

DISS. ETH NO. 19905

**UNDERSTANDING THE FORMATION OF SURFACE-SUPPORTED  
MOLECULAR NANOSTRUCTURES: ATOMISTIC SIMULATIONS**

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
MANH-THUONG NGUYEN

Dipl. Phys. ICTP  
born February 13, 1983  
citizen of Vietnam

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Matthias Troyer, examiner  
Prof. Dr. Jürg Hutter, co-examiner  
Dr. Daniele Passerone, co-examiner

2011

# Abstract

In the rise of nanotechnology, *ab initio* simulations have established as an essential tool in studying matter at nanoscales. Nowadays, the fast growing of computer hardware allows computational techniques to research materials at some level inaccessible by experiment. Here the author presents, using state-of-the-art methods, five computer-aided works which are devoted to the understanding of molecular systems adsorbed on metal surfaces.

It is shown for the adsorption of the prototypical organic semiconductor PTCDA and 4,4'-diamino-p-terphenyl that on Au(111) the van der Waals interaction is crucial. Results from energy, geometry and electronic structure analyses compared with available experiments reveal a striking role of this interaction in determining the stability, structure, and electronics of the molecules upon adsorption.

On Cu(111), cyano-functionalized[7]helicene at low coverage forms chain-like structures oriented in some specific chirality-dependent direction. The direction is interpreted as a result of both the potential energy surface of isolated molecules at the surface and the hydrogen bonding, dipolar interactions among the molecules. The effect of Cu(111) on the intermolecular distance is also discussed.

The Ullmann coupling is a classic chemical reaction that has been experimentally investigated for over a century. A mechanism for this reaction is rationalized by means of DFT calculations. Before two phenyl groups recombine on Cu(111), they follow a non-trivial diffusion pathway to a structure in which they share the same surface bonding partner. Evolution of the electronic structure is discussed.

A limitation of two-dimensional supramolecular structures is their thermal and chemical stability. Much more stable structures can be pursued by exploiting covalent bonding between nano units, as a good example, the polymerizations of hexaiodo-substituted macrocycle cyclohexa-m-phenylene radicals. Resulting nanostructures are however significantly different on the three (111) coinage surfaces. It is shown by DFT and Monte Carlo simulations that the mobility and intermolecular reactivity play the key role for the polymer morphology on the surfaces.

Efficiency is practically important in computer simulation. For studying large systems a fully quantum mechanical description can be highly demanding, leading to the quest for some cheaper strategy. Quantum mechanics - molecular mechanics (QM/MM)

hybrid approaches have proved to be effective. However, the implementation of the classical electric polarization is still an open issue. A QM/MM scheme designed for physisorbed molecule-surface systems of polarized molecules on metal surfaces is presented. Nanostructures of 1-nitronaphthalene on Au(111) are chosen as test cases.

## Zusammenfassung

Im Zuge der Entwicklung der Nanotechnologie haben sich *ab initio* Simulationen als fundamentales Werkzeug zur Untersuchung von Materie auf der Nanoskala etabliert. Die rasch wachsenden Möglichkeiten von Computer Hardware erlauben den Einsatz von Berechnungsmethoden, welche Informationen über Materie liefern können, die experimentell nicht zugänglich sind. Der Autor präsentiert im Folgenden fünf rechnergestützte Arbeiten, welche dem Verständnis der Adsorption molekularer Systeme auf Metalloberflächen gewidmet sind.

Es wird gezeigt, dass Van-der-Waals-Wechselwirkungen essentiell am Adsorptionsprozess des prototypischen organischen Halbleiters PTCDA und von 4,4'-diamino-*p*-terphenyl auf der Au(111) Oberfläche beteiligt sind. Analysen von Energie, Geometrie und elektronischer Struktur zeigen den starken Einfluss dieser Wechselwirkung auf die Stabilität, Struktur und elektronischen Eigenschaften der Moleküle im adsorbierten Zustand.

Die spärliche Bedeckung von Cu(111) mit Cyano-funktionalisierten [7]Helicenen führt zur Ausbildung kettenartiger Strukturen, deren Ausrichtung durch die Chiralität der Moleküle gegeben ist. Die Ausrichtung wird interpretiert als Folge der potentiellen Energie-Fläche des isolierten Moleküls auf der Oberfläche sowie der Interaktion zwischen den Molekülen via Wasserstoff-Brücken und Dipol-Wechselwirkungen.

Die klassische chemische Reaktion der Ullmann-Kopplung ist seit über einem Jahrhundert experimentell untersucht. Der zugrundeliegende Mechanismus wird mit Hilfe von DFT Rechnungen erklärt. Bevor zwei Phenylgruppen auf Cu(111) rekombinieren, führt sie ein nichttrivialer Diffusionsprozess zu einer Konfiguration, in der sie denselben Bindungspartner an der Oberfläche besitzen. Die Evolution der elektronischen Struktur wird diskutiert.

Eine Limitation zweidimensionaler supramolekularer Strukturen ist ihre thermische und chemische Stabilität. Viel stabilere Strukturen können durch Ausnutzung kovalenter Bindungen zwischen Nano-Einheiten erreicht werden, z.B. durch die Polymerisation von hexaiodo-substituierten makrozyklischen cyclohexa-*m*-phenylene Radikalen. Die resultierenden Nanostrukturen zeigen deutliche Unterschiede für die drei verschiedenen Münzmetalloberflächen. Mittels DFT und Monte Carlo Simulationen wird gezeigt, dass der Mobilität und der intermolekularen Reaktivität eine Schlüsselrolle für die Polymer-

Morphologie auf der Oberfläche zukommt.

Effektivität ist von praktischer Relevanz in Computersimulationen. Da eine volle quantenmechanische Beschreibung grosser Systeme sehr rechenintensiv sein kann, entsteht das Bedürfnis nach weniger aufwändigen Methoden. Hybride Quantenmechanik - Molekularmechanik (QM/MM) - Ansätze haben sich als effektiv bewährt. Die Implementierung klassischer elektrischer Polarisation in QM/MM Methoden ist jedoch Gegenstand von Diskussion. Ein QM/MM-Schema für Molekül-Oberflächen Systeme von physisorbierten polarisierten Molekülen auf Metalloberflächen wird präsentiert und am Beispiel von 1-Nitronaphthalene Nanostrukturen auf Au(111) getestet.