

Daugelio būsenų modelis trikampių molekulių susitvarkymams skaičiuoti

A multistate model for simulation of triangular molecules ordering

Andrius Ibenskas¹, Mantas Šimėnas², Evaldas E. Tornau¹

¹Puslaidininkų Fizikos Institutas, Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

²Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

andrius.ibenskas@ftmc.lt

Supramolekulinės struktūros gali pasižymėti svarbiomis magnetinėmis ir optinėmis savybėmis, kurios nebūdingos pavienėms molekulėms. Organinių molekulių savaiminį susitvarkymą į tvarkingus porėtus monosluoksnius dažniausiai lemia silpnos nekovalentinės sąveikos, ypač tarpmolekuliniai vandeniliniai ryšiai. Į nanoporas įterpiant įvairias kitas funkcinės molekules arba nanodaleles, suformuojamos struktūros, kurios yra taikomos molekuliniuose elektronikoje ir spintronikoje, taip pat dujų biojutikliuose ar medicinoje – vaistų ir genų pernešimui.

Susidarančios molekulių sistemos yra tiriamos pasitelkiant skenuojančią tunelinę mikroskopiją. Vis dėlto šie eksperimentai nesuteikia pilnos informacijos, kadangi net submolekulinės skyros dažnai nepakanka struktūrinių detalių nustatymui, todėl reikalingas skaitmeninis molekulių sistemų modeliavimas.

Tvarkingų molekulių monosluoksnių struktūra priklauso nuo molekulių dydžio ir formos. Pvz., yra žinoma, kad trimezinės rūgšties (TMA) molekulės, sudarytos iš fenilo žiedo ir trijų periferinių karboksilo grupių ir pasižyminčios trikampės simetrija, ant įvairių metalų paviršių suformuoja heksagoninę, taip vadinamą medaus korio (MK), fazę. Šios fazės susidarymas gali būti aprašomas trijų būsenų modeliu [1-3], tačiau realūs susitvarkymai yra žymiai sudėtingesni, kadangi molekulė atlieka daug rotacinių žingsnių, kol „randa“ optimalų vandenilinių ryšių su kita molekule. Taigi, konstruojant tikslesnį modelį, reikėtų įvertinti didesnių skaičių orientacinių molekulių būsenų. Tai taip pat leistų padidinti sistemos entropiją ir suskaičiuoti tikslesnę susitvarkymo temperatūrą.

Šiame darbe simetriškų trikampių TMA molekulių susitvarkymas tiriamas naudojant $q+1$ būsenų ($q = 2 - 120$) fazinių virsmų modelius ant trikampės gardelės. Sąveikauja tik molekulės, atsidūrusios artimiausių kaimynų mazguose. Dėl savo trikampės simetrijos molekulė gali formuoti skirtingas būsenas pasisukdama $2\pi/(3q)$ kampu. Molekulių pora turi q^2 galimų tarpusavio orientacijų, o neužimtas gardelės mazgas atitinka nulinę būseną. Kiekvienai tokiai konfigūracijai priskiriama konkreti porinės sąveikos vertė. Siekiant kuo geresnio atitikimo realiems eksperimentams, tankio funkcionalo metodu (TF) suskaičiuotos visos tarpusavio

porinės sąveikos modeliui su būsenų skaičiumi $q = 12$. Ryšio atstumas fiksuojamas taip, kad optimaliai atitiktų stipriausią sąveiką, kai gretimų molekulių jungtys nukreiptos viena į kitą. Sukant vieną molekulę, porinė sąveika (šiek tiek asimetriškai) silpnėja pagal sinuso dėsnį. Ekstrapoliuojant tarp šitų verčių, buvo gautos sąveikų vertės, kai $q > 12$. Be to, TF skaičiavime atsižvelgta į TMA molekulių skirtingų konformacijų egzistavimą. Apskaičiuotas sąveikų vertes naudojame termodinaminuose susitvarkymo skaičiavimuose, sprendžiant modelį Monte Karlo metodu. Palaikoma fiksuota MK struktūros stochiometrinė molekulių koncentracija ($c = 0.67$).

Gauti rezultatai rodo, kad dvimačiam $q+1$ būsenų modeliui yra būdingas susitvarkymas į porėtą MK fazę. Mažų q atveju ($q < 12$) žemoje temperatūroje gaunama idealiai tvarkinga struktūra. Esant didesniems q , net ir žemoje temperatūroje didelė dalis molekulių išlieka pasisukusios 10° nuo idealios MK struktūros padėties. Kadangi sąveikos energijų skirtumas tarp idealios ir iškraipytos struktūrų yra nedidelis, tvarkingos sistemos iškraipymus sukelia kitos į MK ertmes įsiterpusios TMA molekulės. Didinant būsenų skaičių, t.y. diskretiniam modeliui artėjant į tolydinį, fazinis virsmas vis dėlto išlieka, bet virsmo temperatūra T_c eksponentiškai mažėja (apie 2 kartus, palyginus su trijų būsenų modeliu [1,2]) ir priartėja prie eksperimentinės vertės. Paskaičiuotos kritinės eksponentės (kai $q = 4$ ir $q = 120$) rodo, kad fazinis virsmas priklauso trijų būsenų Potts'o universalumo klasei. Šiluminės talpos priklausomybėje nuo temperatūros žemiau T_c taip pat atsiranda antras maksimumas ties temperatūra T_1 , kuri sąlygoja MK struktūros ertmių išsivalymas nuo ten įsiterpusių molekulių. Temperatūra T_1 taip pat mažėja didinant q .

Reikšminiai žodžiai: molekulių savitvarka, fazinių virsmų modeliai, Monte Karlo metodas.

Literatūra

- [1] T. Misiūnas and E. E. Tornau, J. Phys. Chem. B. **116**, 2472 (2012).
- [2] M. Šimėnas, A. Ibenskas, and E. E. Tornau, Phys. Rev. E. **90**, 042124 (2014).
- [3] A. Ibenskas, M. Šimėnas, and E. E. Tornau, J. Phys. Chem. C. **120**, 6669 (2016).