



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Lujo Matasović

**UGAĐANJE OPTOELEKTRONIČKIH
SVOJSTAVA DERIVATA DI- I
TRINITROZOARENA**

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan

Neposredni voditelj: dr. sc. Igor Rončević

Zagreb, 2021. godina

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i na Institutu za organsku kemiju i biokemiju Akademije znanosti Češke Republike pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Biljan i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Igora Rončevića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2020./2021.

Rad je izrađen u okviru projekata Hrvatske zaklade za znanost IP-2020-02-4467, pod nazivom Od aromatskih spojeva s dušikom do novih funkcionalnih organskih materijala (voditeljica: izv. prof. dr. sc. Ivana Biljan).

Sadržaj

SAŽETAK.....	IV
SUMMARY.....	V
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi	3
2.2. Modeliranje periodičkih sustava	7
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. UV/Vis difuzna refleksijska spektroskopija	12
3.2. Priprava tankog filma 1,4-dinitrozobenzena na površini zlata (111) i karakterizacija mikroskopijom atomskih sila (AFM)	12
3.3. Računalne metode	13
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	19
4.1. Određivanje širine zabranjene zone polimera 1,4-dinitrozobenzena difuznom refleksijom	19
4.2. Karakterizacija tankog filma 1,4-dinitrozobenzena na (111) površini zlata mikroskopijom atomskih sila (AFM)	20
4.3. Elektronska struktura monomera i oligomera di- i trinitrozoarena	21
4.4. Elektronska struktura polimera	23
4.5. Transportna i optička svojstva	29
4.6. Adsorpcija monomera, dimera i polimera 1,4-dinitrozobenzena na (111) površinu zlata ..	32
§ 5. ZAKLJUČAK	36
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	37

SAŽETAK

Lujo Matasović
UGAĐANJE OPTOELEKTRONIČKIH SVOJSTAVA DERIVATA DI- I
TRINITROZOARENA

Polimer 1,4-dinitrozobenzena organski je poluvodič s direktnim optičkim prijelazom i zanimljivim fizikalno-organskim svojstvima. U prvom dijelu rada, mikroskopijom atomskih sila (AFM) okarakterizirana je morfologija tankog filma 1,4-dinitrozobenzena na (111) površini zlata. Rezultati ukazuju na nastajanje višeslojeva i polimernih agregata 1,4-dinitrozobenzena na površini zlata. UV/Vis difuznom refleksijskom spektroskopijom određena je širina zabranjene zone polimera 1,4-dinitrozobenzena od 2,4 eV, što je u odličnom slaganju s vrijednosti dobivenom HSE metodom.

U drugom, računalnom dijelu rada, HSE metoda je korištena za modeliranje monomera, oligomera i polimera različitih derivata di- i trinitrozoarena te je ispitan utjecaj kemijskih (uvođenje supstituenata ili izmjena aromatske jezgre) i fizikalnih (adsorpcija na (111) površinu zlata) modifikacija na njihova elektronska svojstva. Za periodične sustave su uz elektronska, izračunata i transportna (efektivne mase) i optička (apsorpcijski spektri) svojstva. Istražen je utjecaj geometrijskih (povezanost iznosa torzijskog kuta između fenilnih i azodioksidnih ravnina i širine zabranjene zone) i elektronskih (utjecaj mezomernog efekta na vodljivost) parametara na optoelektronička svojstva modeliranih spojeva. Modelirana je adsorpcija monomera, dimera i polimera 1,4-dinitrozobenzena na (111) površinu zlata. Pokazano je da polaganje polimera na površinu zlata dovodi do njegove planarizacije, što ga čini manje stabilnim, no time se ujedno i drastično sužava zabranjena zona.

Ključne riječi: aromatski C-nitrozo spojevi, DFT izračuni, modeliranje polimera, optoelektronička svojstva, organski poluvodiči, zabranjene zone

SUMMARY

Lujo Matasović
TUNING OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF DI- AND TRINITROSOARENE
DERIVATIVES

The 1,4-dinitrosobenzene polymer is an organic semiconductor with a direct band gap and interesting physical-organic properties. The morphology of a thin film of 1,4-dinitrosobenzene on the (111) gold surface was characterized by atomic force microscopy (AFM). Results indicated the formation of multilayers and polymeric aggregates of 1,4-dinitrosobenzene on the gold surface. From data obtained by UV/Vis diffuse reflectance spectroscopy, the value of the direct band gap of polymer of 1,4-dinitrosobenzene was determined to be 2,4 eV, which was in excellent agreement with computational results obtained using the HSE method.

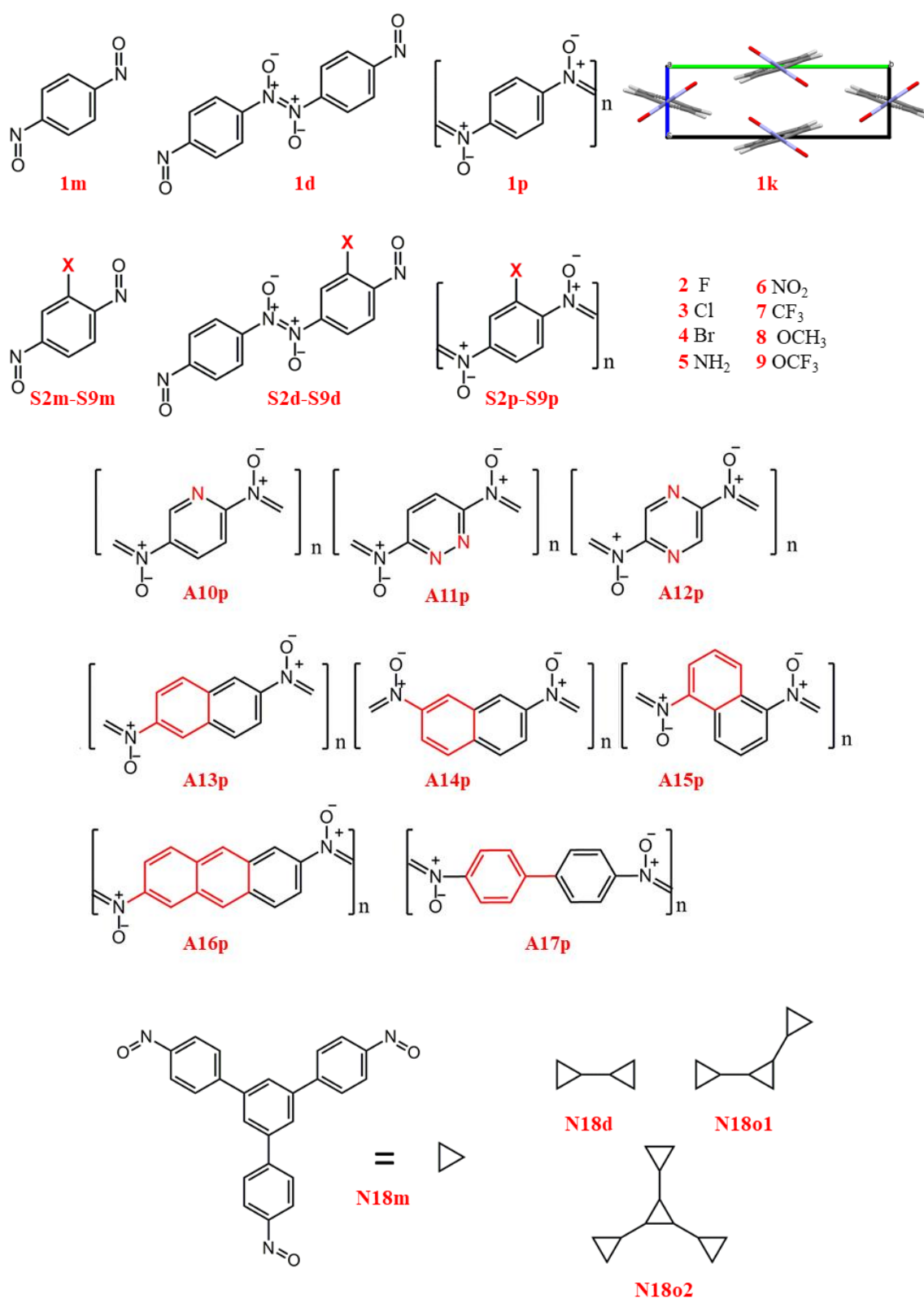
In the computational part of the work, the HSE method was used to model a series of monomeric, oligomeric and polymeric derivatives of di- and trinitrosoarenes. The influence of chemical (changing substituents or the aromatic core) and physical (adsorption on (111) gold surface) modulation on electronic properties of these compounds was investigated. For periodic systems, transport (effective masses) and optical (absorption spectra) properties were calculated. The influence of geometric (how changing the torsional angle between phenyl and azodioxy planes affects the band gap) and electronic (the effect of resonance on conductivity) parameters on optoelectronic properties of modelled compounds was determined. Finally, adsorption of monomer, dimer, and polymer of 1,4-dinitrosobenzene on (111) gold surface was modelled. It was shown that the interaction with gold surface planarizes the polymer and destabilizes it, but also drastically lowers the band gap.

Keywords: aromatic C-nitroso compounds, band gaps, DFT calculations, optoelectronic properties, organic semiconductors, polymer modeling

§ 1. UVOD

Organski poluvodiči predmet su intenzivnog istraživanja u znanstvenoj zajednici, sa sve većim naglaskom na realnoj primjeni u električnim i optičkim uređajima, poput svjetlećih dioda,¹ solarnih ćelija² i polimernih tranzistora.³ Visoka fleksibilnost, jednostavnost obrade i niska cijena proizvodnje čine organske poluvodiče sve primjenjivijima u komercijalnom svijetu. Organske svjetleće diode već su pronašle primjenu u zaslonima pametnih telefona i trenutno su sastavnice energijski najefikasnijih LED (engl. *Light Emitting Diode*) zaslona.⁴ Važna prednost organskih u odnosu na konvencionalne silicijske poluvodiče upravo je mogućnost preciznog ugađanja elektronskih i optoelektroničkih svojstava organskih materijala izravnim kemijskim i fizikalnim modifikacijama. Ugađanjem svojstava moguće je (i) iz polaznog organskog spoja sintetskim putem pripremiti niz električnih komponenti s jedinstvenim svojstvima, što uvelike pojednostavljuje proizvodnju i čini industrijski proces jeftinijim te (ii) kemijskim promjenama *in situ* utjecati na svojstva organskog poluvodiča što omogućava dizajn egzotičnih materijala visoke kompleksnosti.⁵

Nedavno je ustanovljeno da je polimer 1,4-dinitrozobenzena poluvodič s direktnim elektronskim prijelazom najmanje energije i zanimljivim kemijskim i fizikalnim svojstvima.⁶ Motivirani time, u ovom radu istražujemo koliko su elektronska svojstva polimernih dinitrozoarena ugodiva modifikacijama molekulske strukture (uvođenjem supstituenata, promjenom aromatske jezgre), te adsorpcijom na površinu zlata. Računalnim metodama predviđena su elektronska svojstva niza derivata monomera, oligomera i polimera di- i trinitrozoarena u plinskoj fazi i na (111) površini zlata. Svaki polimer modeliran je kao 1D periodički lanac; dakle, efekti kristalnog pakiranja su zanemareni. Nadalje, za te su sustave izračunata transportna i optička svojstva. Strukturne formule svih modeliranih spojeva nalaze se na slici 1. Sufiksi **m** (monomer), **d** (dimer), **o1(2)** (trimer i tetramer), **p** (polimer) i **k** (kristal) upućuju na strukturnu složenost spoja, dok prefiksi **S** (supstituent), **A** (aromska izmjena) i **N** (engl. *Network*) sugeriraju o kojem se tipu strukturne izmjene radi. Također, uz pomoć UV/Vis difuzne refleksijske spektroskopije eksperimentalno je određen iznos direktnog prijelaza polimera 1,4-dinitrozobenzena, dok je adsorpcija molekula 1,4-dinitrozobenzena na (111) površinu zlata istražena mikroskopijom atomskih sila (AFM).

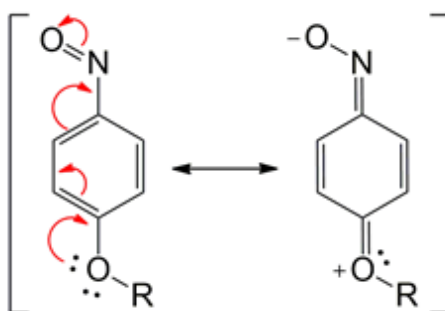


Slika 1. Strukture derivata di- i trinitrozoarena modeliranih u ovome radu

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Aromatski C-nitrozo spojevi

Aromatski C-nitrozo spojevi čine skupinu spojeva općenite strukturne formule R-N=O, gdje je R aromatska skupina. Brojna zanimljiva fizikalno-organska svojstva nitrozo (NO) skupine rezultat su njezine ambivalentnosti; ona pokazuje i elektrofilna i nukleofilna svojstva. Utjecaj nitrozo skupine na aromatičnost nitrozobenzena, najjednostavnijeg nitrozoarena, kao i utjecaj supstituenata na benzenskom prstenu na kemijsku reaktivnost nitrozo skupine detaljno su opisani.⁷ Supstitucija na benzenskom prstenu utječe na kemijska svojstva matičnog spoja kombinacijom elektronskih i steričkih efekata. Sterički efekti dolaze do izražaja ukoliko je do supstitucije došlo u *ortho*-položaju, dok snaga utjecaja elektronskih efekata na kemijsku reaktivnost nitrozobenzena ovisi o prirodi supstituenta i položaju supstitucije na benzenskom prstenu. Elektron-donirajuće skupine poput alkoksidne povećavaju doprinos kinoidnog oblika nitrozobenzena rezonantnoj stabilizaciji čime je elektronska gustoća manje lokalizirana na NO skupini (slika 2).

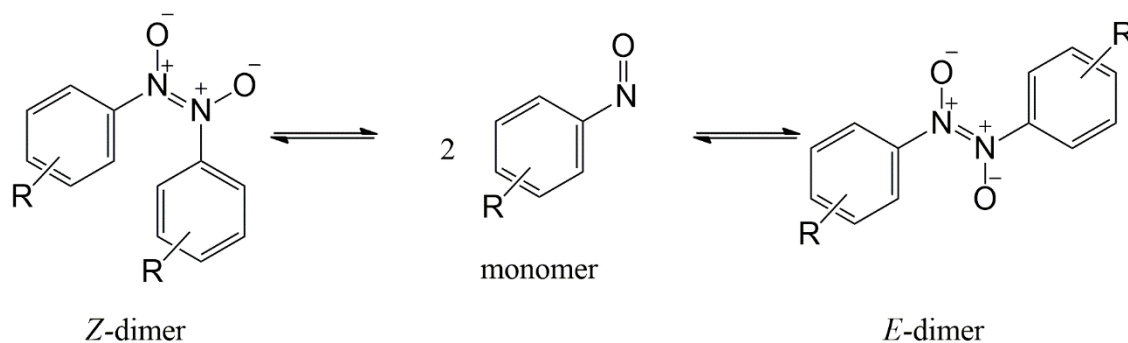


Slika 2. Rezonantne strukture *p*-alkoksinitrozobenzena

2.1.1. Reaktivnost monomera i dimera nitrozobenzena

Elektrofilna/nukleofilna ambivalentnost nitrozo skupine omogućava spontanu reakciju dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva, u kojoj povezivanjem nitrozo skupina nastaje azodioksidna veza. Kinetika i termodinamika dimerizacije ovisi o strukturnim faktorima, temperaturi i neposrednoj okolini kemijskih vrsta.⁸ U otopini, pomicanje ravnoteže s monomera

na dimere moguće je pratiti promjenom boje reakcijske smjese. Monomeri su plavi ili zeleni, dok su dimeri bezbojni ili žuti. Dimeri mogu biti *E*- i *Z*-konfiguracije.^{9,10} Azodioksidna veza je po svojoj jakosti između vodikove i kovalentne veze, što čini ravnotežnu reakciju dimerizacije zanimljivom za proučavanje teorije kemijske veze (slika 3).¹⁴



Slika 3. Ravnotežna reakcija dimerizacije aromatskih C-nitrozo spojeva i disocijacije odgovarajućih azodioksida

2.1.2. UV/VIS spektroskopija aromatskih C-nitrozo spojeva

UV/VIS spektar nitrozobenzena u otopini pokazuje tri maksimuma: (i) $n \rightarrow \pi^*$ prijelaz neveznog elektronskog para na dušiku na 730 nm (1,70 eV); (ii) $n \rightarrow \pi^*$ prijelaz na 305 nm (4,06 eV), koji odgovara prijelazu slobodnih elektronskih parova kisikovog atoma NO skupine; te (iii) $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaz na 280 nm (4,43 eV). Prilikom snižavanja temperature, signali (ii) i (iii) postaju intenzivniji, dok se signal na (i) gasi.¹¹⁻¹³

Elektron-izvlačeće skupine uzrokuju crveni pomak signala (ii) i (iii), što se može objasniti delokalizacijom π -elektrona kroz benzenski prsten. S druge strane, elektron-donirajuće skupine stabiliziraju kinoidnu rezonancijsku strukturu i izazivaju plavi pomak.¹⁴

Polarnost otapala također utječe na položaj maksimuma. U polarnim otapalima $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaz pokazuje crveni pomak, dok se $n \rightarrow \pi^*$ prijelaz pomiče prema većim energijama. Osim toga, UV-VIS apsorpcijski spektar ovisi o strukturnoj rigidnosti molekule te nastanku intramolekulskih vodikovih veza.¹⁴

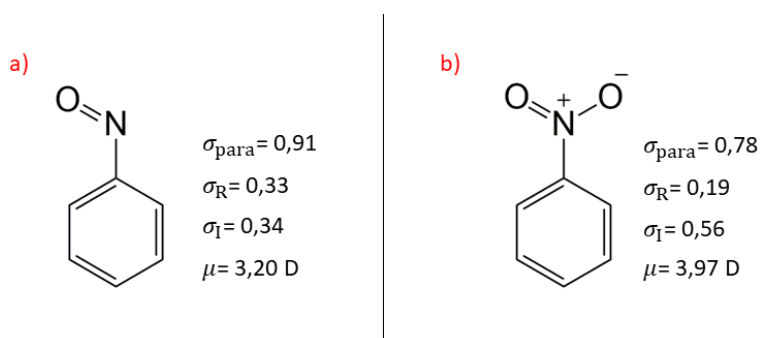
2.1.3. Utjecaj nitrozo skupine na Hammettove parametre

Hammettova jednadžba temeljena je na eksperimentalnim opažanjima dobivenima mjerenjem brzine reakcije ionizacije benzojeve kiseline u vodi, uz pretpostavku da za bilo koje dvije reakcije koje uključuju aromatske reaktante koji se razlikuju isključivo u vrsti supstituenta, promjena Gibbsove energije aktivacije proporcionalna promjeni reakcijske Gibbsove energije. Hammettovi parametri omogućavaju određivanje utjecaja promjene elektronske strukture reaktanta uvođenjem supstituenta na mehanizam kemijske reakcije. Hammettova jednadžba dana je izrazom:

$$\log \left(\frac{k_X}{k_H} \right) = \rho \sigma_X \quad (1)$$

gdje je k_H vrijednost koeficijenta brzine reakcije za nesupstituiranu, a k_X za supstituiranu benzojevu kiselinu, σ_X parametar supstituenta, a ρ opisuje osjetljivost nove reakcije na efekt supstituenta relativno prema utjecaju supstituenta na reakciju ionizacije benzojeve kiseline.¹⁵

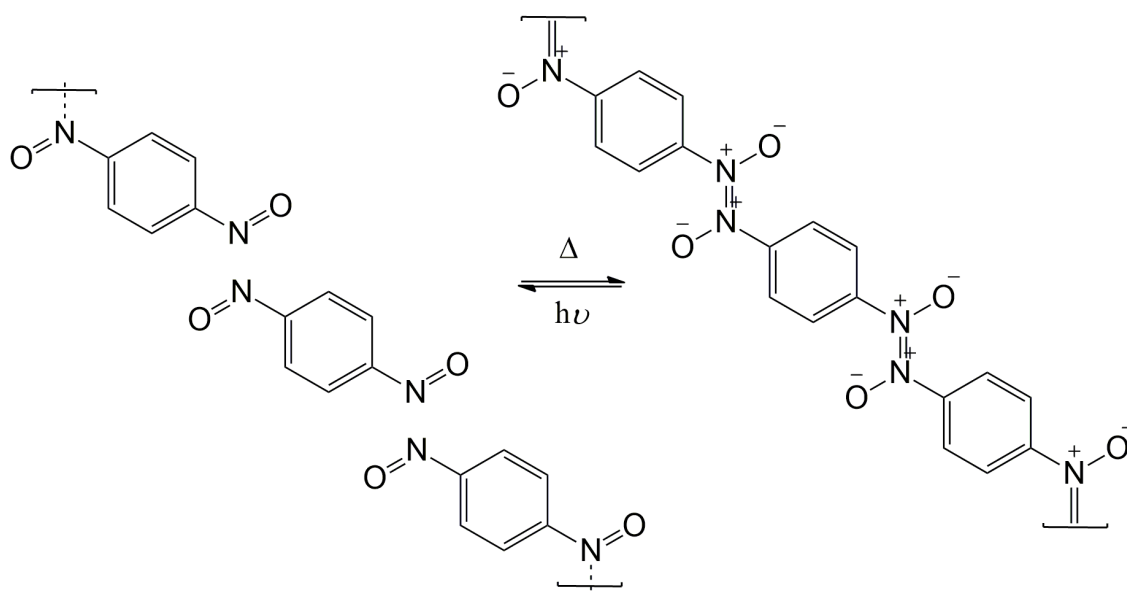
Nitrozo skupina ima snažan negativni mezomerni utjecaj na aromatsku jezgru, što znači da elektron-izvlačeća priroda nitrozo skupine deaktivira benzenski prsten nitrozobenzena. Za razliku od, primjerice, NO_2 skupine koja deaktivira aromatsku jezgru i rezonancijski i induktivno, NO grupa međudjeluje s aromatskim π -elektronima uglavnom rezonancijski. Snažniji induktivni karakter NO_2 skupine u usporedbi s NO skupinom moguće je povezati s razlikom u pripadnim dipolnim momentima. Dipolni moment NO_2 skupine je veći i iznosi 3,97 D, dok je dipolni moment NO skupine 3,20 D. Također, standardna Hammettova *para*-vrijednost za NO skupinu je na samom vrhu apsolutne ljestvice sa $\sigma_{\text{para}} = 0,91$, dok je za NO_2 skupinu $\sigma_{\text{para}} = 0,78$. Rastavom Hammettove vrijednosti na induktivni i rezonancijski utjecaj, vidi se da je rezonantni utjecaj nitrozo skupine veći od nitro skupine dok je obrnuto točno za induktivni utjecaj (slika 4).⁷



Slika 4. Usporedba Hammettovih σ_{para} vrijednosti, rezonantnog i induktivnog efekta te dipolnog momenta između a) nitrozobenzena i b) nitrobenzena

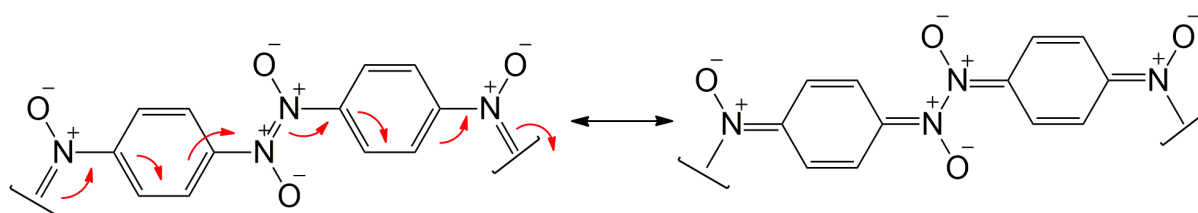
2.1.4. Polimeri aromatskih C-nitrozo spojeva

Benzenski prsten s dvije nitrozo skupine u *para* (ili *meta*) položaju dobra je gradivna jedinica za oligomere i polimere povezane azodioksidnim vezama. Azodioksidni oblik je u čvrstom stanju stabilniji za većinu aromatskih C-nitrozo spojeva. Međutim, pod utjecajem UV zračenja pri kriogenim temperaturama, dolazi do fotodisocijacije azodioksidne veze i nastanka nitrozo monomera koji zagrijavanjem na temperature iznad 80 K termički redimeriziraju/repolimeriziraju u polazne azodioksidge.¹⁶ U slučaju 1,4-dinitrozobenzena, polimerizacijom nastaju lanci s monomernim jedinicama u *trans*-položaju (slika 5). Ovakvi sustavi posebno su zanimljivi jer pretvorba između nitrozo i azodioksidne veze predstavlja primjer molekularne logičke sklopke.¹⁷



Slika 5. Reakcija reverzibilne polimerizacije 1,4-dinitrozobenzena u čvrstom stanju

Nedavno je riješena kristalna struktura polimera 1,4-dinitrozobenzena (**1k**) i računalno su istražena elektronska svojstva tog sustava.⁶ Ustanovljeno je da se radi o poluvodiču s direktnim optičkim prijelazom na 2,39 eV koji ima potencijalnu primjenu u optičkim i električnim uređajima. U polimernom obliku prisutna je π -konjugacija duž polimernog lanca, koju je moguće opisati rezonantnim strukturama prikazanim na slici 6. Ovaj spoj mogao bi pronaći primjenu kao molekularna žica, a mogućoj primjeni značajno pridonose njegova visoka stabilnost i netopljivost u organskim otapalima.^{8,18}



Slika 6. Rezonantna stabilizacija polimera 1,4-dinitrozobenzena

2.2. Modeliranje periodičkih sustava

Glavni izazov modeliranja krutina je njihova veličina, odnosno broj fermiona koje je potrebno uključiti u modeliranje valne funkcije cijelog sustava. Opis valne jednadžbe realnog komadića materijala morao bi uključivati Avogadrov broj atoma i višestruko veći broj elektrona. Takvi sustavi su naravno, potpuno nerješivi i najsuvremenijim superračunalima. Međutim, ukoliko krutina koju modeliramo posjeduje translacijsku simetriju (ili se može aproksimirati periodičkom strukturom s dovoljno velikom jediničnom ćelijom) valna jednadžba sustava može se drastično pojednostaviti upotrebom Blochovog teorema i pseudopotencijala.¹⁹

2.2.1. Blochov teorem

Translacijska simetrija periodičkih struktura nužno znači da su i potencijal i elektronska gustoća periodični. Iz toga slijedi da, ukoliko je poznata elektronska gustoća u jednoj jediničnoj ćeliji, poznata je elektronska gustoća svugdje u kristalu. Međutim, valna jednadžba ne mora nužno imati period jedinične ćelije. Iako je kvadrat valne funkcije periodičan za periodične sustave, valna funkcija nije jer sadrži kompleksnu fazu. Blochov teorem pokazuje da se valna funkcija

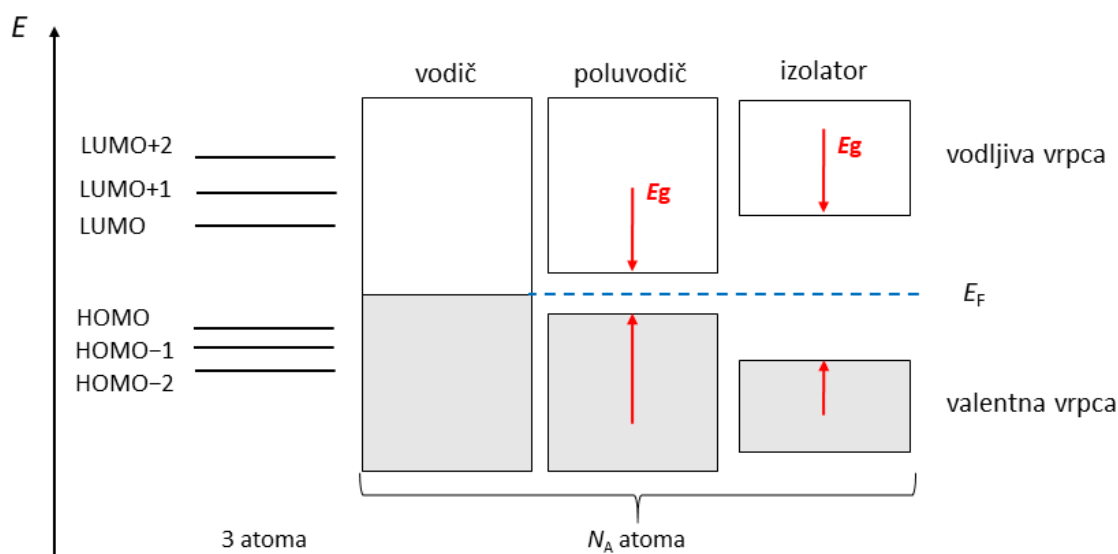
čestica u periodičkom potencijalu razlikuje od rješenja za slobodnu česticu samo za periodičku modulaciju:

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2)$$

Ovdje je $u_{n,k}(\mathbf{r})$ realni periodički dio funkcije dok je $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ kompleksna faza. U jednadžbi, \mathbf{k} je valni vektor i opisuje brzinu promjene kompleksne faze. Važnost Blochovog teorema leži u potvrdi da se sve relevantne veličine potrebne za opis kristalnih sustava mogu opisati unutar jedne jedinične ćelije kao perturbirani sustavi slobodnih elektrona. Ova pretpostavka vrijedi i za izolatore i poluvodiče, iako se jako razlikuju od slobodnih čestica.²⁰

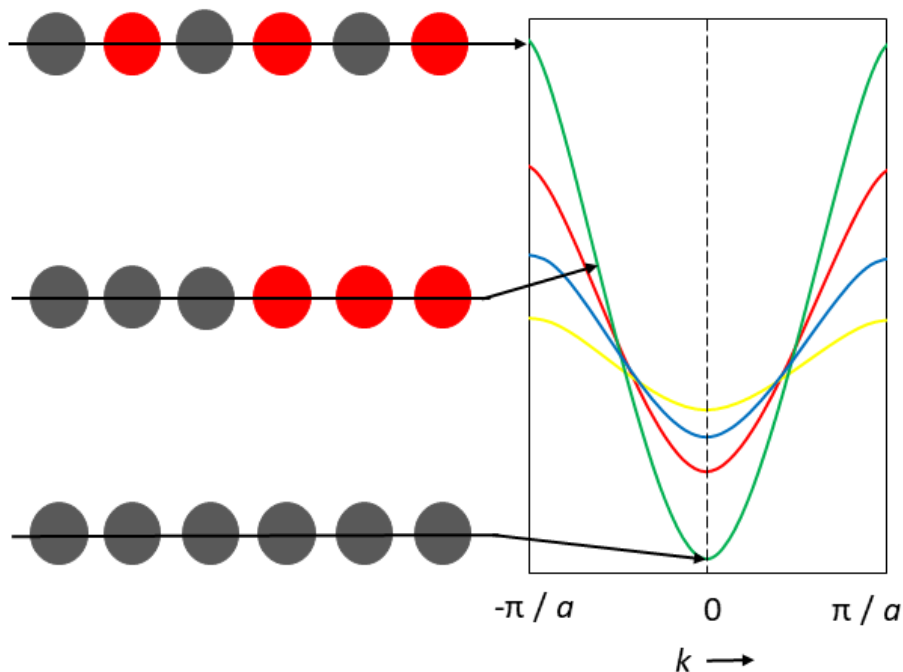
2.2.2. Struktura vrpca

U molekulama, elektroni popunjavaju molekulske orbitale na diskretnim energijskim razinama. Kako se broj elektrona u molekuli povećava, broj orbitala raste i njihova razlika u energiji sve je manja, no ne poprima istu vrijednost jer dva elektrona ne mogu biti u istom kvantnom stanju zbog Paulijevog načela isključenja. U kristalu, broj energijskih razina je ogroman i njihova razlika je dovoljno mala da u dobroj aproksimaciji energijske razine tvore gusti skup. Zbog toga, umjesto o diskretnim orbitalama govori se o vrpcama dostupnih stanja. Razlika u energiji između najviše popunjene i najniže nepopunjene orbitale u slučaju molekula naziva se HOMO – LUMO prijelaz. U slučaju periodičkih struktura, govori se o zabranjenoj zoni (engl. *Band gap*). U slučaju metala zabranjene zone nema (njena širina iznosi nula), u slučaju poluvodiča postoji mala razlika u energiji (do 4 eV), dok je u slučaju izolatora širina zabranjene zone velika (više od 4 eV) (slika 7).²¹



Slika 7. Formiranje vrpca iz molekularskih orbitala povećavanjem broja atoma u sustavu. E_g označava zabranjenu zonu, a E_F Fermijev nivo. Širina zabranjene zone određuje elektronska svojstva materijala²¹

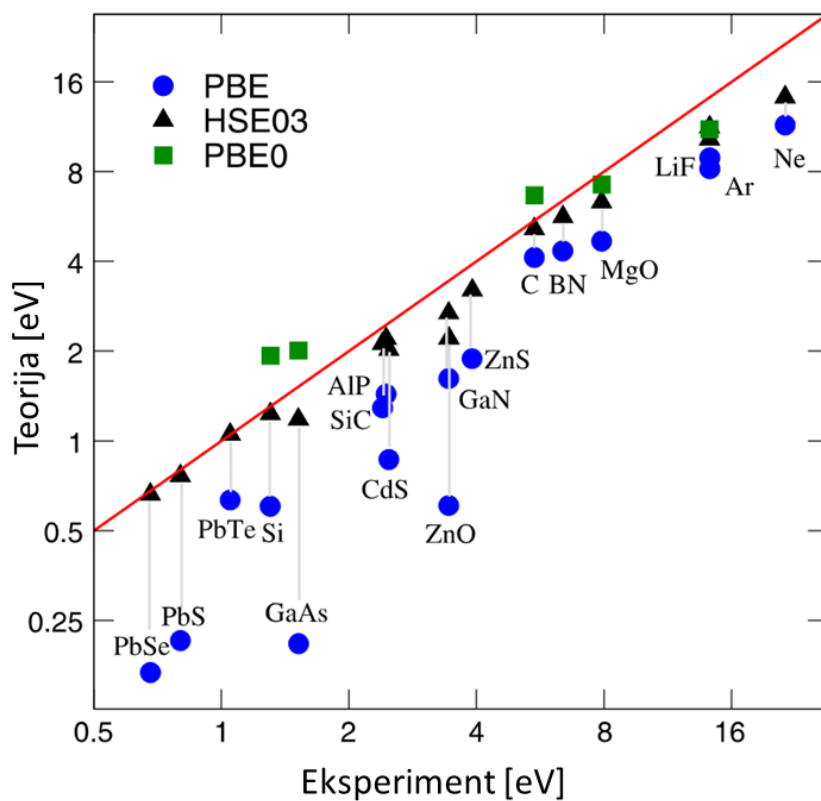
Strukture vrpca su 2D grafički prikazi dozvoljenih elektronskih energija u čvrstim materijalima koji prikazuju ovisnost energije o kvantnom broju k , a koriste se za predočavanje elektronskih svojstava materijala. Slično kao i u slučaju slobodne čestice, može se pokazati da je k inverzno proporcionalan s valnom duljinom $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, međutim, ovdje se valna duljina odnosi na orbitalnu valnu duljinu kristala, zato će maksimalni iznos k vektora biti $\frac{\pi}{a}$, gdje je a duljina jedinične ćelije. Slika 8 prikazuje arbitrarnu strukturu vrpca za modelni primjer jednodimenzionalnog lanca atoma. Za $k = 0$, sve su kristalne orbitale u fazi. Kako se k udaljuje od 0, kristalna orbitalna valna duljina postaje sve manja, a broj orbitalnih čvornih ploha raste. Na rubu Brillouinove zone, za maksimalni $k = \pm \frac{\pi}{a}$, svaka je orbitala izvan faze s obzirom na susjedne orbitale. Snažno orbitalno preklapanje dovodi do vrpca veće disperzije, dok manjak preklapanja rezultira razmjerno ravnim vrpcama (slika 8).²⁰ Naravno, u realnim materijalima strukture vrpca puno su složenije i njihov oblik je vrlo raznolik.



Slika 8. Struktura vrpce za modelni 1D lanac atoma. Različitim bojama označene su vrpce s različitim stupnjem orbitalnog prekrivanja. Zelena vrpca ima najveću, a žuta najmanju disperziju.

2.2.3. Odabir funkcionala

Izgled i širina zabranjene zone jedno je od osnovnih svojstava od interesa za neki materijal. Hartree-Fockov pristup i teorija funkcionala gustoće (DFT) ne daju rezultate u slaganju s eksperimentom (slika 9)²² jer Hartree-Fockova teorija uglavnom precjenjuje, a DFT podcjenjuje izračunatu širinu zabranjene zone, važnog svojstva materijala. Dobar kompromis kod izračuna elektronskih svojstava materijala ostvaruje se primjenom hibridnih izmjenko-korelacijskih funkcionala, koji uz (semi)-lokalni funkcional gustoće uključuju dio Fockovog operatora izmjene. U slučaju poluvodiča, HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) funkcionali daju vrlo dobre rezultate. U njima je prisutna separacija elektron-elektron izmjenjskih interakcija u interakcije kratkog (udio Fockovog egzaktnog izmjenjskog člana) i dugog dometa (PBE funkcional), dok je elektronska korelacija opisana isključivo PBE funkcionalom gustoće.²³



Slika 9. Usporedba teorijski dobivenih zabranjenih zona za različite kemijske sustave u ovisnosti o eksperimentalnim vrijednostima za PBE, HSE03 i PBE0 funkcionalne²²

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. UV/Vis difuzna refleksijska spektroskopija

UV/Vis difuzni refleksijski spektar praškastog uzorka polimera 1,4-dinitrozobenzena snimljen je na spektrofotometru Cary 5000 (*Agilent Technologies*) s integriranom sferom. Difuzna refleksija modelirana je po Kubelka-Munk modelu²⁴ koji se može opisati jednačom:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\text{inf}})^2}{2R_{\text{inf}}} F(R_{\text{inf}}) \quad (3)$$

gdje su K i S fenomenološki parametri, a $F(R_{\text{inf}})$ je Kubelka-Munk reemisijska funkcija. Za apsolutnu vrijednost reflektancije uzeto je:

$$R_{\text{inf}} = \frac{R_{\text{uzorak}}}{R_{\text{standard}}} \quad (4)$$

gdje je $R_{\text{standard}} = 1$. Za savršeno difuzno raspršenje K iznosi 2α , gdje je α apsorpcijski koeficijent, koji se može povezati s energijom upadnog zračenja preko sljedećeg izraza:

$$\alpha E = C_1(E - E_g)^n \quad (5)$$

C_1 ovdje je konstanta proporcionalnosti, a n je faktor koji za materijale sa direktnom zabranjenom zonom iznosi 0,5. Kako je i S konstanta, u slučaju direktne zabranjene zone možemo napisati:

$$(F(R_{\text{inf}})E)^2 = \left(\frac{2\alpha}{S}E\right)^2 = \left(\frac{2C_1(E - E_g)^{0,5}}{SE}E\right)^2 = C_2(E - E_g) \quad (6)$$

Iz dobivenog izraza Taucovim grafičkim prikazom određen je iznos zabranjene zone za sustav **1k**.²⁵

3.2. Priprava tankog filma 1,4-dinitrozobenzena na površini zlata (111) i karakterizacija mikroskopijom atomskih sila (AFM)

1,4-dinitrozobenzene je sintetiziran prema postupku opisanom u literaturi.⁶ S obzirom da je polimer 1,4-dinitrozobenzene netopljiv u uobičajenim organskim otapalima, za depoziciju molekula na površinu zlata (111) korištene su frakcije monomera 1,4-dinitrozobenzene, karakteristične zelene boje, prikupljene pročišćavanjem sirovog produkta kromatografijom na stupcu silikagela u sustavu otapala kloroform : aceton = 4 : 1. U ovom radu korišteni su komercijalni filmovi zlata (111) debljine oko 200 nm napareni na podlogu tinjca (*Phasis*). Prije

nanošenja uzorka, površina zlata obrađena je metodom opuštanja plamenom (engl. *flame-annealing*) kako bi se uklonile nečistoće s površine supstrata i povećala površina ravnih terasa. Ovaj postupak proveden je brzim prelaženjem plamenom (korišten je butanski plamen) preko površine zlata do pojave crvenog obojenja koje je bilo moguće jasno opaziti u zamračenom prostoru. Nakon zagrijavanja, supstrat zlata je ohlađen u inertnoj atmosferi argona.

Tanki film 1,4-dinitrozobenzena na (111) površini zlata priređen je na način da je kap otopine ($c \sim 10^{-2}$ mol dm⁻³) nanosena na površinu supstrata zlata. Nakon kratkog sušenja u ambijentalnim uvjetima uzorak je okarakteriziran mikroskopijom atomskih sila (AFM). AFM mjerenja provedena su na uređaju MultiMode 8 (*Bruker*) pomoću piezoelektričnog skenera s rasponom skeniranja u *xy*-smjeru od 10 μm × 10 μm i u *z*-smjeru od 2,5 μm. Mjerenja su provedena na zraku pri sobnoj temperaturi i vlažnosti od 40–50 %, u tzv. „mekanom tapkajućem“ načinu rada (engl. *soft tapping mode*) sa sondama izrađenim od silicija (*Bruker*, NCHV-A, nominalna frekvencija 320 kHz, nominalna konstanta opruge 40 N/m). Mjerenja su provedena pri brzinama skeniranja između 1–2 Hz uz razlučivost skeniranja od 256 uzoraka po retku. Obrada i analiza slika izvršene su pomoću softvera NanoScope Analysis 2.0 (*Bruker*).

3.3. Računalne metode

Optimizacija geometrija, elektronska relaksacija i TD-DFT računi napravljeni su u *Vienna ab initio simulation package* (VASP) programskom paketu (inačica 6.1.1.)²⁶⁻²⁸ na računalnom klasteru Metacentrum u Češkoj.²⁹ Interpolacija strukture vrpce i izračun efektivnih masa napravljen je u BoltZtraP2 kodu.³⁰ Geometrije molekula i periodičkih sustava vizualizirane su u Mercuryju.³¹

Budući da VASP omogućava isključivo računanje 3D periodičkih sustava, za neperiodičke sustave pripremljene su jedinične ćelije s barem 10 Å vakuuma između svake molekule i njene preslike. Također, prilikom optimizacije geometrija uvedena je dipolna korekcija na ukupnu energiju sustava u svim smjerovima. Kristalna struktura polimera 1,4-dinitrozobenzena (**1k**) već je eksperimentalno određena difrakcijom rentgenskih zraka na polikristalnom uzorku,⁶ te je struktura preuzeta iz navedenog rada.

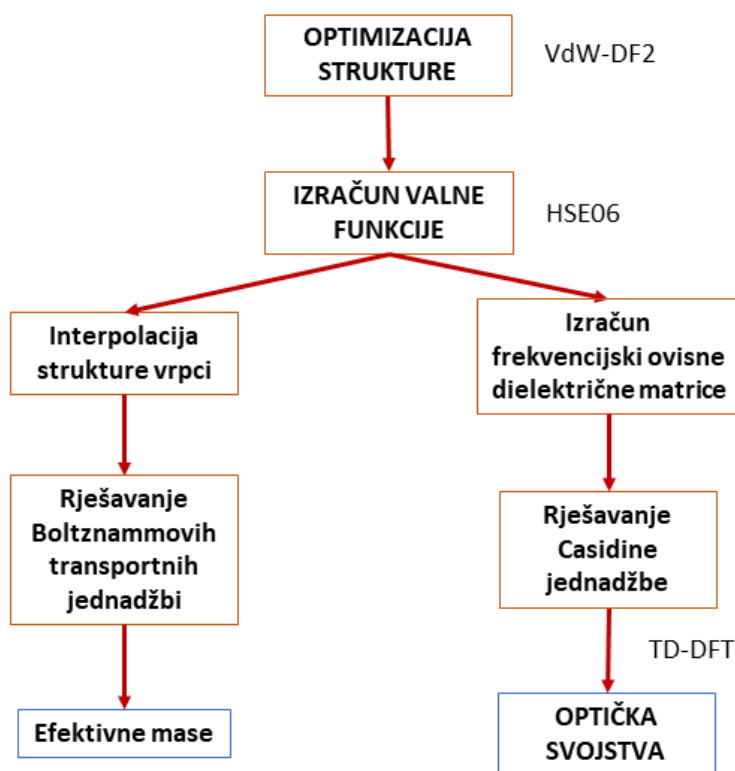
Početna struktura 1D modelnog spoja (**1p**) dobivena je izolacijom lanca iz eksperimentalne kristalne strukture polimera 1,4-dinitrozobenzena. Lanac je položen u središte nove jedinične ćelije i orijentiran tako da se prostire u *x*-smjeru. Jedinična ćelija konstruirana je s oko 5 Å

vakuuma u y- i z-smjeru. Ostali derivati 1D sustava pripremljeni su ručno, modulacijom **1p** sustava u programu Avogadro,³² a može ih se podijeliti na dva osnovna tipa:

- (i) polimeri 1,4-dinitrozobenzena s uvedenim elektron-donirajućim i elektron-izvlačećim skupinama na aromatskoj jezgri (**S2p – S9p**) (slika 1)
- (ii) dinitrozo polimeri s moduliranom aromatskom jezgrom uvođenjem dušika (**A10p-A12p**) ili zamjenom benzenskog prstena naftalenom, antracenom ili bifenilom (**A13p-A17p**) (slika 1)

U slučaju polimera s policikličkim aromatskim jezgrama bilo je potrebno ručno korigirati parametre jedinične ćelije. Azodioksidne skupine na naftalenu uvedene su na tri različita položaja: na položaje 2 i 6 (**A13p**), 2 i 7 (**A14p**), te 1 i 5 (**A15p**).

Nakon pripreme geometrija, sve strukture su optimizirane i analizirana im je elektronska struktura. Periodičkim sustavima određena su transportna i optička svojstva. Za spojeve **1m**, **1d** i **1p** modelirana je adsorpcija na (111) površinu zlata. Slika 10 sumira postupak računanja.



Slika 10. Postupak izračuna transportnih i optičkih svojstava modeliranih sustava

3.3.1. Optimizacija strukture

Optimizacija svih pripremljenih sustava provedena je VdW-DF2 funkcionalom.³³ Korišten je osnovni skup ravnih valova s kinetičkom energijom manjom od 450 eV uz PAW (*Projector Augmented wave method*) formalizam implementiran u programu VASP prema radu Kressea i Jouberta.³⁴ k-mreže za sve sustave bile su Γ centrirane, a njihovo uzorkovanje prikazano je u tablici 1.

Tablica 1. Odabir k-mreža s obzirom na sustave

sustav	k-mreža
m, d, o	1x1x1
p	8x1x1
1k	8x8x8

Ionska relaksacija provedena je metodom konjugiranih gradijenata sa širinom optimizacijskog koraka od 0,2. Geometrija se smatrala konvergiranom ukoliko je suma iznosa Helmann-Feynmanovih sila bila manja od 0,01 eV Å⁻¹. Jednoelektronske valne funkcije između svakog ionskog koraka minimizirane su razmjerno robusnom kombinacijom Davidsonovog i RMM-DIIS algoritma uz energijski kriterij konvergencije od 10⁻⁵ eV te minimalno 4 elektronska koraka prije svakog ionskog koraka.

Prilikom optimizacije izoliranih molekula (sustavi **m, d, o**) volumeni jediničnih ćelija i vektori baze su držani konstantnima tijekom cjelokupnog trajanja ionske relaksacije. Međutim, u slučaju periodičkih sustava (**p**) i kristala polimera 1,4-dinitrozobenzena (**1k**), ionska relaksacija je provedena u dva koraka:

- (i) U prvom koraku optimizacija je provedena s obzirom na položaje jezgara i vektore jedinične ćelije, uz uvjet da volumen sustava ostaje konstantan variranjem vektora baze. Pritom nije postignut strog kriterij konvergencije, već se na drugi korak optimizacije prešlo nakon što je razlika u energiji sustava između dva ionska koraka postala manja od 10⁻⁴ eV.
- (ii) U drugom koraku vektori baze jedinične ćelije i volumen održavani su konstantnim, dok je relaksacija provedena isključivo s obzirom na položaje jezgara unutar ćelije, identično kao i u slučaju izoliranih molekula. Kao kriterij konvergencije ponovo je uzeta suma iznosa Helmann-Feynmanovih sila od 0,01 eV Å⁻¹.

3.3.2. Izračun elektronske valne funkcije

Valna funkcija optimiziranih geometrija izračunata je HSE06 hibridnim funkcionalom s kratkim dometom Fockovog udjela izmjene od 0,2 Å. Minimizacija je provedena po Davidsonovoj iteracijskoj shemi s elektronskom temperaturom od 0,15 eV. Kao kriterij konvergencije uzet je uvjet da promjena energije između dva minimizacijska koraka mora biti manja od 10^{-8} eV. Svi projekcijski operatori evaluirani su u recipročnom prostoru. U slučaju periodičkih struktura i kristala, broj nepopunjenih vrpca uključenih u konstrukciju valne funkcije bio je duplo veći od broja popunjenih vrpca.

3.3.3. Transportna svojstva

Interpolacija strukture vrpca za \mathbf{p} seriju spojeva i $\mathbf{1k}$ ostvarena je Fourierovom ekspanzijom energija vrpca upotrebom *star* funkcija uz Shanklandov interpolacijski algoritam kako je implementirano u BoltZtraP2 kodu.³⁰ Generirane su strukture vrpca po Γ -X putu visoke simetrije. Kontinuirana funkcijska ovisnost energije o k potrebna za izračun efektivnih masa poluvodiča dobivena je uzorkovanjem 200 točaka između svake ireducibilne k -točke. Upotrebom BoltztraP2 potom je određena zakrivljenost dobivenih vrpca u ekstremima. Grafičkim prikazom dobivene funkcije očitane su efektivne mase valentne i vodljive vrpce.³⁵

3.3.4. Optička svojstva polimera

Iz konvergirane elektronske valne funkcije periodičkih sustava (\mathbf{p} serija i $\mathbf{1k}$ sustav) izračunate su frekvencijski ovisne dielektrične funkcije u aproksimaciji nezavisne čestice. Svi projekcijski operatori evaluirani su u recipročnom prostoru. Realni dio dielektrične matrice dobiven je iz imaginarnog pomoću Kramers-Kronigove relacije, gdje je stupanj izgladivanja dielektrične funkcije određen kompleksnim pomakom od 0,1. Za uključivanje ekscitonskih efekata riješena je Casidina jednadžba TD-DFT pristupom. Korelacijski dijagram elektrona i rupe procijenjen je korištenjem HSE06 funkcionala. U Casidinu jednadžbu uključeno je 12 popunjenih i 36 virtualnih orbitala.

3.3.5. Modeliranje adsorpcije na (111) površinu zlata

S mrežne stranice *Materials project*³⁶ preuzeta je geometrija (111) ćelije zlata. Jedinična ćelija potom je modificirana uklanjanjem atoma zlata tako da u njoj ostanu 4 sloja zlata, centriranjem i unošenjem 10 Å vakuuma u z - smjeru. Dobivena ćelija relaksirana je uz VdW-DF2 funkcional

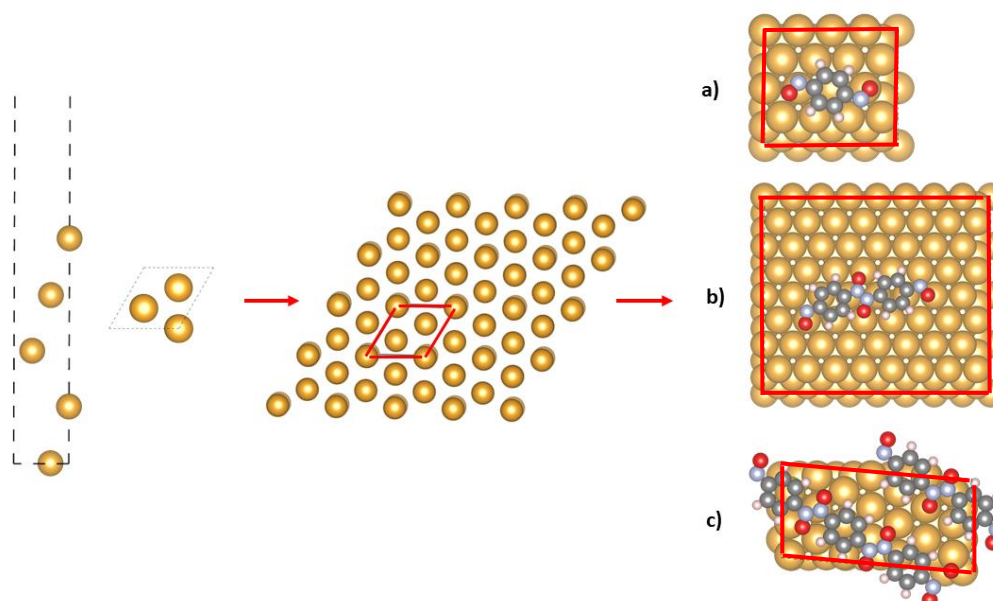
s k-mrežama različite gustoće kako bi se provjerila konvergencija parametara jedinične ćelije (111) zlata s obzirom na gustoću k-mreže (tablica 2). S obzirom da potreba za računalnim resursima drastično raste s brojem k-točaka, a promjena jediničnih vektora recipročne ćelije nije velika, odabrana je 8x8x1 k-mreža. Pritom je korišten osnovni skup ravnih valova s energijskim limitom od 500 eV.

Tablica 2. Promjena duljina vektora baze realne (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) i recipročne (\mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^*) jedinične ćelije s obzirom na gustoću k-mreže

k-mreža	$ \mathbf{a} $ [Å]	$ \mathbf{b} $ [Å]	$ \mathbf{c} $ [Å]	$ \mathbf{a}^* $ [Å ⁻¹]	$ \mathbf{b}^* $ [Å ⁻¹]	$ \mathbf{c}^* $ [Å ⁻¹]
8x8x1	2,82	2,81	31,49	0,408	0,410	0,032
16x16x1	2,83	2,85	31,06	0,408	0,406	0,032
24x24x1	2,84	2,83	31,06	0,406	0,407	0,032
32x32x1	2,85	2,85	30,89	0,406	0,405	0,032

Iz relaksirane ćelije u programu Vesta izrađena je 4x4x1 superćelija.³⁷ Novi atomi zlata dodani su na simetrijski ekvivalentne položaje. Superćelija je potom transformirana 3 puta prema slici 11 kako bi oblik ćelije što bolje odgovarao adsorbiranim molekulama (**1m** i **1d**) i polimeru (**1p**). Prilikom konstrukcije superćelija zlata za adsorpciju produkt uzorkovanih k-točaka i atoma zlata mora biti jednak u oba sustava, kako bi energije promatranih sustava bile usporedive. Odabrani parametri superćelija i k-mreže prikazani su u tablici 3.

1m, **1d** i **1p** položeni su na zlato na oko 2 Å od površine. Donja dva sloja zlata su fiksirana te je provedena optimizacija uz VdW-DF2 funkcional. Uvjet konvergencije za ionsku relaksaciju bio je 0,01 eV Å⁻¹. Korištena je metoda konjugiranih gradijenata sa širinom koraka od 0,1. Oblik i volumen jedinične ćelije su prilikom optimizacije održavani konstantnima. Napravljena je korekcija na ukupnu energiju do dipolnog člana u z-smjeru (okomito na površinu zlata). Nakon relaksacije, iz jediničnih je ćelija uklonjeno zlato te je provedena elektronska minimizacija na HSE06 razini teorije. Iz dobivenih konvergiranih valnih funkcija izračunati su iznosi zabranjenih zona. Usporedbom energija dobivenih relaksacijom sustava **1m** i **1d** na zlatu i u vakuumu, izračunate su energije adsorpcije i dimerizacije.



Slika 11. Konstrukcija i transformacija superćelija zlata. Prvo je složena 4x4 superćelija koja je potom transformirana tako da odgovara obliku a) monomera b) dimera i c) polimera

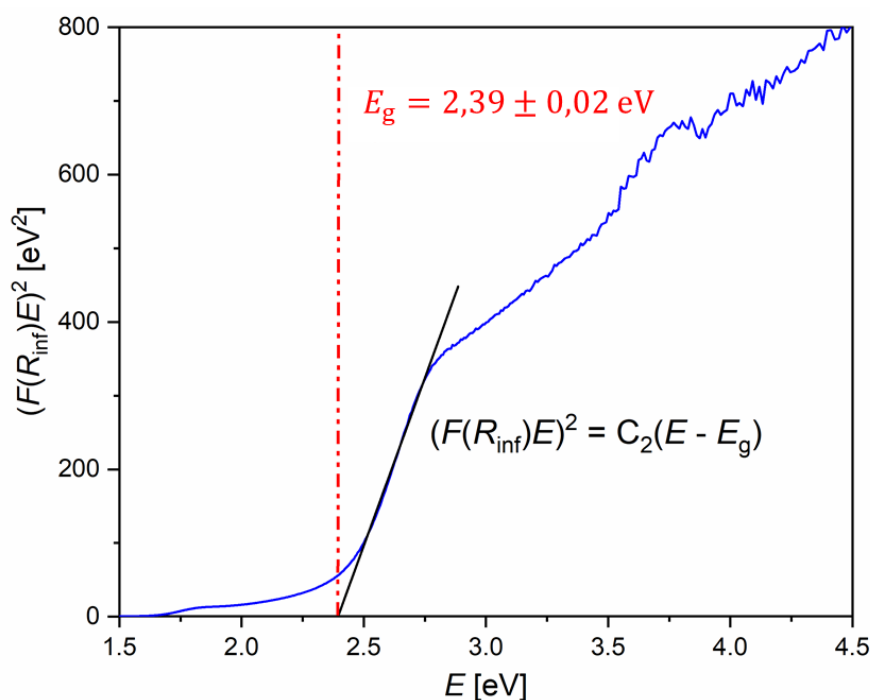
Tablica 3. Parametri konstruiranih superćelija(111) površina zlata na kojima je modelirana adsorpcija spojeva **1m**, **1d** i **1p**

adsorbat	$a/[\text{Å}]$	$b/[\text{Å}]$	$\gamma [^\circ]$	N(Au)	k-mreža
1m	11,65	10,09	90	64	4x2x1
1d	23,30	20,18	90	256	1x2x1
1p	8,74	17,72	90	105	2x2x1

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje širine zabranjene zone polimera 1,4-dinitrozobenzena difuznom refleksijom

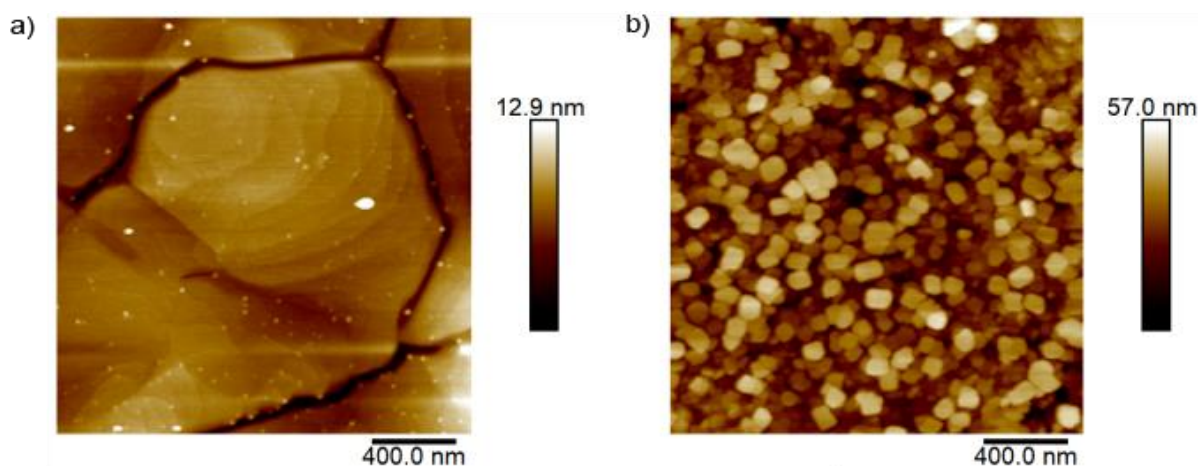
Slika 12 prikazuje Taucov grafički prikaz za praškasti uzorak **1k**. Iz odsječka linearnog dijela grafa određen je iznos direktne zabranjene zone od $2,39 \pm 0,02$ eV. Ovim mjerenjem potvrđeni su izračuni elektronske strukture dobiveni u nedavnoj publikaciji,⁶ u kojoj je HSE metodom predviđena vrijednost direktnog prijelaza od 2,39 eV. Izvrsno slaganje izračunate vrijednosti i eksperimenta smatramo direktnom validacijom HSE metode, koja je korištena u računalnom dijelu ovog rada.



Slika 12. Taucov grafički prikaz ovisnosti $(F(R_{\text{inf}})E)^2$ o energiji za polimer 1,4-dinitrozobenzena

4.2. Karakterizacija tankog filma 1,4-dinitrozobenzena na (111) površini zlata mikroskopijom atomskih sila (AFM)

AFM mikroskopijom su istražene morfološke karakteristike tankog filma 1,4-dinitrozobenzena pripremljenog nakapavanjem otopine spoja **1m** na (111) površinu čistog supstrata zlata. Slika 13 prikazuje topografske AFM prikaze čistog supstrata zlata prethodno obrađenog postupkom opuštanja plamenom i tankog filma 1,4-dinitrozobenzena na površini zlata. Na AFM slici svježe pripremljenog supstrata zlata (slika 13a) opaža se morfologija karakteristična za (111) površinu zlata s glatkim terasama koje su uglavnom veće od 100 nm. Mjestimice se na terasama ili rubovima terasa uočavaju svijetli (bijeli) klasteri čija se pojava može pripisati kontaminaciji površine u ambijentalnim uvjetima. Depozicijom molekula **1m** na (111) površinu zlata očito dolazi do značajne promjene u morfologiji površine (slika 13b). Opažaju se većinom dobro definirani otoci adsorbata koji u potpunosti prekrivaju terase zlata. Analiza topografskih AFM podataka pokazala je da su visine otoka uglavnom u rasponu između 15 i 25 nm dok njihove širine variraju od 50 do 150 nm. Ovi rezultati pokazuju da depozicijom molekula **1m** na (111) površinu zlata dolazi do nastajanja višeslojeva te da pritom monomeri **1m** vjerojatno polimeriziraju u azodioksidne agregate.



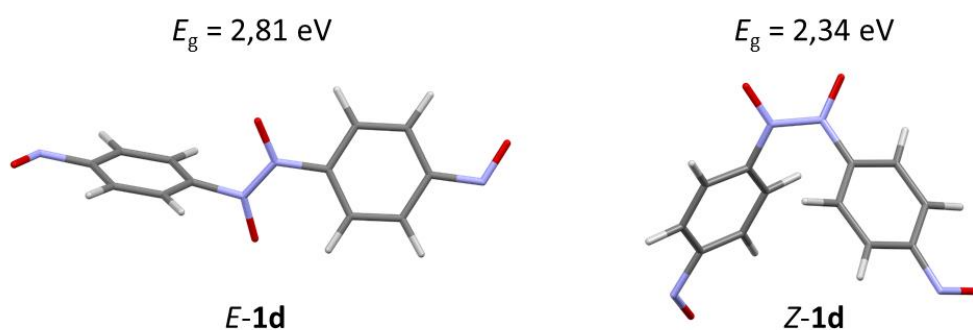
Slika 13. $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ AFM slike a) čiste (111) površine zlata i b) tankog filma 1,4-dinitrozobenzena nastalog nakapavanjem otopine spoja **1m** na (111) površinu zlata

4.3. Elektronska struktura monomera i oligomera di- i trinitrozoarena

Modelirane sustave moguće je kvalitativno podijeliti na tri obitelji spojeva, a to su različiti derivati monomera i oligomera di- i trinitrozobenzena promatrani kao izolirane molekule u vakuumu, derivati polimera dinitrozoarena modelirani kao 1D periodičke strukture i kristalna struktura polimera 1,4-dinitrozobenzena.

4.3.1. Utjecaj supstituenta na elektronsku strukturu monomera i oligomera

Prvo su modelirani monomer (**1m**) te *E*- i *Z*-dimer (**1d**) 1,4-dinitrozobenzena bez dodatnih supstituenata (slika 14). Spoj *Z*-**1d** po očekivanju ima užu zabranjenu zonu. Budući da je već pokazano da 1,4-dinitrozobenzene polimerizira s monomernim jedinicama u *E*-položaju, u slučaju ostalih oligomera modelirani su samo *E*-izomeri.

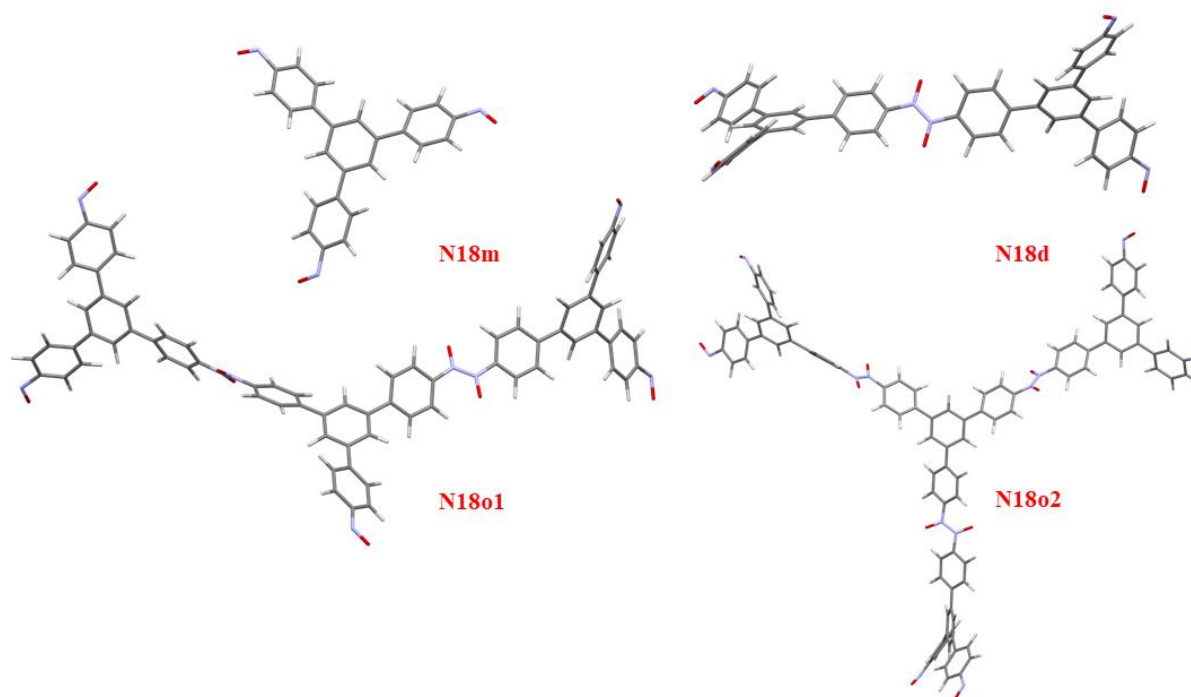


Slika 14. Geometrije **E-1d** i **Z-1d** spojeva s naznačenim širinama prvog elektronskog prijelaza

Tablica 4 prikazuje rezultate dobivenih zabranjenih zona za sustave supstituiranih monomera i dimera elektron-izvlačećim i elektron-donirajućim skupinama te širine zabranjene zone za sustave **N18** s različitim brojem monomernih jedinica (slika 14).

Tablica 4. Izračunata širina zabranjene zone na HSE06 razini teorije za niz derivata monomera i oligomera di- i trinitrozoarena. Svi dimeri u tablici su Z-izomeri

monomeri	E_g [eV]	dimeri	E_g [eV]	N18 spojevi	E_g [eV]
1m	3,89	1d	2,81	N18m	3,06
S2m (F)	2,28	S2d (F)	2,26	N18d	2,65
S3m (Cl)	2,26	S3d (Cl)	2,45	N18o1	2,62
S4m (Br)	2,24	S4d (Br)	2,46	N18o2	2,34
S5m (NH ₂)	2,19	S5d (NH ₂)	2,21		
S6m (NO ₂)	2,51	S6d (NO ₂)	2,37		
S7m (CF ₃)	2,32	S7d (CF ₃)	2,46		



Slika 14. Optimizirane strukture spojeva iz serije **N18**

Uvođenje bilo elektron-donirajućeg, bilo elektron-izvlačećeg supstituenta na aromatsku jezgru spoja **1m** sužava zabranjenu zonu za više od 1 eV. Pritom najveći pad uzrokuje prisutnost NH₂ skupine (sustav **S5m**). Također, prelaskom s monomera na dimer nesupstituiranog

dinitrozobenzena zabranjena zona se sužava za više od 1 eV. U slučaju supstituiranih spojeva, međutim, prelaskom na dimere se uočava suprotan uzorak nego u slučaju **1m**, odnosno **1d** sustava- supstituirani dimeri imaju širu zabranjenu zonu od supstituiranih monomera. Iznimka je NO₂ skupina gdje **S6d** ima užu zabranjenu zonu od **S6m**. Također, u **N18** seriji spojeva povećanjem broja aromatskih jedinica u molekuli zabranjena zona postaje sve uža.

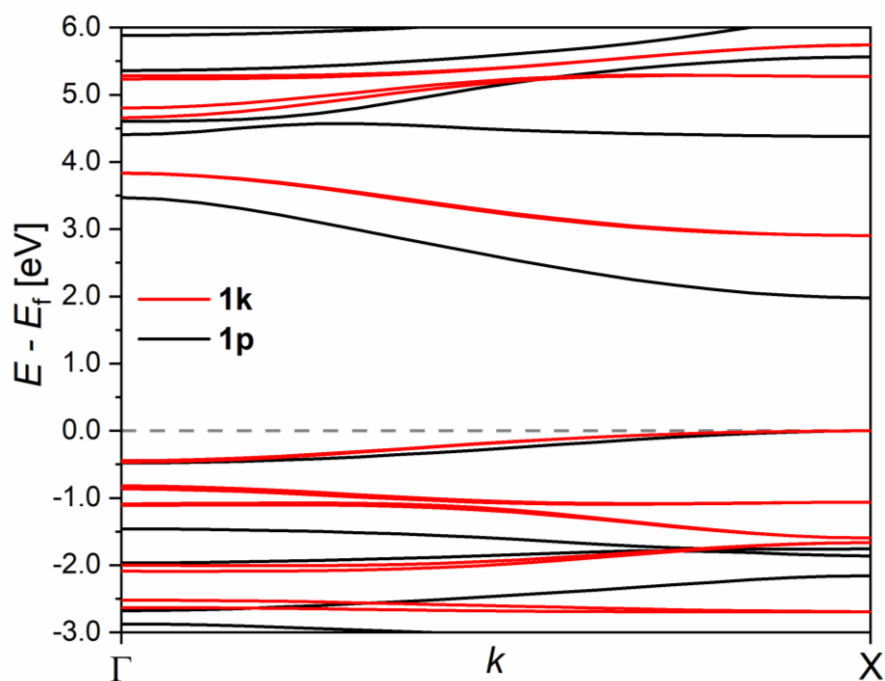
Uvođenje elektron-donirajućih ili elektron-izvlačećih skupina, bilo s dominantnim induktivnim, bilo s mezomernim efektima smanjuje iznos zabranjene zone usporedno s nesupstituiranim analogima. Ovo sužavanje zabranjene zone u slučaju monomera veće je nego u slučaju dimera i dalje se smanjuje porastom duljine lanca jer drugi efekti, poput povećanja konjugacije, postaju značajniji.³⁸ Utjecaj konjugacije kroz azodioksidne veze vidljiv je usporedbom zabranjenih zona za sustave **N18** (**N18m** 3,06 eV, **N18d** 2,65 eV, **N18o1** 2,62 eV, **N18o2** 2,34 eV).

U slučaju dimera, veći supstituenti (npr. NH₂, CF₃) uzrokuju manju promjenu zabranjene zone u odnosu na **1d** od manjih supstituenata (F), što sugerira da postojanje steričkih efekata proširuje zabranjenu zonu. Međutim, rezonantni elektron-izvlačeći utjecaj NO₂ skupine pospješuje delokalizaciju π -elektrona, što dovodi do daljnjeg sužavanja zabranjene zone dimerizacijom.

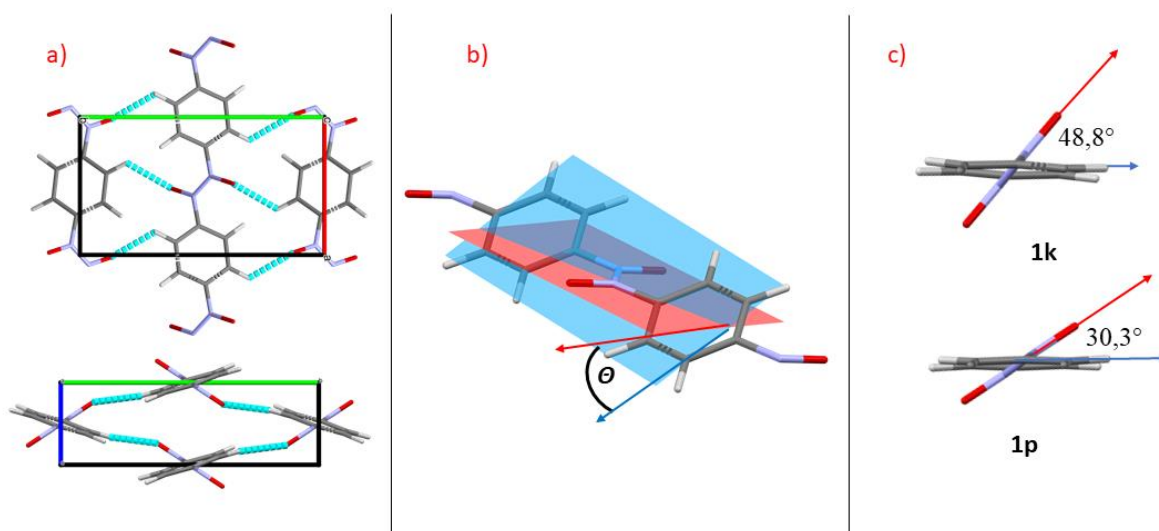
4.4. Elektronska struktura polimera

4.4.1. Usporedba svojstava izoliranog polimernog lanca i kristalne strukture polimera 1,4-dinitrozoarena

Kako bismo proučili efekte pakiranja, usporedili smo strukture vrpce izoliranog lanca polimera **1p** i njegove kristalne strukture **1k** na simetrijskom putu Γ -X (slika 15). Preklapanje valentnih vrpce je vrlo dobro, bez velikih razlika u blizini Fermijevog nivoa. Međutim, razlika u širini zabranjene zone u X je čak 1,42 eV (1,98 eV u **1p** i 3,40 u **1k**), iako je oblik vrpce za oba spoja sličan. Svakako valja napomenuti da u slučaju **1k**, najuža zabranjena zona nije u X (0,5 0 0) već u A (0,5 0 0,5), i iznosi 2,38 eV.⁶ Ove razlike rezultat su kristalnog pakiranja, osobito $\pi - \pi^*$ interakcija između paralelnih benzenskih prstenova, koje proširuju zabranjenu zonu.³⁹ Također, intermolekulske vodikove veze utječu na orijentaciju azodioksidne skupine u kristalu, odnosno povećavaju torzijski kut između azodioksidne skupine i benzenskog prstena što proširuje zabranjenu zonu (slika 16).



Slika 15. Usporedba strukturi vrpce konstruiranih na $\Gamma - X$ putu visoke simetrije za kristal (**1k**) i izolirani polimerni lanac (**1p**) 1,4-dinitrozobenzena. Energije su pomaknute tako da Fermijev nivo na 0,0 eV odgovara maksimumu valentne vrpce



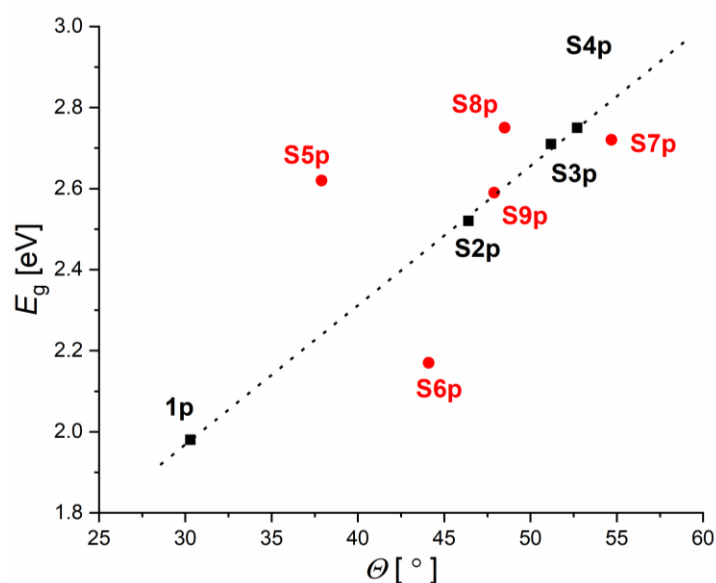
Slika 16. a) Kristalna struktura sustava **1k**. Intermolekulske vodikove veze prikazane su crtkanim plavim linijama. b) Diedarski kut θ između dviju ravnina definiranih preko benzenskog prstena (plavo) i azodioksidne skupine (crveno). c) Usporedba diedarskih kuteva između benzenskog prstena i azodioksidne skupine u slučaju kristalne strukture i 1D polimernog lanca 1,4-dinitrozobenzena

Iako su razlike između izoliranog polimernog lanca i kristalnog sustava razmjerno velike, vjerujemo da će trendovi opaženi modeliranjem 1D sustava biti primjenjivi na 3D sustave. Proučavanje 1D sustava daje direktnu informaciju o utjecaju supstituenta na elektronsku strukturu jednog polimernog lanca, dok su u 3D sustavu prisutni i efekti pakiranja.

4.4.2. Utjecaj supstituenta na elektronsku strukturu polimera

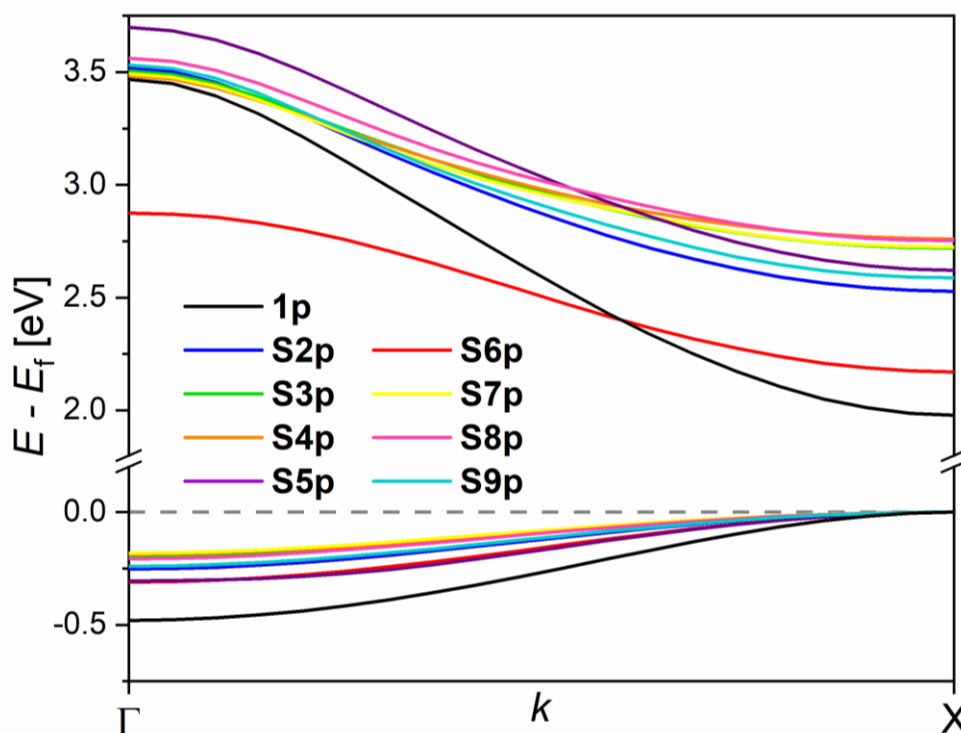
Uvođenje bilo kojeg od istraživanih supstituenata povećava torzijski kut između aromatskog prstena i azodioksidne skupine (slika 16b) i proširuje zabranjenu zonu. Ovisnost vrijednosti torzijskog kuta i širine zabranjene zone s obzirom na supstituent je grubo linearna ($R^2 = 0,61$), no ta korelacija postaje puno bolja ($R^2 = 0,9992$) ukoliko se iz nje isključe veliki supstituenti (**S5p-S9p** označeni crvenom bojom). Slično kao u slučaju dimera, ovo odstupanje može se objasniti steričkim smetnjama (slika 17).

supstituenti	E_g [eV]	θ [°]
1p	1,98	30,3
S2p (F)	2,52	46,4
S3p (Cl)	2,71	51,2
S4p (Br)	2,75	52,7
S5p (NH ₂)	2,62	37,9
S6p (NO ₂)	2,17	44,1
S7p (CF ₃)	2,72	54,7
S8p (OCH ₃)	2,75	48,5
S9p (OCF ₃)	2,59	47,9



Slika 17. *Lijevo*: Zabranjena zona i iznos torzijskog kuta definiran na slici 16 b za supstituirane 1D polimere 1,4-dinitrozobenzena. *Desno*: Širina zabranjene zone u ovisnosti o torzijskom kutu između azodioksidne skupine i benzenskog prstena. Crvene točke označavaju velike supstituente.

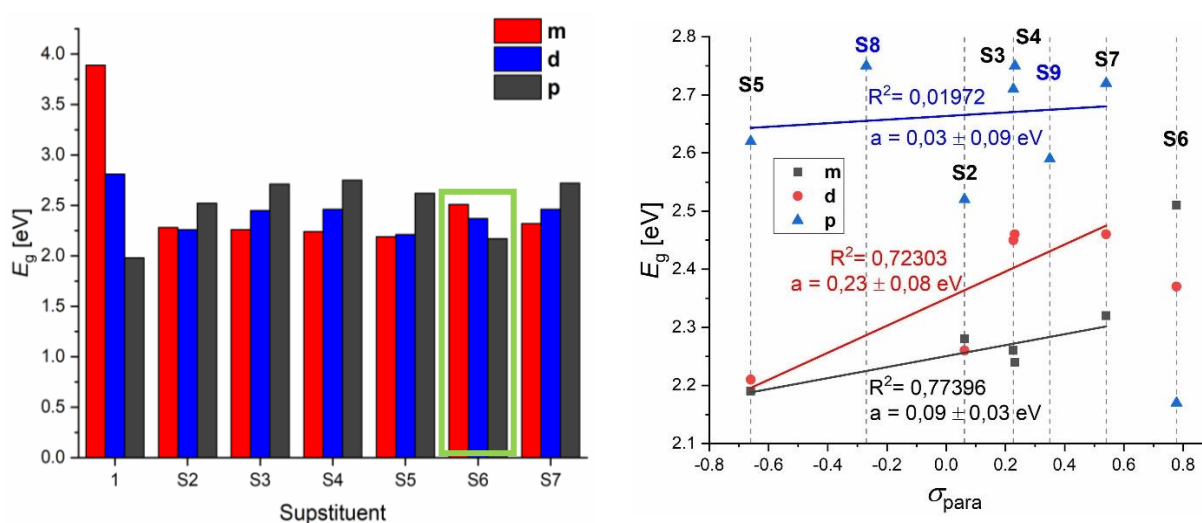
Modifikacija osnovnog spoja **1p** istraživanim supstituentima smanjuje disperziju i valentne i vodljive vrpce (slika 18). Za sve spojeve u ovoj seriji, elektronski prijelazi najmanje energije su direktni i nalaze se u X (slika 18). **S6p** zbog manje disperzije u najnižoj neokupiranoj kristalnoj orbitali (LUCO) ima manju zabranjenu zonu u Γ , a veću u X usporedno s **1p** sustavom, što se može objasniti rezonantnim utjecajem NO_2 skupine.



Slika 18. Struktura valentne i vodljive vrpce za seriju supstituiranih polimera 1,4-dinitrozobenzena po $\Gamma - X$ putu visoke simetrije. Energije su pomaknute tako da E_F na 0,0 eV bude na maksimumu valentne vrpce

4.4.3. Usporedba elektronske strukture supstituiranih monomera, dimera i polimera 1,4-dinitrozobenzena

U slučaju nesupstituiranih **1m**, **1d**, i **1p** produljenjem lanca dolazi do suženja zabranjene zone. Uvođenje supstituenata u slučaju monomera i dimera također sužava zabranjenu zonu. Međutim, produljenje lanca u slučaju supstituiranih spojeva u gotovo svim proučavanim slučajevima dovodi do proširenja zabranjene zone. Iznimka je **S6** koji slijedi trend nesupstituiranoga spoja **1** (slika 19). Hammettova korelacija između σ_{para} vrijednosti supstituenata i širine zabranjene zone pokazuje kako se utjecaj supstituenta produženjem lanca drastično smanjuje, što je već opisano u literaturi.³⁸



Slika 19. *Lijevo*: Usporedba zabranjenih zona supstituiranih monomera, dimera i polimera 1,4-dinitrozobenzena. Produljivanjem lanca, zabranjena zona nesupstituiranog spoja postaje uža, dok zabranjene zone supstituiranih spojeva postaju šire. Iznimka je **S6** (NO_2) sustav označen zelenim pravokutnikom. *Desno* Ovisnost širine zabranjene zone monomera, dimera i polimera Hammettovim σ_{para} koeficijentima. Sustav **S6** nije uzet u obzir prilikom računa linearne regresije

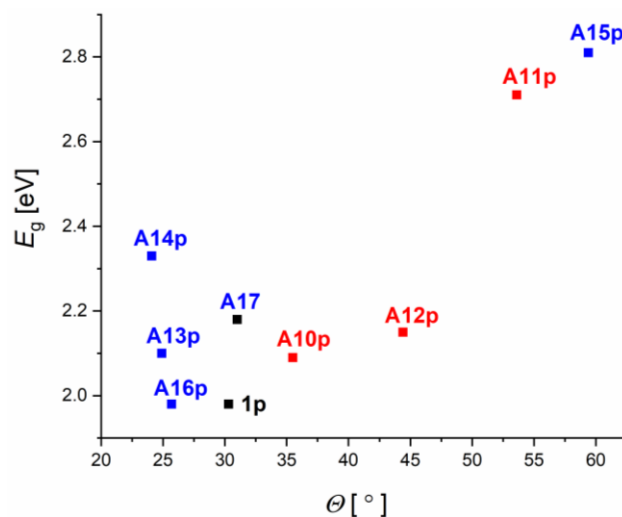
Uvođenjem supstituenata na benzenski prsten polimera dinitrozobenzena dolazi do povećanja torzijskog kuta azodioksidne skupine i benzenskog prstena koji su strogo korelirani sa stupnjem konjugacije duž polimernog lanca. Prelaskom na polimerne strukture korelacija između zabranjene zone i Hammettovih vrijednosti slabi, jer širina zabranjene zone počinje ovisiti o konjugaciji duž prstena. Neobično ponašanje spoja **S6** možemo objasniti snažnim negativnim mezomernim efektom NO_2 (**S6**) skupine na elektronsku gustoću duž polimernog lanca i elektrostatskim odbijanjem kisika NO_2 skupine i azodioksidnog kisika koje izaziva povećanje torzijskog kuta između azodioksidne skupine i aromatske jezgre.

4.4.4. Utjecaj aromatske jezgre na elektronsku strukturu polimera

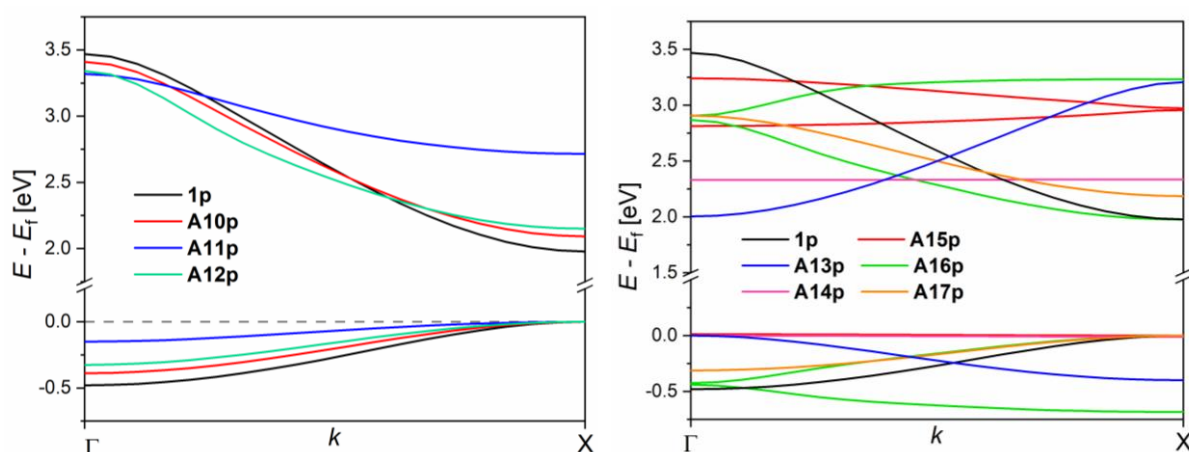
Zamjena benzenskog prstena piridinom (**A10p**), piridazinom (**A11p**), ili pirazinom (**A12p**) dovodi do proširenja zabranjene zone, povećanja torzijskog kuta (slika 20) i smanjenja disperzije (slika 21) u odnosu na **1p**. Puno veće promjene u slučaju **A11p** u odnosu na **A10p** i **A12p** mogu se objasniti odbijanjem susjednih atoma dušika. Povećanjem konjugacije i zamjenom benzena naftalenom (**A13p**-**A15p**) također dolazi do proširenja zabranjene zone, uz

značajan utjecaj položaja nitrozo skupina, dok je širina zabranjene zone antracena (**A16p**) praktički jednaka onoj u **1p**. Polimer dinitrozobifenila (**A17p**) po elektronskim je svojstvima vrlo sličan **1p**, uz nešto manju disperziju i širu zabranjenu zonu.

spoj	E_g [eV]	θ [°]
1p	1,98	30,3
A10p	2,09	35,5
A11p	2,71	53,6
A12p	2,15	44,4
A13p	2,10	24,9
A14p	2,33	24,1
A15p	2,81	59,4
A16p	1,98	25,7
A17p	2.18	31,0

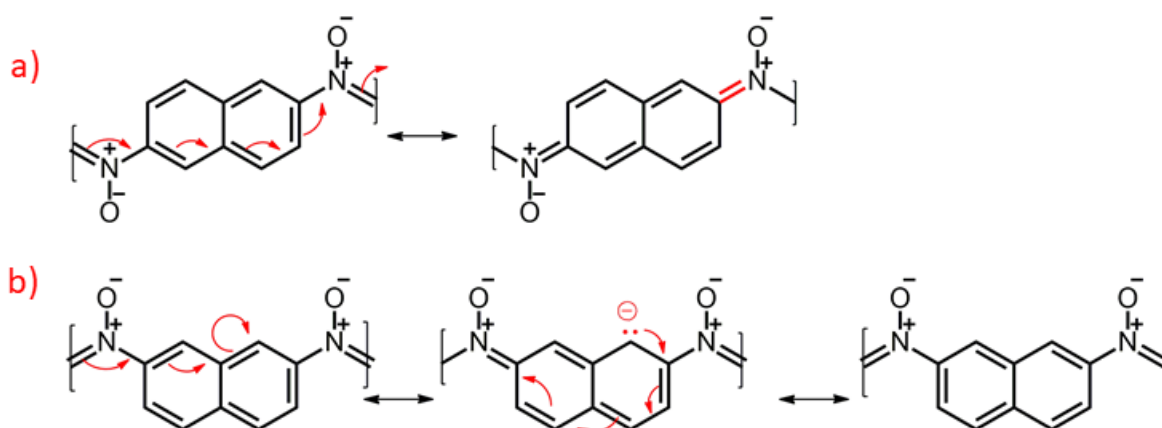


Slika 20. *Lijevo*: Zabranjena zona i iznos torzijskog kuta θ (slika 15b) za seriju polimera dinitrozoarena s moduliranom aromatskom jezgrom. *Desno*: Širina zabranjene zone u ovisnosti o torzijskom kutu θ između azodioksidne skupine i benzenskog prstena za polimere dinitrozoarena



Slika 21. *Lijevo*: valentna i vodljiva vrpca za polimere dinitrozoarena s heterocikličkom jezgrom. *Desno*: valentna i vodljiva vrpca dinitrozoarena s policikličkom jezgrom. U slučaju **A16p** i **A15p** modelirana je superćelija, zbog čega su prikazane dvije vrpce

Usporedba strukturi vrpca za sustave s policikličkim aromatskim spojevima pokazuje nekoliko zanimljivih uzoraka. Disperzija u **A14p** i **A15p** je vrlo mala, što znači da su elektroni razmjerno lokalizirani u monomernim jedinicama ćelije. U slučaju **A13p** širina zabranjene zone slična je kao u **1p**, no prijelaz najmanje energije nalazi se u središtu Brillouinove zone (Γ), a ne na njenom rubu (X), što se može objasniti različitim orbitalnim prekrivanjem između jediničnih ćelija. Usporedbom rezonantnih struktura **A13p** i **A14p** (slika 22), vidimo da, ukoliko se azodioksidne skupine vežu u polimerni lanac preko položaja 2 i 7 naftalenskog sustava, ne dolazi do konjugacije duž polimernog lanca, jer jedna od azodioksidnih skupina nikada ne može sudjelovati u rezonantnoj stabilizaciji. S druge strane, ukoliko se azodioksidne skupine nalaze na položajima 2 i 6, sustav je konjugiran duž cijelog lanca. U slučaju **A15p**, širina zabranjene zone rezultat je relativnog položaja 1,5-azodioksidnih skupina na naftalenskom prstenu; zbog odbijanja vodikovih atoma dolazi do povećanja torzijskog kuta između azodioksidne skupine i naftalenskog prstena.



4.5. Transportna i optička svojstva

Tablica 5 prikazuje izračunate efektivne mase³⁵ valentne (HOCO) i vodljive (LUCO) vrpce. Supstitucije na benzenskom prstenu smanjuju vodljivost spojeva. U A seriji polimera, manju

efektivnu masu i valentne i vodljive vrpce imaju **A13p** i **A17p**, efektivna masa valentne vrpce je manja u slučaju **A16p**, dok je efektivna masa vodljive vrpce **A10p** najmanja u odnosu na sve proučavane spojeve. Apsorpcijski spektri svih polimera dinitrozoarena (serija **Sp** i **Ap**) u pravilu su manjeg intenziteta, s maksimumima pomaknutim prema većim energijama u odnosu na spektar **1p** (slika 23). Iznimke su **A16p** s prvim optičkim prijelazom manje energije (1,87 eV) u odnosu na **1p** (2,00 eV) i **A17p** s većim intenzitetom spektra (slika 23d). Prvi optički prijelaz spoja **A13p** je na 2,20 eV (0,20 eV iznad prvog optičkog prijelaza **1p**) iako ima manje efektivne mase valentne i vodljive vrpce.

Tablica 5. Efektivne mase poluvodiča vodljive (HOCO) i valentine vrpce (LUCO) za derivate polimera dinitrozobenzena

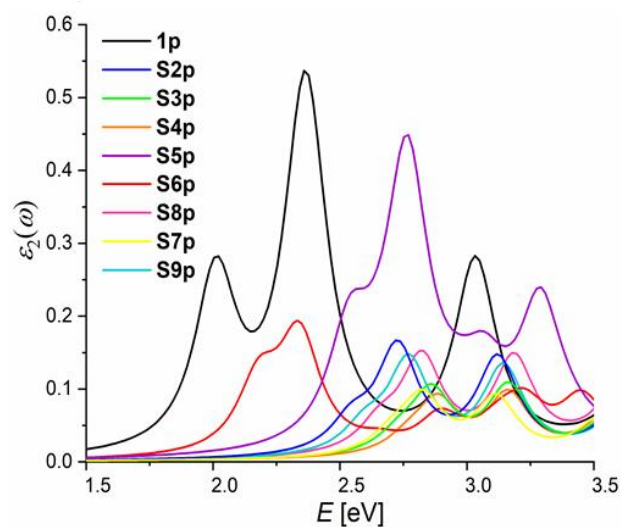
spoj	$m_{e,HOCO}$	$m_{e,LUCO}$	spoj	$m_{e,HOCO}$	$m_{e,LUCO}$
1p	0,72	0,32	A10p	0,94	0,21
S2p	1,93	0,46	A11p	1,93	0,50
S3p	2,42	0,74	A12p	1,38	0,58
S4p	2,58	0,86	A13p	0,51	0,22
S5p	1,17	0,28	A14p	- ^a	- ^a
S6p	2,38	0,65	A15p	- ^a	- ^a
S7p	2,81	0,81	A16p	0,61	0,43
S8p	1,30	0,41	A17p	0,59	0,25
S9p	1,90	0,47			

^a Efektivne mase **A14p** i **A15p** nisu izračunate zbog nedostatka disperzije u HOCO i LUCO.

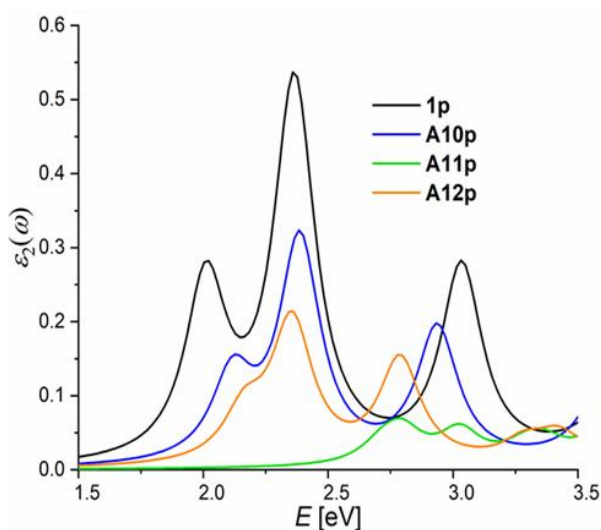
a)

spoj	E_{opt}	spoj	E_{opt}
1p	2,00	A10p	2,12
S2p	2,55	A11p	2,77
S3p	2,86	A12p	2,19
S4p	2,87	A13p	2,18
S5p	2,56	A14p	2,66
S6p	2,17	A16p	1,87
S7p	2,82	A17p	2,22
S8p	2,68		
S9p	2,60		

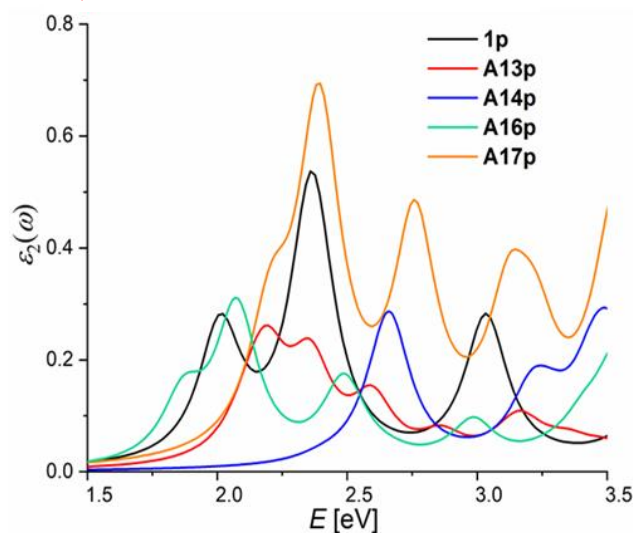
b)



c)



d)



Slika 23. a) Prvi optički prijelazi derivata polimera dinitrozobenzena. Izračunati apsorpcijski spektri derivata polimera dinitrozoarena s obzirom na uvođenje: (b) supstituenata (c) heterocikličke jezgre i (d) policikličke jezgre.

Povećanje efektivnih masa vodljive i valentne vrpce uvođenjem supstituenata na benzenski prsten može se objasniti smanjenjem konjugacije duž lanca, do koje dolazi zbog povećanja torzijskog kuta između azodioksidne skupine i aromatske jezgre. Nasuprot tome, vodljivost postaje veća zamjenom benzena naftalenom, antracenom ili bifenilom zbog veće delokalizacije π -elektrona duž aromatske jezgre.

Oscilatorne snage optičkih prijelaza mogu se povezati s promjenom dipolnog momenta prijelaza prema izrazu:⁴⁰

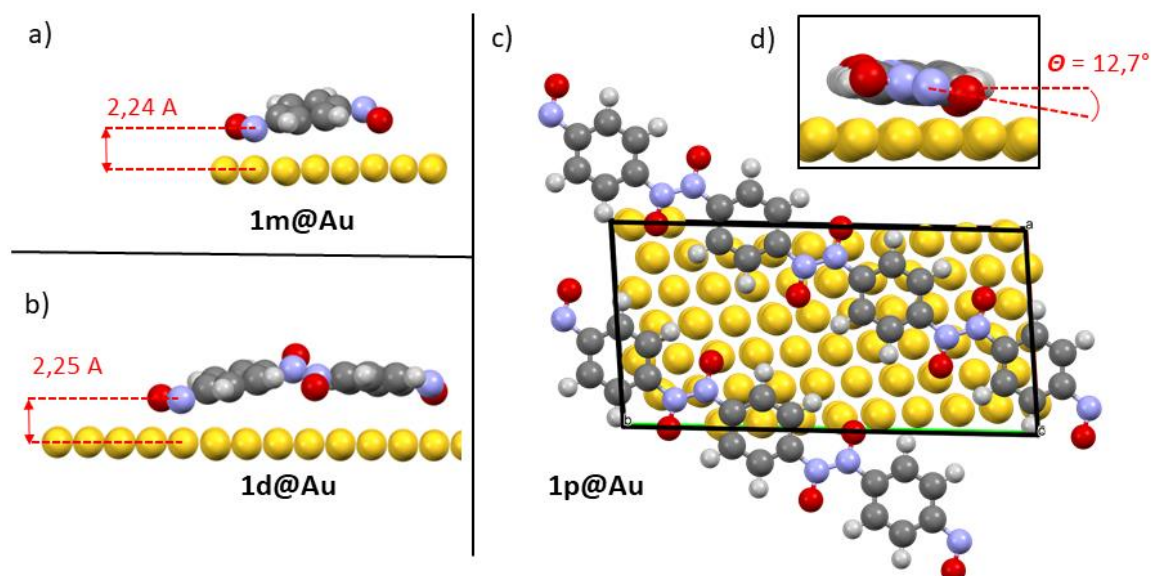
$$f_i = \frac{2}{3}(\Delta E_i)|\mu_{i0}|^2 \quad (7)$$

gdje je f_i oscilatorna snaga, ΔE_i energija, a μ_{i0} dipolni moment i -tog prijelaza. Veća oscilatorna snaga optičkih prijelaza **A17p** može se objasniti parcijalnom separacijom naboja na benzenskim prstenovima prilikom prijelaza, što rezultira većom promjenom prijelaznog dipolnog momenta. Karakterističan pad oscilatornih snaga u apsorpcijskim spektrima uvođenjem supstituenata na konjugirane sustave već je uočen u literaturi.⁴⁰

Energija vezanja ekscitona može se izračunati iz razlike energija prvog elektronskog prijelaza i prvog optičkog prijelaza⁴¹ i za većinu **Sp** i **Ap** modeliranih sustava je zanemariva, osim u slučaju **A16p**, kojem je izračunata razmjerno mala energija vezanja ekscitona (E_b) od 0,15 eV. Modulacije polimera dinitrozoarena koje rezultiraju povećanjem E_b motivirane su potencijalnom primjenom takvih spojeva u svjetlećim diodama.⁴²

4.6. Adsorpcija monomera, dimera i polimera 1,4-dinitrozobenzena na (111) površinu zlata

Adsorpcijom **1m**, **1d**, **1p** na (111) površinu zlata dolazi do značajnih geometrijskih promjena u sva tri slučaja. U slučaju **1m@Au** i **1d@Au**, snažne privlačne interakcije nitrozo skupina i površine zlata uzrokuju iskrivljenje benzenskog prstena. Također, u slučaju dimera dolazi do planarizacije zakretanja oba benzenska prstena paralelno s površinom zlata. Nitrozo skupine na suprotnim stranama dimera privučene su površinom zlata. Izvijanje C-H veze u smjeru suprotnom površini zlata karakteristično je za aromatske sustave adsorbirane na (111) površine metala prijelazne serije.^{43,44} Relaksacija **1p@Au** dovodi do gotovo potpune planarizacije azodioksidne skupine s obzirom na aromatsku jezgru. Torzijski kut adsorbiranog spoja **1p** iznosi svega 12,7° (slika 24d).



Slika 24. Geometrije a) **1m** b) **1d** i c) **1p** na (111) površini zlata. U a) i b) naznačene su udaljenosti između atoma dušika nitrozo skupina adsorbanata i najbližeg atoma zlata. U d) naznačen je iznos torzijskog kuta θ između ravnina definiranih azodioksidnom skupinom polimera i fenilnim prstenom

Energije adsorpcije (jednadžba 8) izračunate su za monomer i dimer dinitrozobenzena, dok je razlika u energijama dimerizacije na zlatu i u vakuumu dobivena usporedbom izraza (9) i (10) (tablica 6).

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Au}+i} - (E_{\text{Au}} + E_i), \quad i = \mathbf{1m}, \mathbf{1d} \quad (8)$$

$$E_{\text{D,vakuum}} = E_{\mathbf{1d}} - 2E_{\mathbf{1m}} \quad (9)$$

$$E_{\text{D,@Au}} = (E_{\mathbf{1d}} - E_{\mathbf{1d@Au}}) - 2(E_{\mathbf{1m}} - E_{\mathbf{1m@Au}}) \quad (10)$$

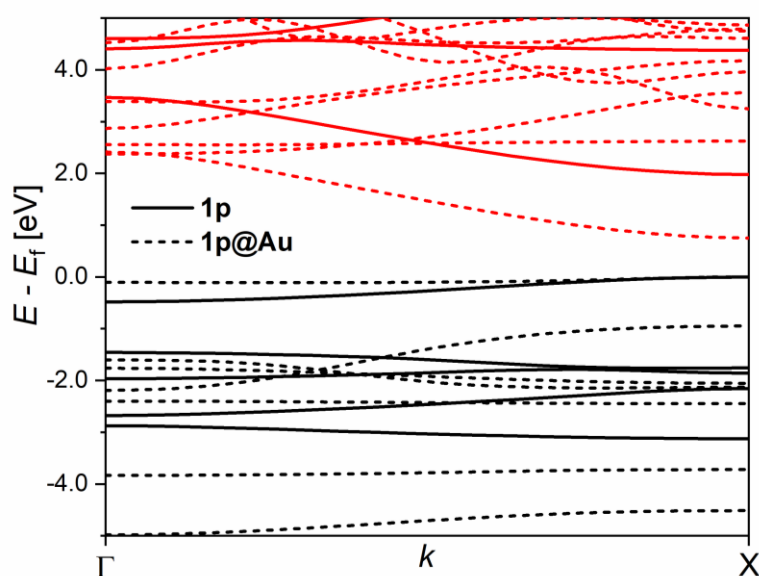
Tablica 6. *Lijevo*: Energija adsorpcije monomera (**1m**) i dimera (**1d**) na (111) površinu zlata izračunate prema izrazu (8). *Desno*: energije dimerizacije 1,4-dinitrozobenzena u vakuumu i na zlatu, prema izrazima (9) i (10).

E_{ads} [eV]		E_{d} [eV]	
1m	1d	vakuum	@Au
-2,85	-5,29	-1,36	-0,96

Adsorpcija na zlato destabilizira dimer za ≈ 0.4 eV. Međutim, za očekivati je da će adsorpcija na površini zlata praćena planarizacijom oligomernih jedinica značajno smanjiti udio translacijske entropije u smjeru okomitom na površinu zlata, kao i udio rotacijske entropije koja odgovara okretanju aromatskih prstenova oko C-N veze. Termalna redimerizacija praćena je negativnom entropijom aktivacije (od $-179,7$ do $-183,0$ J K $^{-1}$ mol $^{-1}$).¹⁸ Navedena razmatranja idu u prilog topokemijskom argumentu već raspravljenom u literaturi.⁴⁵

Analizirana je HSE06 valna funkcija izoliranih struktura **1m**, **1d** i **1p** s geometrijama dobivenima prethodnom adsorpcijom na zlato. Deformacijom geometrija povodom adsorpcije na zlato zabranjene se zone monomera, dimera i polimera dinitrozobenzena sužavaju (slika 25 *lijevo*). Usporedbom strukturi vrpce **1p** i **1p@Au** prije i nakon adsorpcije na zlato nema osobite promjene u disperziji valentne i vodljive vrpce, osim što je disperzija valentne vrpce **1p@Au** nešto malo manja. Međutim, promatranjem ostalih vrpce uočavaju se značajne promjene u elektronskoj strukturi. Također, nakon adsorpcije dolazi do niza križanja vrpce ispod i iznad Fermijevog nivoa koja nisu prisutna u slučaju **1p** (slika 25 *desno*).

	E_g	E_g (@Au)
1m	3,89	1,82
1d	2,81	1,85
1p	1,98	0,75



Slika 25. *Lijevo*: Usporedba zabranjenih zona spojeva **1m**, **1d** i **1p** prije i nakon relaksacije na zlato. *Desno*: Usporedba struktura vrpce sustava **1p** i **1p@Au**

Usporedbom **1p** s **1m** i **1d**, može se argumentirati kako dolazi do uspostavljanja ravnoteže između privlačne interakcije azodioksidnih skupina s atomima zlata i održavanja konjugacije duž polimernog lanca. Planarizacija azodioksidnih skupina drastično sužava energijske razine ispod valentne i iznad vodljive vrpce čineći ih gotovo degeneriranima u Γ . Planarizacijom polimera dolazi do stvaranja zrcalne simetrije paralelno s xy-ravninom. Navedeni rezultat dobro se slaže s već prije uočenom ovisnosti širine zabranjene zone i iznosa torzijskog kuta između aromatske jezgre i nitrozo skupine.

§ 5. ZAKLJUČAK

Iz podataka prikupljenih UV/Vis difuznom refleksijskom spektroskopijom eksperimentalno je određena širina zabranjene zone polimera 1,4-dinitrozobenzena (sustav **1k**) koja je u izvrsnom slaganju s izračunatom vrijednosti. Time su direktno validirane računalne metode korištene u ovome radu. Nakapavanjem otopine 1,4-dinitrozobenzena na (111) površinu zlata uspješno je priređen tanki film. AFM slike tankog filma ukazuju na nastajanje višeslojeva i polimernih agregata 1,4-dinitrozobenzena na (111) površini zlata.

Uspoređene su izračunate širine zabranjenih zona za različito supstituirane monomere, oligomere i polimere di- i trinitrozoarena. Dobiveni trendovi pokazuju kako značaj elektronskih doprinosa supstituenata na benzenskom prstenu produljenjem lanca slabi. Umjesto toga, u polimerima je dominantan faktor koji određuje širinu zabranjene zone konjugacija duž aromatskog lanca, koja je u velikoj mjeri određena torzijskim kutem između azodioksidne skupine i benzenskog prstena. Zamjena benzenskog prstena aromatskim heterociklom ili policiklom uglavnom proširuje zabranjenu zonu, smanjuje disperziju vodljive i valentne vrpce te povećava iznos torzijskog kuta između aromatskog prstena i azodioksidne skupine. Puno veća disperzija prisutna u **A13p** u odnosu na **A14p** može se objasniti konjugacijom duž polimernog lanca koja zbog relativnog položaja azodioksidnih skupina na naftalenu u **A14p** nije moguća.

Uvođenje supstituenata u svim slučajevima povećava efektivne mase vodljive i valentne vrpce u odnosu na **1p**, dok ih zamjena benzena s policikličkom aromatskom jezgrom uglavnom smanjuje. Uz iznimku **A17p**, sve proučavane modifikacije **1p** dovode do smanjenja oscilatornih snaga optičkih prijelaza. Također, prvi optički prijelaz svih modeliranih spojeva je viši u energiji usporedno s **1p**, izuzev **A16p**, kojem energija vezanja ekscitona nije zanemariva.

Adsorpcijom monomera, dimera i polimera 1,4-dinitrozobenzena na (111) površinu zlata dolazi do planarizacije benzenskih prstenova i azodioksidnih skupina što destabilizira polimer, ali i drastično sužava zabranjenu zonu (s 1.98 eV na 0.78 eV).

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.* **116** (2016) 13279–13412.
2. P. Thaneshwor, P. Kalonil, G. Schreckenbachl, M. S. Freund, *Sci. Rep.* **6** (2016) 36554–36572.
3. D. Yuan, M. A. Awais, V. Sharapov, X. Liu, A. Neshchadin, W. Chen, L. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **143** (2021) 5239–5246.
4. Y. Gao, Q. Yao, P. Z. Zheng, J. Liu, H. Zheng, C. Zeng, Y. Yu, T. Sun, Z. Zeng, *Chin. Phys. B* **25** (2016) 1674–1056.
5. Z. A. Page, B. Narupai, C. W. Pester, R. B. Zerdan, A. Sokolov, D. S. Laitar, S. Mukhopadhyay, S. Sprague, A. J. McGrath, J. W. Kramer, P. Trefonas, C. J. Hawker, *ACS Cent. Sci.* **3** (2017) 654–661.
6. G. Gallo, A. Mihanović, I. Rončević, R. Dinnebier, H. Vančik, *Polymer* **214** (2021) 123235–123242.
7. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso Compounds*, Springer, New York, 2013. str. 38–43.
8. P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **1104** (2016) 85–90.
9. I. Biljan, G. Cvjetojević, V. Smrečki, P. Novak, G. Mali, J. Plavec, D. Babić, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **979** (2010) 22–26.
10. I. Halasz, I. Biljan, P. Novak, E. Meštrović, J. Plavec, G. Mali, V. Smrečki, H. Vančik, *J. Mol. Struct.* **918** (2009) 19–25.
11. A. Burawoy, M. Cais, J. T. Chamberlain, F. Liversedge, A. R. Thompson, *J. Chem Soc.* (1955) 3721–3727.
12. T. K. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **38** (1965) 965–972.
13. Z. P. Shah, *Chem. Rev.* **94** (1994) 1621–164.
14. H. Vančik, *Aromatic C-nitroso Compounds*, Springer, New York, 2013. str. 74–75.
15. Eric V. Anslyn, Dennis A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, 2006. str. 445 – 453.

16. H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576–1580.
17. K. Varga, N. Lešić, B. Bogović, M. PISAČIĆ, B. Panić, I. Biljan, I. Novak, H. Vančik, *ChemistrySelect* **4** (2019) 4709–4717.
18. P. Bibulić, I. Rončević, V. Bermanec, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* **90** (2017) 383–389.
19. N. Ashcroft, D. N. Mermin, *Solid State Physics*, Rinehart and Winston, New York, 1976.
20. R. Martin, *Electronic Structure: Theory and Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
21. J. G. Lee *Computational Materials Science, An Introduction*, (2. izdanje), CRC Press, New York, 2017. str. 173–193.
22. M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa and G. Kresse, *J. Phys. Cond. Matt.* **20** (2008) 063020.
23. A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 224106
24. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593–601.
25. S. Kurajica, V. Mandić, M. Tkalčević, K. Mužina, I. K. Munda, *Kem. Ind.* **68** (2019) 415–426.
26. G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169–11186.
27. G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49** (1994) 14251–14269.
28. G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6** (1996) 15–50.
29. Computational resources were supplied by the project "e-Infrastruktura CZ" (e-INFRA LM2018140) provided within the program Projects of Large Research, Development and Innovations Infrastructures
30. G. K. H. Madsen, J. Carrete, M. J. Verstraete, *Comp. Phys. Commun.* **231** (2018) 140–145.
31. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020) 226–235.
32. M. D Hanwell, D. E. Curtis, D. C Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminformatics* **4** (2012) 1758–1775.
33. K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 81101–81106.
34. G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758–1775.
35. F. Ricci, W. Chen, U. Aydemir, G. J. Snyder, G. M. Rignanese, A. Jain, G. Hautier, *Sci Data* **4** (2017) 170085.

36. A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson *APL Materials* **1** (2013) 11002–11013.
37. K. Momma, F. Izumi *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 653–658.
38. U. Salzner, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9214–9220.
39. R. M. Cedeno, R. Cedeno, M. A. Gapol, T. Lerdwiriyanupap, S. Impeng, A. Flood, S. Bureekaew, *Inorg. Chem.* **60** (2021) 8908–8916.
40. J. R. Mulder, C. F. Guerra, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **37** (2016) 304–313.
41. Z. Yang, C. A. Ullrich, *Phys. Rev. B* **87** (2013) 224417.
42. F. Li, L. Yang, Z. Cai, K. Wei, F. Lin, J. You, T. Jiang, Y. Wanga, X. Chen, *Nanoscale* **10** (2018) 20611–20617.
43. K. Pussi, M. Lindroos, J. Katainen, K. Habermehl-Cwirzen, J. Lahtinen, A. P. Seitsonen, *Surf. Sci.* **572** (2004) 1–10.
44. S. J. Jenkins, *Proc. R. Soc. A* **465** (2009) 2949–2976.
45. I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8461–8467.