

Streszczenie

Magnetyczne cząsteczki tetrapirołu (takie jak porfiryny i ftalocyjaniny) z aktywnym atomem metalu przejściowego w centrum są obecnie intensywnie badane jako potencjalne elementy urządzeń do przechowywania i przetwarzania informacji o dużej gęstości. Ostatnio pokazano, że w takich molekułach można indukować dwa stabilne, kontrolowane czynnikiem zewnętrznym stany magnetyczne. Układy hybrydowe składające się z takich cząsteczek magnetycznych i odpowiedniego podłoża na bazie dwuwymiarowych materiałów są powszechnie uważane za obiecujące, wysoce skalowalne układy spintroniczne, które mogą w niedalekiej przyszłości doprowadzić do nowych zastosowań.

Celem niniejszej pracy doktorskiej jest zrozumienie mechanizmów fizycznych determinujących stabilność oraz własności elektronowe i magnetyczne takich układów hybrydowych oraz dostarczenie wiarygodnych ilościowych przewidywań teoretycznych, które mogłyby pomóc w projektowaniu urządzeń na bazie takich układów hybrydowych. Osiągnięcie postawionego w dysertacji celu wymaga zastosowania metod z pierwszych zasad. Obliczenia na bazie teorii funkcjonału gęstości (DFT) zastosowano do zbadania stabilności, morfologii, oraz własności układów hybrydowych. Dodatkowo do zbadania własności magnetycznych układów hybrydowych zastosowano metodę wielokonfiguracyjną, wychodzącą poza standardowe obliczenia w ramach teorii DFT. W pracy doktorskiej rozważano dwa prototypowe układy hybrydowe, które ilustrują ważne dla tych układów zagadnienia fizyczne. Jako pierwszy układ wybrano ftalocyjaninę z centralnym atomem żelaza (FePc) na niemagnetycznym podłożu grafenu (FePc/Grafen), a drugim badanym układem hybrydowym była molekula FePc na podłożu trójwarstwowego karbidka tytanu (Ti_2C) MXenes - FePc/ Ti_2C .

Układ hybrydowy FePc/Grafen badano w pierwszej części pracy, gdzie rozważano adsorpcję molekuly FePc na grafenie idealnym i grafenie z typowymi defektami. Przeprowadzono obliczenia dla defektu Stone-Wales (SW), podstawieniowych domieszek boru, azotu, i siarki, oraz defektów złożonych, gdzie w rdzeniu defektu SW podstawiono dodatkowo domieszkę B, N, lub S w miejsce atomu węgla. Najpierw przeanalizowano stabilność defektów w grafenie, a następnie stabilność układów hybrydowych z czystym grafenem oraz grafenem z defektami. Sprawdzone czy adsorpcja FePc w okolicach defektu jest silniejsza oraz jak obecność defektów w grafenie wpływa na własności elektronowe i magnetyczne układów hybrydowych.

Obliczenia DFT dla układów hybrydowych FePc/Grafen zostały przeprowadzone stosując dwa rodzaje warunków brzegowych: (i) geometria supersieci z periodycznymi warunkami brzegowymi, oraz (ii) geometria klastra, gdzie zerwane wiązania w węglach na brzegu klastra zostały wysyczone atomami wodoru. W przypadku obliczeń w geometrii supersieci zastosowano pakiet numeryczny *Quantum Espresso*, a w przypadku obliczeń klastrowych pakiet *ORCA*. Obliczenia z zastosowaniem obu typów warunków brzegowych prowadzą do dobrej zgodności w przewidywanej geometrii układów hybrydowych. Pozwala to na wykorzystanie wyników uzyskanych w warunkach brzegowych typu klastra jako punktu wyjścia do badań stanów wzbudzonych metodami wieloreferencyjnymi, co, jak się okazuje, jest warunkiem prawidłowego opisu stanów magnetycznych układu hybrydowego FePc/Grafen.

W obliczeniach wieloreferencyjnych układów hybrydowych podłoże grafenowe było reprezentowane przez molekułę pirenu składającą się z czterech sześciokątów węglowych.

Zastosowanie takiego uproszczonego modelu podłoża pozwala po raz pierwszy na wykonanie obliczeń wielokonfiguracyjnych dla hybrydowego systemu FePc/Grafen i wyjście poza przybliżenie stanu wieloelektronowego jednym wyznacznikiem Slatera, nawet dysponując bardzo ograniczonymi zasobami komputerowymi. W układów hybrydowych zawierających domieszki B i N, tylko obliczenia wieloreferencyjne prowadzą do poprawnych wyników.

W drugiej części pracy, wykonano spinowe spolaryzowane obliczenia DFT dla układu hybrydowego FePc/Ti₂C. Tutaj najważniejszym zagadnieniem jest oddziaływanie między magnetycznymi atomami Ti z warstwy podłoża oraz atomem Fe z ftalocyjaniny. Rozważono struktury z czterema różnymi konfiguracjami momentów magnetycznych atomu Fe i dwóch warstw tytanowych. Oddziaływanie ferromagnetyczne między atomem żelaza a górną warstwą tytanu odgrywa ważną rolę w reorientacji momentu magnetycznego atomu żelaza. Przeanalizowano również model układu, w którym cząsteczka FePc jest w stanie kwintetowym (podczas gdy stanem podstawowym wyizolowanej cząsteczki jest tryplet). Dla lepszego zrozumienia fizyki układu hybrydowego FePc/Ti₂C, przeprowadzono również obliczenia dla układów hybrydowych złożonych z pojedynczego atomu żelaza oraz niemagnetycznej molekuly H₂Pc na podłożu Ti₂C, odpowiednio Fe/Ti₂C oraz H₂Pc/Ti₂C, stwierdzając dominującą rolę Pc w stabilizacji FePc/Ti₂C.