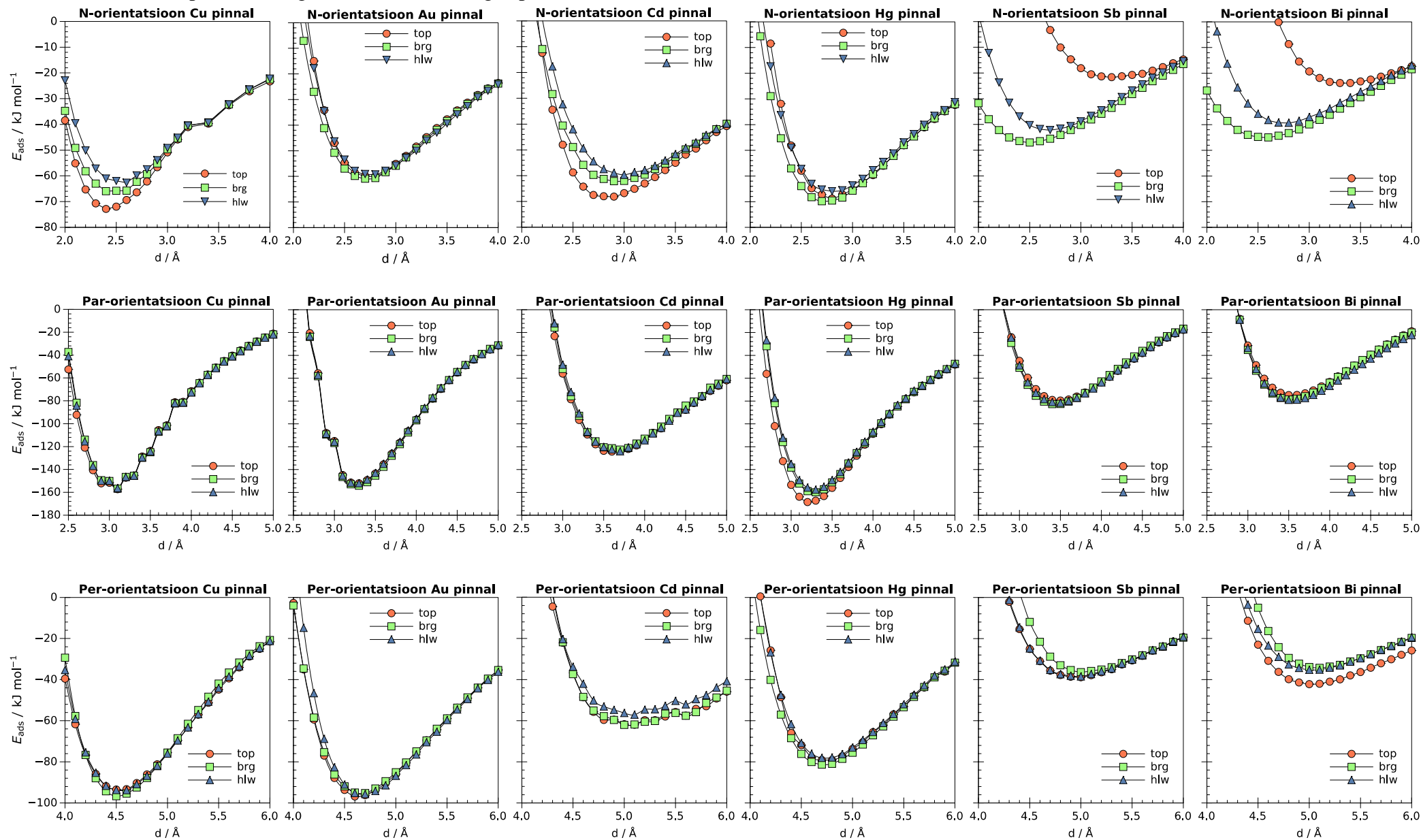
## Viited

- [1] X. Liu, P. C. Okafor, B. Jiang, H. Hu, Y. Zheng, The inhibitory effect of some bipyridine derivatives on the corrosion behavior of n80 carbon steel in sulphuric acid solutions, *Surf. Rev. Lett.* 22 (2014) 1550007.
- [2] R. Ranjan, J. Olson, P. Singh, E. D. Lorance, D. A. Buttry, I. R. Gould, Reversible electrochemical trapping of carbon dioxide using 4,4'-bipyridine that does not require thermal activation, *J. Phys. Chem. Lett.* 24 (2015) 4943–4946.
- [3] N. Serrano, A. Alberich, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Coating methods, modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes, *Trends Anal. Chem.* 46 (2013) 15–29.
- [4] N. Serrano, J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Antimony- based electrodes for analytical determinations, *Trends Anal. Chem.* 77 (2016) 203–213.
- [5] Y. Ma, Y. Dai, L. Kou, T. Frauenheim, T. Heine, Robust two-dimensional topological insulators in methyl- functionalized bismuth, antimony, and lead bilayer films, *Nano Lett.* 15 (2015) 1083–1089.
- [6] V. Grozovski, V. Ivaništšev, H. Kasuk, T. Romann, E. Lust, Balance of the interfacial interactions of 4,4'-bipyridine at Bi(111) surface, *Electrochimica Acta.* 120 (2014) 86–95.
- [7] A. Nilsson, L. Pettersson, J.K. Nørskov, Chemical bonding at surfaces and interfaces, Elsevier Amsterdam, 2008.
- [8] C. Fang, H. Joshua, H. Zhifeng, L. Xiulan, N. J. Tao, Measurement of single-molecule conductance, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58 (2006) 535–564.
- [9] L. Sun, Y. A. Diaz-Fernandez, T. A. Gschneidtner, F. Westerlund, S. Lara-Avila, K. Moth-Poulsen, Single-molecule electronics: from chemical design to functional devices, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7378–7411.
- [10] K. Moth-Poulsen, T. Bjørnholm, Molecular electronics with single molecules in solid-state devices, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 551–556.
- [11] A. V. Walker, Toward a new world of molecular devices: Making metallic contacts to molecules, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 31 (2013) 1–19.
- [12] K. Mathwig, T. J. Aartsma, G. W. Canters, S. G. Lemay, Nanoscale methods for single-molecule electrochemistry, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 7 (2014) 383–404.
- [13] S. Guo, J. M. Artés, I. Díez-Pérez, Electrochemically-gated single-molecule electrical devices, *Electrochimica Acta.* 7 (2013) 741–753.
- [14] D. Mayer, T. Dretschkow, K. Ataka, T. Wandlowski, Structural transitions in 4,4'-bipyridine adlayers on Au(111)—an electrochemical and in-situ STM-study, *J. Electroanal. Chem.* 524 (2002) 20–35.
- [15] K. Ataka, D. Mayer, T. Wandlowski, In situ infrared study of 4,4'-bipyridine adsorption on thin gold films, *Langmuir.* 18 (2002) 4331–4341.
- [16] Y.-X. Diao, M.-J. Han, L.-J. Wan, K. Itaya, T. Uchida, H. Miyake, et al., Adsorbed structures of 4,4'-bipyridine on Cu(111) in acid studied by STM and IR, *Langmuir.* 22 (2006) 3640–3646.
- [17] P. Pikma, H. Kasuk, O. Oll, V. Ivaništšev, T. Romann, V. Grozovski, et al., Adsorption of 4,4'-bipyridine on the Cd(0001) single crystal electrode surface, *Electrochimica Acta.* 180 (2015) 965–976.

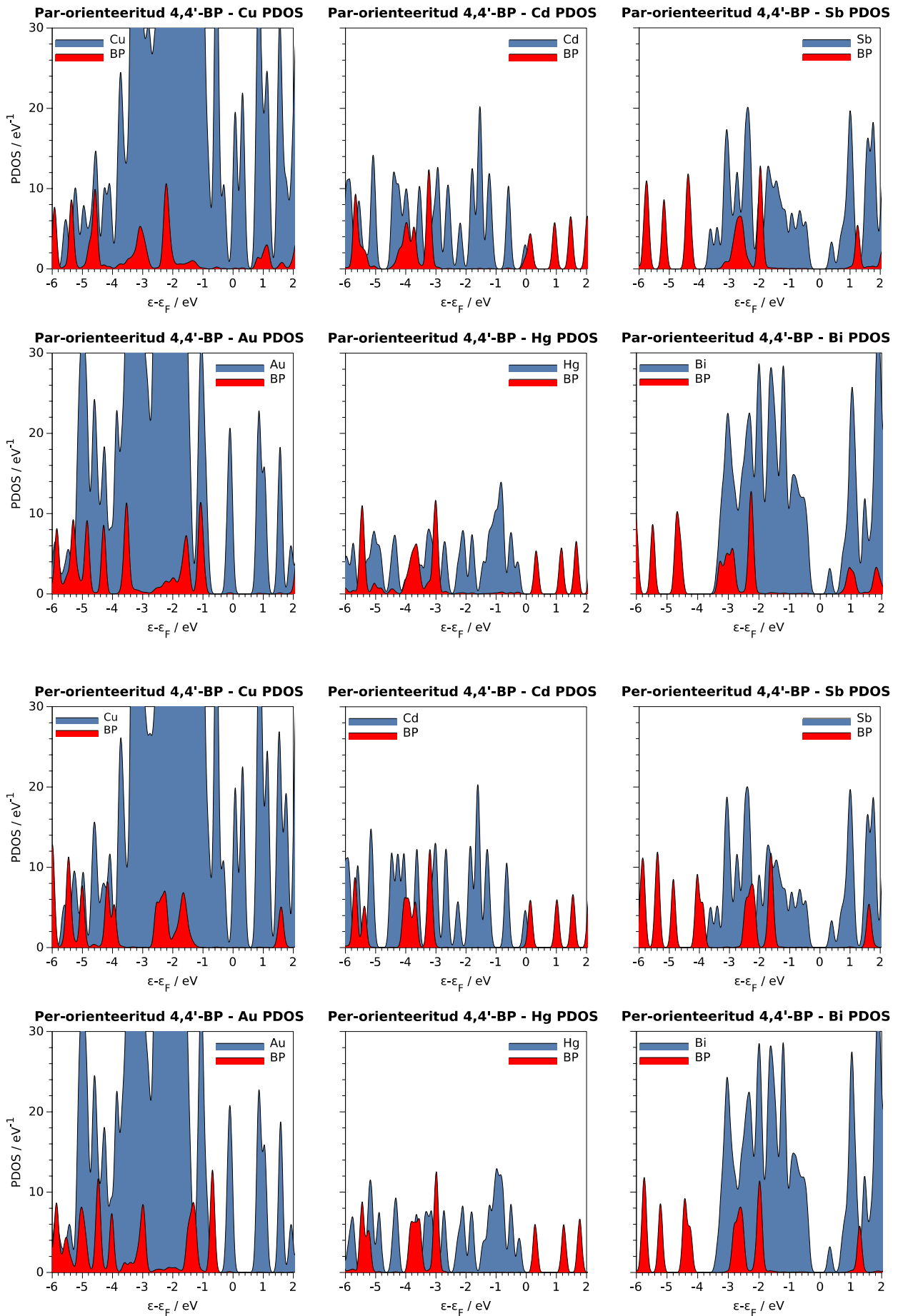
- [18] S.R. Bahn, K.W. Jacobsen, An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code, *Comput. Sci. Eng.* 4 (2002) 56–66.
- [19] R.W. Lynch, H.G. Drickamer, The effect of pressure on the resistance and lattice parameters of cadmium and zinc, *J. Phys. Chem. Solids.* 26 (1965) 63–68.
- [20] N. Gaston, B. Paulus, K. Rosciszewski, P. Schwerdtfeger, H. Stoll, Lattice structure of mercury: Influence of electronic correlation, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 94102.
- [21] P. Hofmann, The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties, *Prog. Surf. Sci.* 81 (2006) 191–245.
- [22] C.S. Barrett, P. Cucka, K. Haefner, The crystal structure of Antimony at 4.2, 78 and 298 K, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 451–453.
- [23] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9982–9985.
- [24] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist, Van der Waals density functional for general geometries, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 246401.
- [25] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133–1138.
- [26] G. Román-Pérez, J. M. Soler, Efficient implementation of a Van der Waals density functional: application to double-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 96102.
- [27] J.J. Mortensen, L.B. Hansen, K.W. Jacobsen, Real-space grid implementation of the projector augmented wave method, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 35109.
- [28] A. H. Larsen, Localized atomic orbital basis sets in the projector augmented wave method, Technical University of Denmark, 2008.

# Lisa 1. Adsorptsioonienergia profiilid iga metalli, positsiooni ja orientatsiooni korral

$E_{\text{ads}}$  on 4,4'-BP adsorptsioonienergia,  $d$  on 4,4'-BP kaugus pinnalt.



## Lisa 2. PDOS graafikud 4,4'-BP par- ja per-orientatsioonide korral iga metalli pinnal



## Lisa 3. Arvutuste skriptide näited

**Skript 1.** 4,4'-BP modelleerimine vase pinnal, van del Waalsi korrektsiooni kasutamine.

Skript on kirjutatud programmeerimiskeeles Python ning kasutab erinevaid teeke nagu ASE, GPAW, numpy jne, mis on kohe skripti alguses imporditud. Järgmisena on skriptis defineeritud erinevad positsioonid ja orientatsioonid metallipinna suhtes (*sys*), mida kasutatakse edaspidi 4,4'-BP õigesse asukohta paigutamiseks. *For*-tsüklites käiakse läbi nii erinevad positsioonid kui ka erinevad kaugused pinnast (*step*), mis võimaldab ühe lihtsa skriptiga arvutada palju erinevaid konfiguratsioone. Tsüklite sees defineeritakse vase pind ning lisatakse sellele 4,4'-BP erinevates positsioonides ja orientatsioonides ning erinevatel kaugustel. Defineeritakse, millist arvutusmeetodit kasutatakse ning milliste parameetritega (*calc*). Arvutatakse elektronide potentsiaalne energia ning van der Waalsi tihedusfunktsionaali kasutades tehakse parandused arvutatud energiatele.

```
import numpy as np
from ase import *
from ase.io import write, read
from ase.lattice.surface import fcc111
from ase.visualize import view
from gpaw import *
from gpaw.utilities import h2gpts
from math import pi
###          label  rotx  roty  rotz  shiftx  shifty  shiftz
sys = [[ 'N_hlw_90',    0, pi/2, pi/2, 1.27650, 0.73700, 7.00000],
        [ 'N_brg_0' ,   0, pi/2,   0, 1.27650, 0.00000, 7.00000],
        [ 'N_top_0'  ,   0, pi/2,   0, 0.00000, 0.00000, 7.00000],
        ['par_top_60',  0,   0, pi/3, 0.00000, 0.00000, 3.00000],
        ['par_brg_0' ,  0,   0,   0, 1.27650, 0.00000, 3.00000],
        ['par_brg_90',  0,   0, pi/2, 1.27650, 0.00000, 3.00000],
        ['par_hlw_90',  0,   0, pi/2, 1.27650,-0.73700, 3.00000],
        ['per_brg_60', pi/2,   0, pi/3, 1.27650, 0.00000, 4.00000],
        ['per_top_90', pi/2,   0, pi/2, 0.00000, 0.00000, 4.00000],
        ['per_brg_26', pi/2,   0, pi/7, 1.27650, 0.00000, 4.00000],
        ['per_top_60', pi/2,   0, pi/3, 0.00000, 0.00000, 4.00000],
        ]
step = np.linspace(0,1,11)
for i in range(len(sys)):
    for j in range(len(step)):
        slab = fcc111('Cu', size=(6,6,1), vacuum=2*sys[i][6])
        BP=read('44BP.xyz')
        BP.rotate('x', sys[i][1])
        BP.rotate('y', sys[i][2])
        BP.rotate('z', sys[i][3])
        BP.translate(slab.positions[21]+(sys[i][4],sys[i][5],sys[i][6]+step[j]))
        slab+=BP
        calc = GPAW(nbands = 272,
                    gpts=h2gpts(0.16, slab.get_cell(), idiv=8),
                    kpts=(2,2,1),
                    mode='lcao',
                    basis='dzp',
                    txt='scan-'+str(sys[i][0])+'_'+str(step[j])+'.txt',
                    xc='PBE',
                    convergence={'eigenstates':4.0e-7,'density':1.0e-4})
        slab.set_calculator(calc)
        PBE = slab.get_potential_energy()
        vdWDF2_diff = calc.get_xc_difference('vdW-DF2')
        vdWDF2 = PBE + vdWDF2_diff
        print(str(sys[i][6]+step[j])+ ' '+str(vdWDF2)+'\n')
```

## Skript 2. 4,4'-BP modelleerimine vase pinnal, vase pinna ja 4,4'-BP modelleerimine.

Skript on kirjutatud programmeerimiskeeles Python ning kasutab erinevaid teeke nagu GPAW, ASE, numpy, pylab jne, mis kohe skripti alguses on imporditud. Järgmisena on skriptis defineeritud, millist metalli kasutame selles skriptis, kus *Cu* tähistab vaske. Samuti on defineeritud erinevad positsioonid ja orientatsioonid metallipinna suhtes (*sys*), kasutatakse vaid ühte kaugust (*step*). Arvutused viiakse läbi puhta metalli pinnaga (vase pind), kus arvutatakse elektronide potentsiaalne energia ning elektronide tihedus. Saadud tulemused salvestatakse failidesse, mida kasutatakse edaspidi (mitte selles skriptis) PDOS ja laengutiheduse muutumise arvutusteks. *For*-tsükli käiakse läbi kõik erinevad kirjeldatud 4,4'-BP orientatsioonid metalli pinnal ning molekul lisatakse pinnale. Kõikide metall + 4,4'-BP süsteemidel arvutatakse samuti elektronide energia ja tihedus ning andmed salvestatakse. Tsükli teises pooles tehakse arvutusi 4,4'-BP-ga, kus metalli pind on eemaldatud. Kõiki tsükliiseselt saadud faile kasutatakse samuti edasi PDOS ja laengutiheduste muutumise arvutusteks.

```
from ase import *
from ase import Atoms
from ase.io import write, read
from ase.optimize import QuasiNewton
from ase.visualize import view
from ase.parallel import parprint
from ase.constraints import FixAtoms
from ase.lattice.surface import fcc111
from ase.units import Hartree
from gpaw import *
from gpaw.mpi import world
from gpaw.poisson import PoissonSolver
from gpaw.dipole_correction import DipoleCorrection
from gpaw.utilities.dos import LCAODOS, RestartLCAODOS, fold
from gpaw import FermiDirac
from gpaw import Mixer
from gpaw.utilities import h2gpts
from math import pi
import numpy as np
import pylab as plt
from ase.units import Bohr

name='Cu'

###          label  rotx  roty  rotz   shiftx  shifty  shiftz
sys = [['N_top_180', 0, pi/2, pi/2, 0.00000, 0.00000, 6.00000],
       ['par_top_180', 0, 0, 0, 0.00000, 0.00000, 3.00000],
       ['per_top_180', pi/2, 0, 0, 0.00000, 0.00000, 4.50000],
       ]

step = [0.0]

#Metal slab calculations
slab = fcc111(name, size=(6,6,1), vacuum=12)
calcl = GPAW(gpts=h2gpts(0.2, slab.get_cell()), idiv=8),
          kpts=(2,2,1),
          mode='lcao',
          basis='dzp',
          txt=name + '.txt',
          xc='PBE',
          convergence={'eigenstates':4.0e-7, 'density':1.0e-4}
```



```

)
slab.set_calculator(calc1)
PBE_slab = slab.get_potential_energy()
calc1.write(name + '.gpw')
density = calc1.get_all_electron_density() * Bohr**3
write(name + '.cube', slab, data=density)

for i in range(len(sys)):
    for j in range(len(step)):
        #adding 4,4'-BP to metal slab to different positions and configurations
        BP=read('44BP.xyz')
        BP.rotate('x', sys[i][1])
        BP.rotate('y', sys[i][2])
        BP.rotate('z', sys[i][3])
        BP.translate(slab.positions[21]+(sys[i][4],sys[i][5],sys[i][6]-step[j]))
        slabBP = slab + BP

        calc2 = GPAW(nbands = 272,
                    gpts=h2gpts(0.2, slabBP.get_cell(), idiv=8),
                    kpts=(2,2,1),
                    mode='lcao',
                    basis='dzp',
                    txt=name + '_' + str(sys[i][0])+'.txt',
                    xc='PBE',
                    convergence={'eigenstates':4.0e-7,'density':1.0e-4}
                    )
        slabBP.set_calculator(calc2)
        PBE_slabBP = slabBP.get_potential_energy()
        calc2.write(name + '_' + str(sys[i][0])+'.gpw')
        density = calc2.get_all_electron_density() * Bohr**3
        write(name + '_' + str(sys[i][0])+'.cube', slabBP, data=density)

        #calculations for 4,4'-BP in different positions and configurations, removing slab
        del slabBP[[atom.index for atom in slabBP if atom.symbol==name]]
        calc3 = GPAW(gpts=h2gpts(0.2, slabBP.get_cell(), idiv=8),
                    kpts=(2,2,1),
                    mode='lcao',
                    basis='dzp',
                    txt=name + '_BP_' + str(sys[i][0])+'.txt',
                    xc='PBE',
                    convergence={'eigenstates':4.0e-7,'density':1.0e-4}
                    )
        slabBP.set_calculator(calc3)
        PBE_BP = slabBP.get_potential_energy()
        calc3.write(name + '_BP_' + str(sys[i][0])+'.gpw')
        density = calc3.get_all_electron_density() * Bohr**3
        write(name + '_BP_' + str(sys[i][0])+'.cube', slabBP, data=density)

```

## Infoleht

### **4,4'-bipüridiini adsorptsiooni uurimine Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg ja Sb(111) pindadel tihedusfunktsionaali teooria abil**

Antud töös uuriti 4,4'-bipüridiini (4,4'-BP) adsorptsiooni energeetikat Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg ja Sb(111) pindadel tihedusfunktsionaali teooria arvutuste abil, arvestades dispersioonijõusid. Projekteeritud olekute tiheduse analüüs kinnitas saadud adsorptsiooni energiatega tulemusi. Leiti, et iga uuritud metalli korral eelistab üksik molekul adsorbeeruda aromaatsete tuumadega paralleelselt pinnale. Peale selle, arendati välja meetodika, mis võimaldab ette ennustada 4,4'-BP molekulide ridade suhtelist stabiilsust pinnal.

**Märksõnad:** tihedusfunktsionaali teooria, Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg, Sb(111), 4,4'-bipüridiin, adsorptsioon, molekulide read pinnal, projekteeritud olekute tihedus, laengu tiheduse erinevus.

### **Investigation of 4,4'-bipyridine adsorption on Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg and Sb(111) surfaces using density functional theory calculations**

In this work, the adsorption energies of 4,4'-bipyridine (4,4'-BP) molecule has been investigated on six different metal surfaces (Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg ja Sb(111)) using density functional theory calculations that take into account dispersion forces. Projected density of states plots for a single 4,4'-BP molecule adsorbed on a metal surface have been compared to the calculated adsorption energy values. It was found that on all investigated metal surfaces a single 4,4'-BP molecule preferentially adsorbs with its aromatic rings being parallel to the metal surface. Furthermore, a method for predicting the formation of 4,4'-BP stripes and their relative stability on the metal surface has been developed.

**Keywords:** density functional theory, Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg, Sb(111), 4,4'-bipyridine, adsorption, projected density of states, charge density difference, molecular rows on surface.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.**

Mina, Mark Tarkanovski

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose 4,4'-bipüridiini adsorptsiooni uurimine Au(111), Bi(111), Cd(0001), Cu(111), Hg ja Sb(111) pindadel tihedusfunktsionaali teooria abil,

mille juhendajad on Vladislav Ivaništšev ja Anton Ruzanov,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **26.05.2016**