



MODELADO TEÓRICO DE PROCESOS FISCOQUÍMICOS PARA DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS

Goncebat, Lara

Instituto de Química Aplicada del Litoral CONICET

Director/a: Quaino, Paola

Codirector/a: Belletti, Gustavo

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: modelado, STM, IR

INTRODUCCIÓN

Con el empleo de métodos de cálculo computacionales es posible predecir propiedades de sistemas químicos, describir estructuras cristalinas a nivel atómico y ofrecer información útil para racionalizar o interpretar tendencias y relaciones de estructura-actividad. Su aplicación ha logrado que investigaciones experimentales tengan el respaldo matemático o modelado del sistema en cuestión, explicándolos de una forma más precisa. La combinación de técnicas computacionales y experimentales de caracterización ha sido esencial en esta tarea. En este contexto, en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad, pueden ser obtenidas micrografías y espectros vibracionales teóricos, los cuales proporcionan datos útiles para identificar y cuantificar diferentes constituyentes en diferentes materiales, así como también investigar cambios estructurales y superficiales.

OBJETIVOS

- Implementación teórica para la simulación de micrografías STM para el estudio de materiales.
- Implementación teórica de espectroscopia IR para contribuir a la identificación de compuestos de interés en muestras.
- Lograr que investigaciones experimentales tengan el respaldo matemático o modelado del sistema, aportando nuevos conocimientos.

Título del proyecto: MODELADO TEÓRICO DE PROCESOS FISCOQUÍMICOS PARA DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS.

Instrumento: CAI+D, UNL

Año convocatoria: 2021

Organismo financiador: UNL

Director/a: Quaino, Paola



METODOLOGÍA

Cálculos de Primeros Principios:

Las actividades están basadas en cálculos de primeros principios (DFT), llevados a cabo empleando el código VASP (Kresse, 1993), que utiliza un esquema iterativo para resolver de forma consistente las ecuaciones de Kohn – Sham de la Teoría de la Funcional Densidad. Se utilizó un set de base de ondas planas para expandir las funciones de onda electrónicas, mientras que los electrones internos fueron representados por pseudopotenciales. Las interacciones de correlación e intercambio se trataron con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la versión de PBE. Para tener una correcta descripción de las fuerzas de Van der Waals en el sistema se usó DFT-D3 (Grimme, 2006).

Modelado de sistemas para STM (Scanning Tunneling Microscopy):

Se consideró una superficie de Au(111) utilizando un vacío de 35 Å. La superficie fue modelada usando una supercelda de $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ con 5 capas de metal, sobre la cual se adsorbieron tres moléculas de tiofenol perpendiculares con respecto a la superficie de oro como se muestra en la figura 1. Se tuvo especial cuidado en la parametrización de la energía de corte y del muestreo de los puntos k de la zona de Brillouin, el cual estuvo basado en una grilla Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976). Una energía de corte de 500 eV y una grilla de 3x5x1 fueron suficientes para alcanzar la exactitud en la energía.

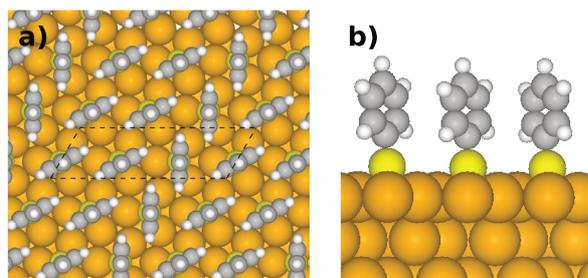


Figura 1: a) Vista superior con la celda unidad representada por el recuadro. b) Vista lateral

Modelado molecular para espectroscopia IR:

Se consideró una molécula de metanol utilizando un vacío de 12 Å. Se empleó una energía de corte de 500 eV y $(1 \times 1 \times 1)$ puntos k de la zona de Brillouin (Monkhorst, 1976). Para el post procesamiento de datos se utilizó un software de confección propia.

RESULTADOS

Simulación teórica de micrografía STM:

A partir del análisis de la comparación entre los resultados experimentales y teóricos se observa que la micrografía simulada se corresponde con la experimental. Los datos simulados permiten confirmar que los tiofenoles se ubican según el arreglo propuesto experimentalmente que se muestra en la figura 2.

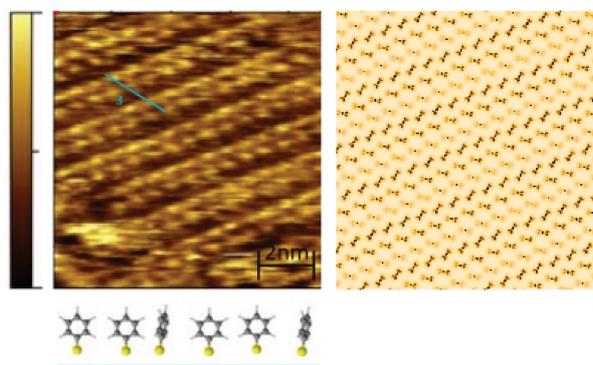


Figura 2: imagen STM de tiofenoles adsorbidos sobre una superficie de Au (111). Izquierda: micrografía experimental (Ferreira, 2009). Derecha: micrografía simulada. El arreglo de tiofenoles correspondiente a la sección de 3 nm marcada en celeste se muestra en la parte inferior.

Simulación de frecuencias para espectroscopia IR:

Al comparar los valores de frecuencias teóricas calculadas del metanol con el espectro experimental se pudo observar la correspondencia entre los valores teóricos y experimentales, que permiten justificar las asignaciones de las señales observadas en estos últimos y validar el modelo teórico de simulación propuesto.

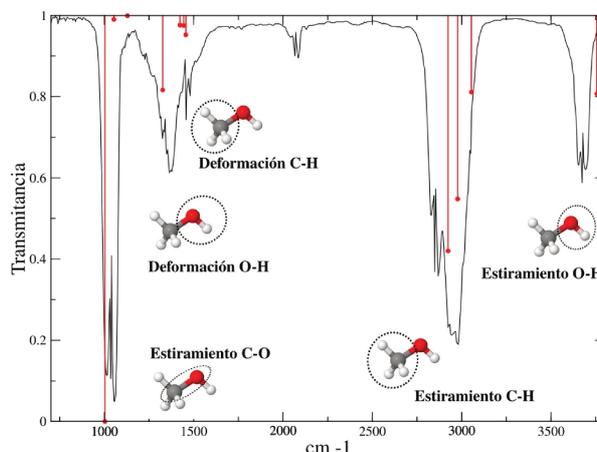


Figura 3: Espectro IR del metanol (curva negra) experimental (NIST, 2018) y (línea roja) teórico. Se muestran los modos vibraciones para cada una de las asignaciones.

CONCLUSIONES

Los métodos de simulación propuestos para modelar micrografías STM y espectros IR muestran el gran potencial de estas herramientas para confirmar y respaldar datos experimentales.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Peiretti, L. F.; Quaino, P.; Tielens, F. 2016. Competition between two high-density assemblies of poly (phenyl) thiols on Au (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(44), 25462-25472.

Kresse, G.; Hafner, J. 1993. *Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals.* *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 47, 558–561.

Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. 1976. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 13, 5188–5192

Grimme, S. 2006. Semiempirical Gga-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* 27, 1787–1799

Ferreira, Q., Brotas, G., Alcácer, L., & Morgado, J. 2009. Characterization of self-assembled monolayers of thiols on gold using scanning tunneling microscopy. In *Proceedings of the 7th Conference on Telecommunications.*

NIST, 2018. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67561&Type=IR-SPEC&Index=1>