

Simulations Monte-Carlo de l'Auto-Organisation de Monocouches Organiques Supportées

Thomas Roussel

ICMAB-CSIC : Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus de la UAB, Bellaterra, Spain

L'auto-assemblage de molécules organiques sur des surfaces est dirigé par une subtile compétition d'interactions intermoléculaires, et entre les molécules adsorbées et le substrat. Les modélisations à grande échelle de l'auto-organisation de molécules de Di-Indopérylène (DIP) sur des surfaces reconstruites de l'or (111) démontrent que la corrugation de surface joue un rôle substantiel et coopératif sur l'ordre à grande distance des phases homochirales observées expérimentalement. La déformation des lignes de corrugation du substrat induite par le dépôt moléculaire doit être prise en compte et a pour conséquence de diriger à son tour l'auto-organisation moléculaire.

Les tailles de domaine et les temps caractéristiques de mise en ordre sont généralement inaccessibles aux méthodes de simulation classiques depuis l'échelle atomique. Les transitions de phase et les domaines de symétrie des surstructures observées expérimentalement impliquent généralement plusieurs centaines de molécules, voire des milliers, et sur des échelles nanométriques ; soit un nombre colossal d'atomes à prendre en considération. La seule description à l'échelle atomique des interactions faibles de la monocouche organique déposée implique plus de 10^5 atomes. Les méthodes numériques de simulation deviennent alors très limitées. En gelant les degrés internes de liberté (vibration) des molécules et du substrat, et fort des techniques d'interpolation de grille, le code SANO (Self-Assembly of Nano-Objects) [1] décrit la physique du système à partir des orientations azimutales des molécules et leurs positions relatives, et relativement à la maille unitaire du substrat. Il est alors possible de simuler en température, et par une approche statistique, la mise en ordre de milliers de larges molécules tout en conservant le détail atomique du système. La méthode est transférable à plusieurs types de surfaces et de molécules ($\text{ZnPcCl}_8/\text{Ag}_{(111)}$, $\text{CuPcF}_{16}/\text{Au}_{(111)}$ et $\text{PTBC}/\text{Ag}_{(111)}$). La version du code est développée pour des systèmes bimoléculaires et permet d'explorer les propriétés (hétéro)épitaxiales en fonction de la concentration relative et de la symétrie de la monocouche déposée.

Cette méthode est particulièrement adaptée aux surfaces de grande périodicité telles que l'or reconstruit. En effet, la compensation du coût énergétique de la création d'une surface vis à vis du volume, l'or (111) relaxe la contrainte en tension de la couche de surface par des contractions latérales des distances interatomiques selon les directions denses $\langle 1-10 \rangle$ du métal. Des atomes de surface se retrouvent alors en positions incommensurables avec la couche inférieure, impliquant de légères déformations verticales de la surface (~ 0.2 Å). L'extension latérale des différentes zones de la reconstruction en empilement cubique à faces centrées (*fcc*) et hexagonal compact (*hc*) est séparée par des lignes de *discommensuration* (LDs) qui induisent différents motifs de corrugation avec des périodicités et des symétries liées au nombre de directions contractées: (1) la $23\sqrt{3}$ induit des LDs parallèles, (2) en chevron, (3) hexagonales (*roseta*). Les structures atomiques de ces surfaces sont reproduites par dynamique moléculaire trempée (à 0K) et modélisées par le potentiel semi-empirique (SMA). La modélisation avec le code SANO de milliers de molécules offre une interprétation des observations expérimentales réalisées par microscopie à effet tunnel (STM) et démontre le caractère prédictif de ce type de simulation à grande échelle. Nous illustrerons une fois de plus sa consistance et son potentiel à travers d'un autre système modèle : l'auto-organisation de molécules DHTAP sur l'or en chevron.

[1] Roussel *et al.*, "Modeling the Self-Assembly of Nano-Objects: Applications to supramolecular organic monolayers adsorbed on metal surfaces". JCTC (2013), 9, 2161-2169.