

EQUIPE DE PHYSICO-CHEMIE THÉORIQUE (ILM)
ET
MODÉLISATION DE L'AUTO-ASSEMBLAGE
D'AGRÉGATS MgO SUR SUBSTRAT GRAPHITE

Florent Calvo¹ et Kit Bowen²

¹ ILM, CNRS and University of Lyon, France

² Johns Hopkins University, Baltimore, USA



ÉQUIPE PCT DE L'INSTITUT LUMIÈRE MATIÈRE

Thématiques et expertises

- Chimie quantique et *ab initio*
- **Spectroscopies** électronique et vibrationnelle
- **Agrégats** et biomolécules
- Simulation moléculaire : champs de force, dynamique classique et quantique (PIMD), Monte Carlo...

Composition

- D. Simon (resp., UCBL, 30e)
- A.-R. Allouche (UCBL, 30e)
- F. Rabilloud (UCBL, 30e)
- M.-C. Bacchus-Montabonel (CNRS 13e)
- C. Loison (CNRS 13e)
- F. Calvo (CNRS 4e)
- 2 Doctorants et 2 post-docs

COMPÉTENCES POUVANT INTÉRESSER LE GDR

- Recherche conformationnelle
- Échantillonnage et énergie libre
- Méthodes statistiques et multiéchelles en temps
- Dynamique semi-classique par intégrales de chemin

COMPÉTENCES POUVANT INTÉRESSER LE GDR

- Spectroscopie optique d'agrégats de métaux nobles par TD-DFT (F. Rabilloud)



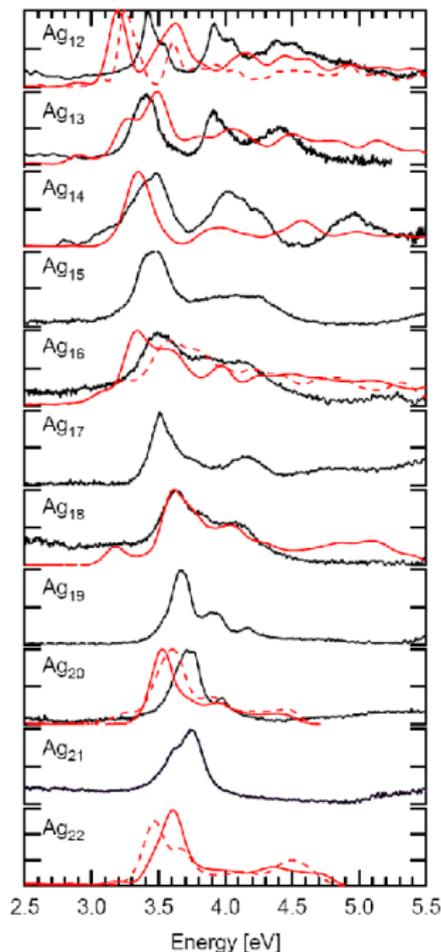
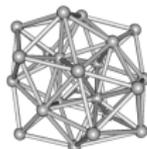
Ag₁₅



Ag₁₈



Ag₂₁



PROJET EN COURS : ASSEMBLAGE D'AGRÉGATS MgO SUR SUBSTRAT HOPG

Contexte expérimental

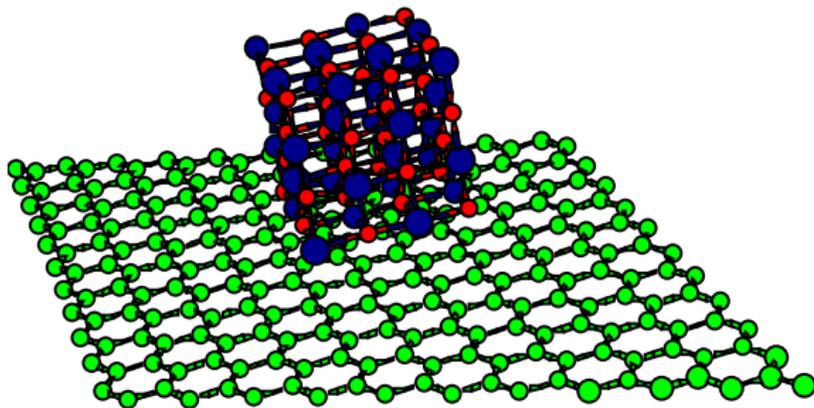
- Agrégats MgO cationiques produits **en phase gaz** et **triés en masse**, typiquement $(\text{MgO})_{32}^+$
- dépôt **par voie douce** sur graphite
- Structures formées après dépôt caractérisées **par microscopie**

Difficultés pour le traitement théorique

- **Taille significative** au-delà d'un seul agrégat, implique le traitement du substrat
- Cinétique pouvant impliquer des **temps longs**
- Échelles de temps **atomiques** (interactions entre ions et atomes) mais couvrant l'assemblée sur des **dizaines de nanomètres**

PROTOCOLE DE MODÉLISATION

- **Champ de forces** polarisable et étendu pour traiter les interactions avec le substrat diélectrique HOPG
- Interaction entre 2 agrégats et **médiation du support**; caractérisation de la dynamique
- Simplification du champ de forces, auto-assemblage de **nanocristaux rigides** (MD)



POTENTIEL POLARISABLE

Base : potentiel à **charges fluctuantes** et corrections de **polarisation explicite** [Phys. Rev. B 67, 161403(R) (2003)]

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{i < j} D_{ij} \exp(-\beta_{ij} r_{ij}) + V_Q(\mathbf{R})$$

$$V_Q(\mathbf{R}) = \sum_i \left[\varepsilon_i q_i + \frac{1}{2} U_{ii}^0 q_i^2 - \frac{1}{2} \alpha_i \mathbf{E}_i^2 \right] + \sum_{i < j} J_{ij}(r_{ij}) q_i q_j + \lambda \left(Q - \sum_i q_i \right)$$

avec $J_{ij}(r)$ une interaction de Coulomb écrantée :

$$J_{ij}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{-2} + (U_{ij}^0)^{-2} \exp(-\gamma_{ij} r_{ij}^2) \right]^{-1/2}$$

et \mathbf{E}_i le champ électrique au site de l'ion i :

$$\mathbf{E}_i = \sum_{i \neq j} -q_j \frac{\partial J_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}}$$

CONTRIBUTIONS DU SUBSTRAT

Graphite traité **en substrat rigide**, potentiel périodique.

Interactions à longue portée : Steele modifié

$$V_{\text{sub}}^{(i)} = \frac{2\pi\rho A^6}{a} \left[\frac{2A^6}{5\tilde{z}_i^{10}} - \frac{1}{\tilde{z}_i^4} - \frac{1}{3\Delta\tilde{z}(\tilde{z}_i + 0.61\Delta)^3} \right] \\ + A_1 \frac{\exp(-b_1 z_i)}{z_i^{\alpha_1}} f_1(x_i, y_i) + A_2 \frac{\exp(-b_2 z_i)}{z_i^{\alpha_2}} f_2(x_i, y_i)$$

Polarisation due à la surface diélectrique

⇒ charges images en $-z_i$

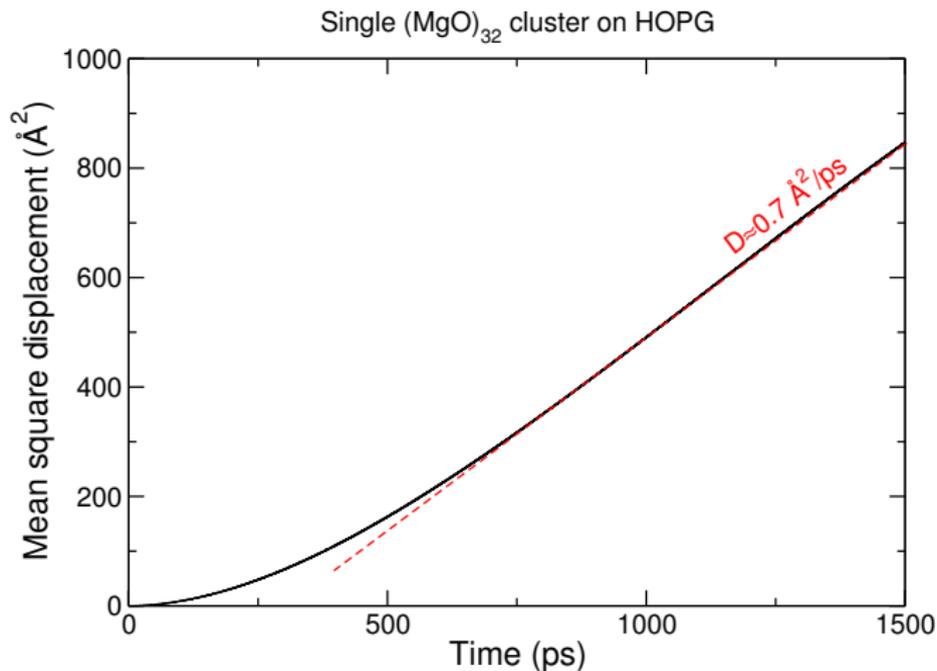
$$U_{ii}^0 \rightarrow U_{ii}^0 - \frac{1}{2z_i} - \frac{\alpha_{\perp}}{4z_i^2}$$

$$U_{ij}^0 \rightarrow U_{ij}^0 - \frac{1}{\hat{r}_{ij}} - \frac{\alpha_{\perp}(z_i + z_j)}{\hat{r}_{ij}^3}$$

avec $\hat{r}_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i + z_j)^2}$ la distance entre l'ion i et l'image de l'ion j

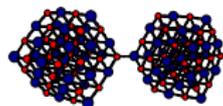
MOBILITÉ D'UN AGRÉGAT $(\text{MgO})_{32}$ UNIQUE

Dynamique moléculaire classique, suivi temporel du centre de masse

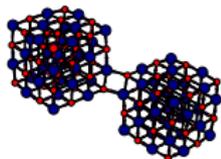


\Rightarrow diffusion aux temps longs **significative** (interaction faible avec substrat)

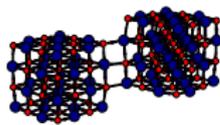
PRODUITS D'INTERACTION ENTRE AGRÉGATS $(\text{MgO})_{32}$



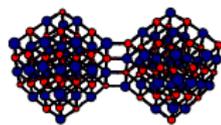
1×1



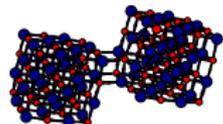
2×1



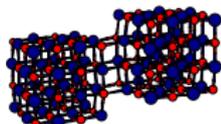
3×1



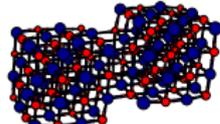
4×1



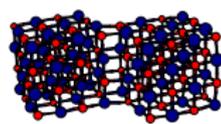
2×2



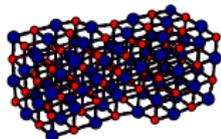
3×2



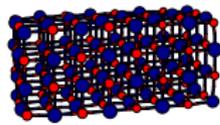
3×3



4×2



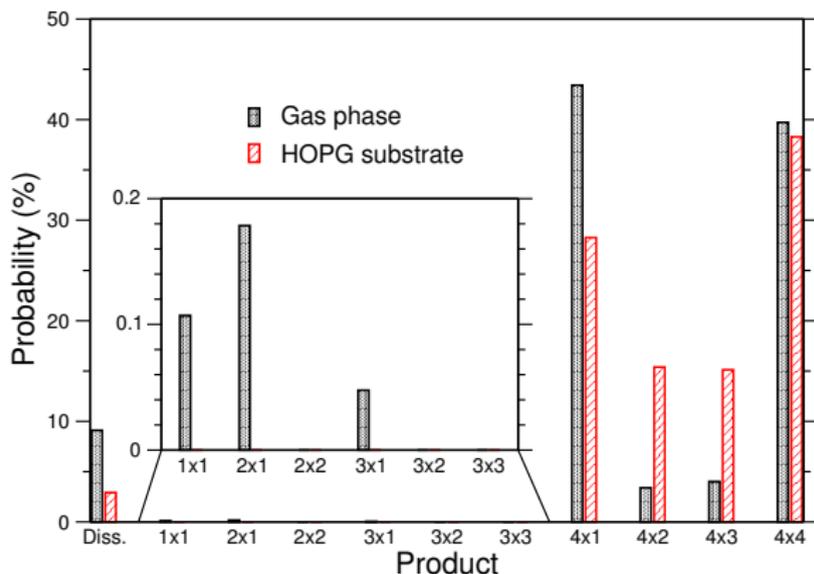
4×3



4×4

STATISTIQUE DES PRODUITS DE COALESCENCE

Simulations de **dynamique moléculaire** classique, échantillonnage des **paramètre d'impact** et **énergie translationnelle** (300 K)

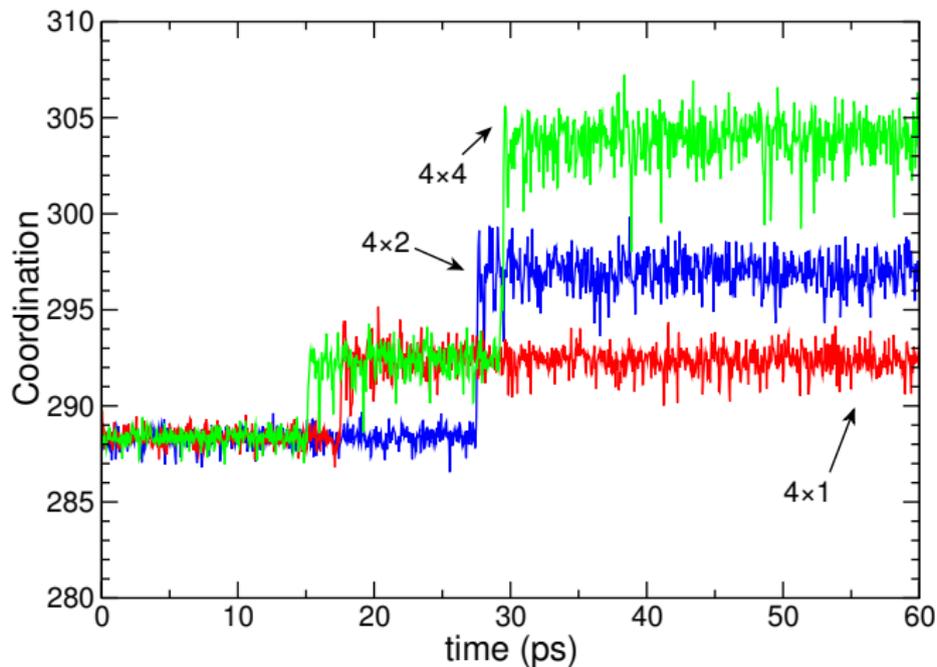


⇒ sur HOPG les 2 agrégats présentent une face parallèle au substrat qui **contraint les produits de coalescence**

⇒ produit métastable 4×1 souvent obtenu

ILLUSTRATION DE LA MÉTASTABILITÉ

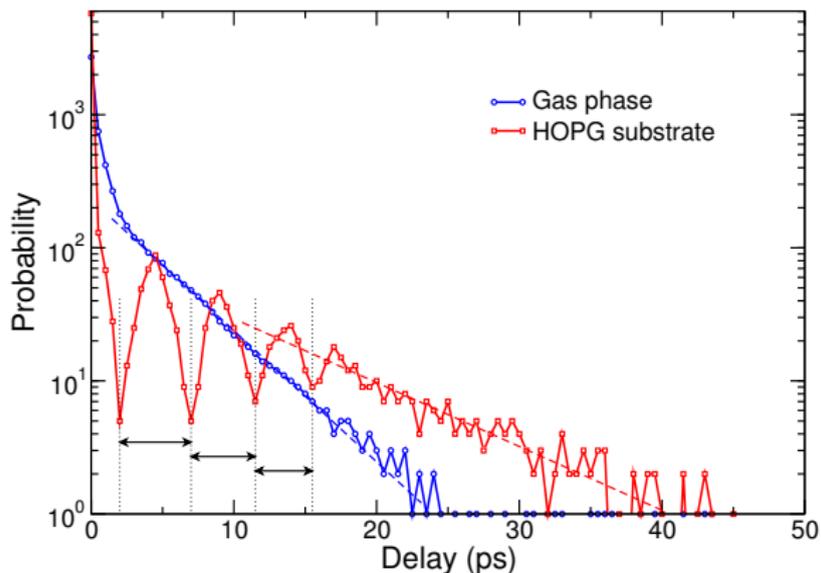
Quelques trajectoires typiques sur HOPG



⇒ résidence temporaire sur 4×1

CINÉTIQUE DE COALESCENCE

Probabilité de former l'agrégat compact $(MgO)_{64}$ en fonction du temps, après contact initial : ACF du nombre de contacts



⇒ en phase gaz, orientations relative **quelconques** avant contact
⇒ sur substrat, **oscillations aux temps courts** indiquent le rebond puis l'amortissement provoqués par la métastabilité de l'état 4×1

MODÉLISATION DE L'AUTO-ASSEMBLAGE

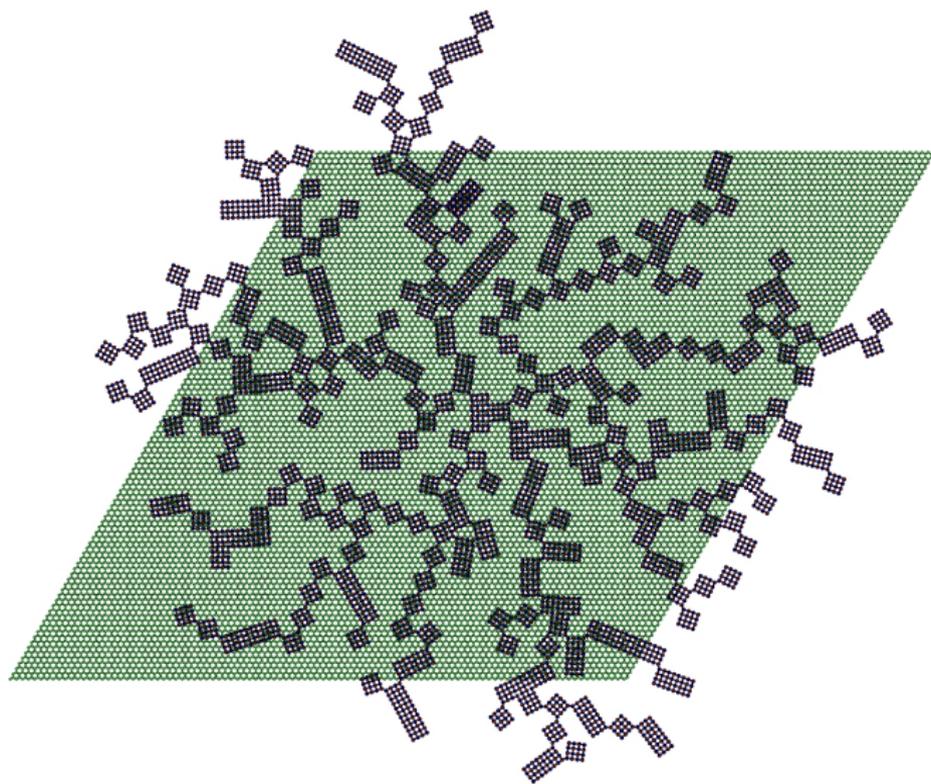
Simplification du potentiel :

- 1 Charges **fixes**
- 2 Agrégats $(\text{MgO})_{32}$ sont **rigides**
- 3 Description des degrés de liberté rotationnels par quaternions
- 4 Les interactions demeurent tous-atomes, et incluent la partie périodique du substrat

Simulation de l'assemblage :

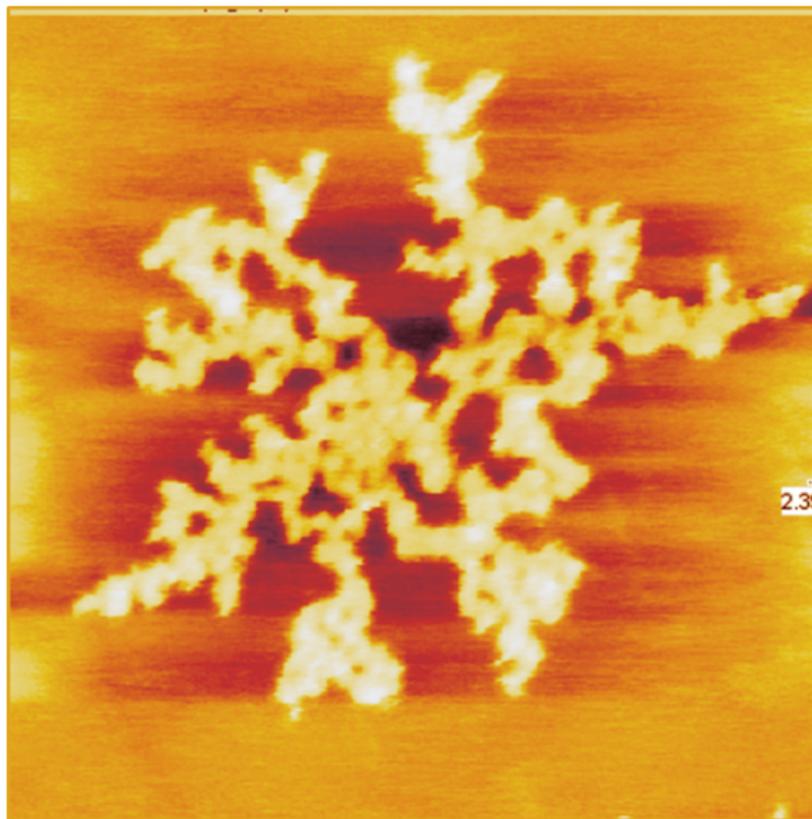
- Nouvel agrégat est envoyé sur la cible existante avec paramètre d'impact, point de départ, et vitesse **aléatoires**
- La dynamique moléculaire de cet individu seul est simulée jusqu'à ce **qu'un contact soit créé**
- La dynamique se poursuit alors avec force **d'amortissement**
- En cas de diffusion à l'infini, la trajectoire est rejetée et une nouvelle est réalisée

EXEMPLE DE STRUCTURE OBTENUE



⇒ image typique d'un processus de diffusion limité par agrégation

COMPARAISON EXPÉRIMENTALE



CONCLUSIONS

Modélisation par champs de forces de l'auto-assemblage d'agrégats $(MgO)_{32}$ déposés par voie douce sur substrat graphite

- Potentiel polarisable à transfert de charge adapté à la **liaison iono-covalente**
- Interaction avec le substrat comprend un terme **faiblement lié périodique** (Steele) et la polarisation de la **surface diélectrique**
- Étude détaillée de la **coalescence** entre 2 agrégats
- Modélisation de l'assemblage à un niveau **gros-grain**

PERSPECTIVES

- caractériser la **dimension fractale** des assemblées
- réitérer l'étude avec des agrégats **non-magiques**
- autre situation expérimentale : $(PbS)_{32}$

Merci pour votre attention !