



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

INTERACCIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CON FULLERENO C_{60} : ESTUDIOS
POR LA TEORÍA DE FUNCIONAL DE LA DENSIDAD Y LA MICROSCOPIA DE
BARRIDO POR SONDA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:
M.C. OSCAR FELIPE AMELINES SARRIA

TUTOR: Dr. VLADIMIR BASIUK EVDOKIMENKO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

MÉXICO D.F., DICIEMBRE DEL 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado por el Comité Académico para la evaluación del trabajo de tesis Doctoral:

1. PRESIDENTE

Dr. Ilya Kaplan Savitsky

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

2. VOCAL

Dra. María Eugenia Costas Basín

Facultad de Química, UNAM

3. VOCAL

Dr. Francisco Miguel Castro Martínez

Facultad de Química, UNAM

4. VOCAL

Dra. Margarita Rivera Hernández

Instituto de Física, UNAM

5. SECRETARIO

Dra. María del Pilar Carreón Castro

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

D e d i c a d a

A mis padres
Elsa Sarria y Henry Amelines

Agradecimientos

De manera muy especial agradezco al Dr. Vladimir Basiuk quien ha sido mi tutor principal durante estos años.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Ciencias Nucleares que me acogió durante este tiempo.

Al CONACyT por la beca que me otorgó para estudiar el doctorado. Número de becario: 211050.

A la DGAPA y al CONACyT por la financiación de los proyectos N° IN 100610 y N° 127299 respectivamente.

Al Posgrado en Ciencias Químicas.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación, DGTIC, por los recursos computacionales y el soporte.

A la Dra. María Eugenia Costas Basín por sus aportes a mi proyecto de investigación.

Al Dr. Roberto Salvarezza de la Universidad Nacional de la Plata en Argentina que me dio la oportunidad de trabajar en su laboratorio.

A los miembros de mi jurado, el Dr. Ilya Kaplan, Dr. Miguel Castro Martínez, Dra. Margarita Rivera Hernández y Dra. María del Pilar Carreón por sus valiosos comentarios durante la revisión de la tesis.

A Víctor Duarte, Ulises Miranda, Flavio Contreras, Andrés Rodríguez y demás compañeros que me ayudaron con mi proyecto durante estos años.

La parte teórica de este trabajo se desarrolló en el Instituto de Ciencias Nucleares, ICN, de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la supervisión del Dr. Vladimir Basiuk.

La parte experimental se desarrolló en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA, de la Universidad Nacional de La Plata (Argentina) bajo la supervisión del Dr. Roberto Carlos Salvarezza.

Los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes congresos:

1. V. A. Basiuk, O. Amelines-Sarria, Y. Kolokoltsev, and M. Bassiouk. Non-covalent interactions of porphyrins and carbon nanoclusters/ Modeling of Carbon and Inorganic Nanotubes and Nanostructures, CECAM-HQ-EPFL, Lausanne, Switzerland, May 13-15, 2009.
2. O. Amelines-Sarria, P. C. dos Santos Claro, A. A. Rubert, G. A. Benitez, P. L. Schilardi, B. Blum, V. A. Basiuk, R. C. Salvarezza. AFM, STS and XPS study of PVDgrown C60 fullerene films/ NanoMex'09, el II Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología, 10 y 11 de noviembre 2009, Ensenada, Baja California, Mexico, Abs. # CNM-11.
3. V. A. Basiuk, Y. Kolokoltsev and O. Amelines-Sarria. Noncovalent interaction of meso-tetraphenylporphine with C60 fullerene as studied by several DFT methods/ NanoMex'09, el II Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencia y Nanotecnología, 10 y 11 de noviembre 2009, Ensenada, Baja California, Mexico, Abs. # CNM-60.

Artículos

Con los resultados obtenidos en este proyecto de investigación se escribieron siete artículos de los cuales cinco ya se publicaron y los otros dos están próximos a enviarse para revisión en una revista internacional indexada en el Science Citation Index:

1. O. Amelines-Sarria, P.C. dos Santos Claro, P.L. Schilardi, B. Blum, A. Rubert, G. Benitez, V. A. Basiuk A, González Orive, A. Hernández Creus, C. Díaz, R.C. Salvarazza. C60 thin films grown on different substrates: A multitechnique study. *Organic Electronic.*, **2011**, 12, 1483-1492
2. O. Amelines-Sarria, Y. Kolokoltsev and V. A. Basiuk. Noncovalent 1:2 complex of meso- tetraphenylporphine with C60 fullerene: A density functional theory study. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **2010**, 7(10), 1996-2003.
3. V. A. Basiuk, Y. Kolokoltsev and O. Amelines-Sarria. Noncovalent interaction of meso-tetraphenylporphine with C60 fullerene as studied by several DFT methods. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2010**, 11 (6), 5519-5525
4. Y. Kolokoltsev, O. Amelines-Sarria, T.Yu. Gromovoy and V.A. Basiuk. Interaction of meso-tetraphenylporphines with C60 fullerene: Comparison of several density functional theory functionals implemented in DMol3 module. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **2010**, 7(6), 1095-1103.
5. V. A. Basiuk, O. Amelines-Sarria and Y. Kolokoltsev. A density functional theory study of porphyrin-pyridine-fullerene triad ZnTPP·Py·C60. *J. Comput. Theor. Nanosc.*, **2010**, 7(11), 2322-2330.
6. O. Amelines-Sarria, F. Contreras-Torres, J. Flores-Mijangos and V. A. Basiuk. High Addition Levels of Methylamine and Methylthiol on Fullerene C60: A Correlation between Kinetic and Thermodynamic Stability Criteria. Next to be sent.
7. O. Amelines-Sarria, V. Duarte and V. A. Basiuk. Dispersion-Exchange corrected DFT calculations methods apply on C60-mesotetraphenylporphyrins complexes. Next to be sent.

Índice general

Agradecimientos	v
Artículos	ix
Lista de abreviaturas	xiii
Abstract	xv
Introducción	xvii
1. Fullerenos y Porfirinas	1
1.1. Fullerenos	1
1.1.1. Descubrimiento	1
1.1.2. Estructura	3
1.1.3. Propiedades	4
1.1.4. Reactividad	5
1.1.5. Formación y producción	7
1.2. Porfirinas	7
1.2.1. Estructura y propiedades	8
1.2.2. Reactividad	8
1.2.3. Nomenclatura	10
1.3. Importancia de los sistemas Porfirina-C ₆₀	11
2. Métodos Teóricos	17
2.1. Teoría de Funcionales de la Densidad, DFT	18
2.1.1. Formalismo	19
2.1.2. Aproximación de densidad local, LDA	21
2.1.3. Aproximación de gradiente generalizado, GGA	22
2.1.4. Escalera de Jacob	22
2.1.5. Funcionales usados en GGA	24
2.1.5.1. Funcionales de intercambio	24
2.1.5.2. Funcionales de correlación	25
2.1.5.3. Funcionales híbridos	26
2.1.6. DFT en sistemas no covalentemente enlazados	26
2.1.6.1. Métodos de DFT con corrección de dispersión, DFT-D	27

2.1.6.2.	Esquema de DFT con corrección al intercambio a largas distancias, LC	29
2.1.7.	Funcionales especiales	30
2.2.	Energía de interacción en complejos supramoleculares	32
2.2.1.	Energía de estabilización e interacción	32
2.2.2.	Error de superposición de base, BSSE	33
2.2.3.	Energía de disociación	36
2.3.	Termodinámica	36
2.3.1.	Termoquímica	36
2.3.2.	Termodinámica estadística	37
3.	Métodos Experimentales	41
3.1.	Películas delgadas	41
3.2.	Deposito físico en fase de vapor, PVD	42
3.2.1.	Mecanismo nucleación y crecimiento en procesos PVD	44
3.2.1.1.	Transporte de masa a la superficie	44
3.2.1.2.	Adsorción sobre la superficie del sustrato	44
3.2.1.3.	Difusión superficial	45
3.2.1.4.	Nucleación y crecimiento	45
3.3.	Microscopia de barrido por sonda, SPM	46
3.3.1.	Microscopia de efecto túnel, STM	48
3.3.1.1.	Funcionamiento de un STM	48
3.3.1.2.	Teoría de STM	49
3.3.2.	Microscopia de fuerza atómica, AFM	52
3.3.2.1.	Funcionamiento de AFM	52
3.3.2.2.	Teoría de AFM	53
3.3.2.3.	Modos de operación	54
3.3.3.	Espectroscopia de efecto túnel, STS	55
3.3.3.1.	Funcionamiento de STS	55
3.3.3.2.	Teoría de STS	55
4.	Poliadición de aminas y tioles al fullereno C₆₀	59
4.1.	Introducción	59
4.2.	Objetivos	63
4.3.	Metodología	63
4.4.	Resultados y discusión	65
4.4.1.	Monoadición de metilamina y metiltiol al C ₆₀	65
4.4.2.	Múltiple adición de metilamina y metiltiol al C ₆₀	70
4.4.2.1.	Análisis termoquímicos	73
4.4.2.2.	Análisis por termodinámica estadística	77
4.5.	Conclusiones	83

5. Estudio teórico de la interacción no covalente de porfirinas con C₆₀	89
5.1. Introducción	89
5.2. Objetivos	94
5.3. Metodología teórica	95
5.4. Resultados y discusión	97
5.4.1. Estudio de los complejos TPP-C ₆₀ mediante funcionales LDA y GGA puros	98
5.4.1.1. Comparación de parámetros estructurales	98
5.4.1.2. Comparación de energía de formación	105
5.4.1.3. Estudio de la tríada C ₆₀ -H ₂ TPP-C ₆₀	106
5.4.2. Estudio de los complejos TPP-C ₆₀ mediante funcionales híbridos y con corrección a la dispersión e intercambio a largas distancias	107
5.4.2.1. Nuevas formas de calcular distancia de separación entre porfirina y fullerenos	107
5.4.2.2. Análisis de distancias de separación	109
5.4.2.3. Análisis de energías	117
5.4.2.4. Estudio de los orbitales moleculares para los complejos TPP-C ₆₀	125
5.5. Conclusiones	128
6. Preparación por PVD y estudio por SPM de películas delgadas de C₆₀ y porfirinas	135
6.1. Introducción	135
6.1.1. Películas delgadas de C ₆₀	135
6.1.2. Películas delgadas de porfirinas	138
6.2. Objetivos	139
6.3. Metodología	139
6.3.1. Reactivos	139
6.3.2. Sustratos	140
6.3.3. Equipos	140
6.3.4. Preparación de películas C ₆₀	143
6.3.5. Preparación de películas de NiTPP	144
6.4. Resultados y discusión	144
6.4.1. Caracterización por AFM de las películas de C ₆₀	144
6.4.2. Caracterización mediante XPS de las películas de C ₆₀	147
6.4.3. Estudio de las propiedades electrónicas de las películas de C ₆₀ mediante STS	150
6.4.4. Caracterización por AFM de las películas de NiTPP	156
6.4.5. Mediciones voltamperométricas	160
6.5. Conclusiones	164
Anexo A	171
Apéndice	189

Índice de figuras

1.1.	Ycedron Abscisus Vacuus	2
1.2.	(a) Molécula de C_{60} y (b) Unidad piracileno mostrando los dos tipos de enlaces que se presentan en la molécula	4
1.3.	Principales funcionalizaciones químicas sobre el C_{60} . Tomado de Ref.[25]	6
1.4.	Estructura de la porfina	8
1.5.	Típico espectro UV-vis de una porfirina	9
1.6.	Sustitución electrofílica en las porfirinas	9
1.7.	Estructura de tetrafenilporfirina y octaetilporfirina	10
1.8.	Numeración Fischer	10
1.9.	Esquema de numeración 1-24	11
1.10.	Ilustración de una celda orgánica con porfirinas y fullerenos. Tomado de Ref.[45]	12
2.1.	Escalera de Jacob de DFT	23
2.2.	Contribución de dispersión al potencial de interacción para dos átomos de carbono ($S_6 = 1.0$) separados por una distancia R. La línea punteada muestra el potencial sin usar la función de amortiguación para efectos de comparación. Tomado de Ref.[22].	28
2.3.	Gráfica para $f(r) = 1 - erf(\mu r)$ y $f(r) = 1 - [\alpha + \beta erf(\mu r)]$. Tomado de Ref.[27].	31
2.4.	Energía de interacción (E_{int}), energía de enlace (E_{ent}) y energía de disociación (E_{dis}). ΔE_0 es la energía de vibración de punto cero [33].	35
3.1.	Esquema de un equipo de depósito en fase de vapor	43
3.2.	Etapas de crecimiento a partir de la fase de vapor	44
3.3.	Modelos de crecimiento de capas	46
3.4.	Esquema de funcionamiento de un microscopio STM (a) escala macroscópica (b) escala atómica	49
3.5.	Función de onda tunelando a través de un potencial rectangular unidimensional de ancho d	50
3.6.	Separabilidad de sistemas en la aproximación de Bardeen	51
3.7.	Principio de operación del AFM	53
3.8.	Esquema de las fuerzas que intervienen en la generación de imágenes en un AFM.	54
4.1.	Adición de aminas primarias y secundarias al fullereno C_{60} [11]	60

4.2. Equipo de vacío usado para la funcionalización del fullereno C ₆₀ en fase gaseosa con aminas y tioles. (1-5) válvulas (6-12) uniones de los anillos (13) reactor a escala de mg y (14) reactor a escala de gramos. Tomado de referencia [18]	61
4.3. Estructuras optimizadas para la adición de una unidad de metilamina y metiltiol al C ₆₀	66
4.4. Espectro IR del fullereno C ₆₀ calculado mediante DFT a un nivel B3LYP/6-31g(d,p). Al espectro con línea roja se le multiplico por el factor de escala de 0.98, mientras que el espectro con línea punteada verde no se le multiplico por dicho factor	67
4.5. Estabilidad energética de los posibles aductos obtenidos para una segunda adición de metilamina al C ₆₀ . El recuadro verde indica una alta estabilidad, el rojo una estabilidad media y el azul es una baja estabilidad. Tomado de Ref.[20]	71
4.6. Diagrama de Schlegel para el C ₆₀ donde los enlaces en negrilla indican los sitios más favorecidos en cada aminación y tiolación	72
4.7. Energías de formación a 0 K para los aductos más favorecidos energéticamente en la adición de 1 a 10 unidades de (a) metilamina y (b) metiltiol al C ₆₀	73
4.8. Diferencias en la adición de dos unidades de (a) metilamina y (b) metiltiol al C ₆₀	74
4.9. Estructuras optimizadas de los isómeros más estables energéticamente al adicionar de 2 a 10 unidades de metilamina al C ₆₀	75
4.10. Estructuras optimizadas de los isómeros más estables energéticamente al adicionar de 2 a 10 unidades de metiltiol al C ₆₀	76
4.11. Entalpía de reacción a 298 K para los isómeros más favorecidos en la adición de 1 a 8 unidades de (a) metilamina y (b) metiltiol al C ₆₀	77
4.12. Cambio de la función de Helmholtz con respecto a la temperatura en un rango de 0 a 1000 K para las adiciones de 1 hasta 9 unidades de metilamina adicionadas al C ₆₀	78
4.13. Cambio de la función de Helmholtz con respecto a la temperatura en un rango de 0 a 100 K para las adiciones de 3 hasta 9 unidades de metiltiol al C ₆₀	79
4.14. Comportamiento de $\Delta F(T)$ a temperaturas fijas, para la adición de 1 a 9 unidades de metilamina al C ₆₀	81
4.15. Comportamiento de $\Delta F(T)$ a temperaturas fijas, para la adición de 1 a 9 unidades de metiltiol al C ₆₀	82
5.1. Estructura de (a) H ₂ TPP y (b) ZnTPP·Py	96
5.2. Gráfica de correspondencia de las (a) distancias y (b) ángulos de enlace de la porfirina H ₂ TPP obtenidos por nosotros mediante DFT (con su geometría dentro del complejo) y la reportada experimentalmente. R^2 es el cuadrado del coeficiente de relación y RMSD la raíz cuadrada media de la desviación	104
5.3. Gráfica de correspondencia de las (a) distancias y (b) ángulos de enlace de la porfirina ZnTPP·Py obtenidos por nosotros mediante DFT (con su geometría dentro del complejo) y la reportada experimentalmente.	104

5.4.	Geometrías optimizadas para $C_{60}\cdot H_2TPP\cdot C_{60}$ mediante funcionales LDA y GGA puros. Se hace énfasis en las distancias de separación $C_{60}-N$. Las energías de enlace se ponen en la parte de inferior de cada complejo en rojo.	107
5.5.	Esquema de la proyección vectorial usada para el calculo de la distancia entre el C_{60} y el átomo central de la porfirina	108
5.6.	Medición de la concavidad de las porfirinas con respecto al C_{60} , (a) porfirina plana y (b) porfirina concava hacia el fullereno.	109
5.7.	Alineación de la porfirina sobre el C_{60} para la estructura optimizada del complejo $H_2TPP\cdot C_{60}$ obtenida con el funcional (a) CAM-B3LYP y (b) ω B97X-D.	111
5.8.	Gráfica de d_{cm} y d_{conc} en función de cada complejo. Las figuras de arriba corresponden a d_{cm} , mientras las de abajo a d_{conc} . La línea de color rojo son para el complejo $H_2TPP\cdot C_{60}$ y las de color azul para el complejo $ZnTPP\cdot Py\cdot C_{60}$	116
5.9.	Geometrías optimizadas para el complejo $H_2TPP\cdot C_{60}$ obtenidas con los funcionales (a) B97-D y (b) B3LYP	117
5.10.	Curvas de energía potencial, sin tener en cuenta la corrección al BSSE, calculados para los complejos (a) $H_2TPP\cdot C_{60}$ y (b) $ZnTPP\cdot Py\cdot C_{60}$. Se tomo a d_{fp} como parámetro para medir la distancias de separación porfirina-fullereno y se uso la Ec.2.50 que aplica para cualquier R	122
5.11.	Curvas de energía potencial teniendo en cuenta la corrección al BSSE, calculados para los complejos (a) $H_2TPP\cdot C_{60}$ y (b) $ZnTPP\cdot Py\cdot C_{60}$. Se tomo a d_{fp} como parámetro para medir la distancias de separación porfirina-fullereno y se uso la Ec.2.58 que aplica para cualquier R.	124
5.12.	Predicción de las estructuras mas probables con sus parámetros geométricos y valores de energía de formación que se obtendrían para la díada $H_2TPP\cdot C_{60}$ en fase gaseosa. Estas estructuras corresponden a la geometrías optimizadas con los funcionales (a) LC y (b) M05-2X	125
5.13.	Predicción de las estructuras mas probables con sus parámetros geométricos y valores de energía de formación que se obtendrían para la triada $ZnTPP\cdot Py\cdot C_{60}$ en fase gaseosa. Estas estructuras corresponden a las geometrías optimizadas con los funcionales (a) LC y (b) M05-2X	126
5.14.	Orbitales HOMO y LUMO para las dos porfirinas, el C_{60} y ambos complejos obtenidos con los funcionales LC-BLYP y M05-2X. Para los complejos se muestran dos vistas, una superior y otro de costado. Se usó una isosuperficie de 0.02 u.a.	128
5.15.	Algunos de los orbitales de frontera y sus correspondientes energías producidas con el funcional M05-2X para el complejo $H_2TPP\cdot C_{60}$. Las energías son relativas a a la energía del HOMO (-6.05 eV). Se usó una isosuperficie de 0.02 u.a.	129
6.1.	Equipo de evaporación Edwards 360	140
6.2.	Equipo de microscopia de escaneo	141
6.3.	Equipo de espectroscopia de rayos X	142
6.4.	Espectrofótometro UV-visible	142

6.5.	Lado izquierdo: Imágenes AFM 3D de películas de diferentes espesores (h) de C_{60} sobre $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$. Las dimensiones de éstas películas (en 2D) son de $1\ \times\ 1\ \mu m^2$. Lado derecho: Densidad de potencia espectral correspondientes a las imágenes AFM del lado izquierdo. Las líneas grises indican el tamaño de grano promedio (d). (a) $h = 3\ \text{nm}$ y $d = 19\ \text{nm}$. (b) $h = 40\ \text{nm}$ y $d = 55\ \text{nm}$ (c) $h = 70\ \text{nm}$ y $d = 74\ \text{nm}$ (d) $h = 100\ \text{nm}$ y $d = 60\ \text{nm}$	145
6.6.	(a) Imágenes AFM (2D de $1\ \times\ 1\ \mu m^2$) sobre películas de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ obtenidos sobre la zona donde la rejilla usada en litografía por esténcil se ubicó. (b) Diferencia de altura entre la zona amarilla y oscura da como resultado una película con $h \approx 70\ \text{nm}$	147
6.7.	Imágenes AFM (2D con HPF de $1\ \times\ 1\ \mu m^2$) de películas de C_{60} crecidas sobre diferentes sustratos (a) Si, $h = 100\ \text{nm}$. (b) Au, $h = 140\ \text{nm}$. (c) HOPG, $h = 80\ \text{nm}$. (d) vidrio, $h = 100\ \text{nm}$	148
6.8.	Imágenes AFM (2D de $2\ \times\ 2\ \mu m^2$) de películas de C_{60} con $h = 30\ \text{nm}$ preparadas simultáneamente sobre (a) Si y (b) Au.	149
6.9.	Espectro de rayos X para películas de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$: (a) espectro total para película con $h = 70\ \text{nm}$. (b) espectro de C 1s para películas con $h = 3\ \text{nm}$ (naranja) y $h = 70\ \text{nm}$ (azul). El recuadro muestra los satélites atribuibles a la presencia de C_{60} . (c) comparación en la región de Si 2p de las dos películas de C_{60} con $h = 3$ y $70\ \text{nm}$ con una muestra de referencia compuesta por $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ (curva gris). Aquí se puede ver que las películas de C_{60} interaccionan con el sustrato de Si formando una especie SiO_xC_y cuyo pico esta ubicado a $102.2 \pm 0.1\ \text{eV}$ [53]	150
6.10.	Curvas I/V para los sustratos solos (lado izquierdo) y las películas de C_{60} (lado derecho). Todas las curvas fueron tomadas a un voltaje de barrido de $-3\ \text{V}$ a $+3\ \text{V}$ y $I = 1.0\ \text{nA}$ (a) Au, (b) C_{60}/Au , (c) HOPG, (d) $C_{60}/HOPG$, (e) $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ y (f) $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$	151
6.11.	Curvas dI/dV para los sustratos solos (a) Au ($V_{bias} = 1\ \text{V}$), (b) HOPG ($V_{bias} = 0.5\ \text{V}$) (c) $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ ($V_{bias} = 2\ \text{V}$). La corriente usada en todos los espectros fue de $I = 1.0\ \text{nA}$	152
6.12.	Espectro STS de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ para diferentes espesores (a) $3\ \text{nm}$, (b) $40\ \text{nm}$, (c) $70\ \text{nm}$ y (d) $100\ \text{nm}$. Todas las curvas fueron tomados con un voltaje aplicado de $-3.0\ \text{V}$ y a una corriente de $1\ \text{nA}$. La línea de trazos se muestra para ayudar a visualizar el gap y la simetría de la LDOS con respecto al nivel de Fermi	154
6.13.	Espectro STS de (a) $C_{60}/HOPG$ y (b) C_{60}/Au . Las curvas fueron tomados con un voltaje aplicado de $-3.0\ \text{V}$ y a una corriente de $1\ \text{nA}$. La línea de trazos se muestra para ayudar a visualizar el gap y la simetría de la LDOS con respecto al nivel de Fermi. El espesor de ambas películas es de $70\ \text{nm}$	155
6.14.	Imágenes AFM (2D de $1.5\ \times\ 1.5\ \mu m^2$) de una película de $NiTPP/C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ ($h = 70\ \text{nm}$) mostrando las islas de porfirina formada y los cúmulos de C_{60} "limpios"	157
6.15.	(a) Imágen AFM (2D de $5\ \times\ 5\ \mu m^2$) de una película de $NiTPP/C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ ($h = 70\ \text{nm}$). (b) Perfil de alturas para esta película	158

6.16. Imágenes AFM (2D de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$) mostrando el crecimiento con el tiempo de una película de NiTPP/ $\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$. (a) Morfología de la película a 1 min y (b) Morfología de la película después de 10 min de depósito de NiTPP	158
6.17. Imágenes AFM 3D de películas de NiTPP depositadas sobre películas previamente preparadas ($h = 70 \text{ nm}$) de (a) $\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$, (b) $\text{C}_{60}/\text{HOPG}$ y (c) $\text{C}_{60}/\text{vidrio}$. Todas estas películas se hicieron en una misma sublimación y tienen un $h = 30 \text{ nm}$ con respecto al depósito de NiTPP. En 2D la dimensión de la imagen fue de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$	159
6.18. Imágenes AFM 2D ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de películas de NiTPP depositadas sobre películas previamente preparadas ($h = 70 \text{ nm}$) de C_{60}/Au	160
6.19. (a) Imagen AFM 2D ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) del depósito de NiTPP sobre $\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ mediante inmersión por 24 horas en una solución de NiTPP y acetoni-trilo. (b) Campana de Gauss mostrando la rugosidad media de la película.	161
6.20. Voltamperometría cíclica para (a) $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$, (b) $\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ ($h = 70 \text{ nm}$) y (c) NiTPP/ $\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ ($h = 30 \text{ nm}$ de NiTPP depositado)	161
6.21. Espectro UV para NiTPP mostrando la banda de Soret y la banda Q características de las porfirinas.	162
6.22. Cronoamperometría para (a) $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$, (b) NiTPP/ $\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$. El tiempo de análisis fue de 10 min y la lámpara de mercurio se encendió al mintuo 2, 4, 6 y 8 por espacio de un minuto en cada caso.	163
6.23. Cronoamperometría para NiTPP/ C_{60}/Au	164

Índice de tablas

1.1. Solubilidad del C_{60} en varios disolvente	6
4.1. Resumen de trabajos teóricos reportados con DFT para el estudio de la adición de 1 una unidad de amina al fullereno C_{60}	62
4.2. Energías de formación sin y teniendo en cuenta la deformación obtenidas a 0 K y entalpías y energías libres de Gibbs de reacción obtenidas a 298 K para la adición de una unidad de metilamina y metiltiol al C_{60}	67
5.1. Resumen de trabajos teóricos reportados con DFT sobre los complejos de TPP- C_{60}	93
5.2. Resultados obtenidos en el estudio teórico de los complejos de TPP- C_{60} con DFT usando funcionales LDA y GGA puros sin tener en cuenta el BSSE. Todos los cálculos fueron hechos con DMol3 con una base DNP. El valor $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ son las distancias promedio entre el metal y nitrógeno de la porfirina con el carbono o carbonos del C_{60} más cercanos a la TPP. Los valores obtenidos para $H_2TPP \cdot C_{60}$ son promedios de la distancia de separación de los carbonos del fullereno con los 2 H del anillo pirrol de la porfirina.	99
5.3. Distancias $M \cdots C(C_{60})$ y $N \cdots C(C_{60})$ obtenidas por difracción de rayos X para los sistemas $H_2TPP \cdot C_{60}$, $CoTPP \cdot C_{60}$ y $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$	101
5.4. Parámetros estructurales de los complejos $H_2TPP \cdot C_{60}$ y $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$ obtenidas por optimización de geometría usando diferentes funcionales dentro de la DFT. Se uso una base 6-31G(d,p) en todos los cálculos.	110
5.5. Parámetros estructurales de los complejos $H_2TPP \cdot C_{60}$ y $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$ obtenidas por optimización de geometría usando diferentes funcionales dentro de la DFT. Se uso una base 6-31G(d,p) en todos los cálculos. Se ponen los valores de las estructuras de rayos X para efectos de comparación	118
5.6. Energía de algunos de los orbitales de frontera calculados con LC-BLYP y M05-2X para las porfirinas H_2TPP , $ZnTPP \cdot Py$, del C_{60} y de los complejos $H_2TPP \cdot C_{60}$ y $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$	127
6.1. Resumen de los parametros de preparación de películas delgadas de C_{60}	143
2. Gap HOMO-LUMO, energías de formación y disociación a 0 K y entalpías y energías libres de Gibbs de reacción obtenidas a 298 K para la poliadición de metilamina a C_{60}	173

3.	Gap HOMO-LUMO, energías de formación y disociación a 0 K y entalpías y energías libres de Gibbs de reacción obtenidas a 298 K para la poliadición de metiltiol a C ₆₀	176
4.	Energía libre de Helmholtz obtenida del formalismo del ensamble canónico para un rango de temperaturas de 0 a 1000 K y para la adición de una hasta diez unidades de metilamina al C ₆₀	180
5.	Energía libre de Helmholtz obtenida del formalismo del ensamble canónico para un rango de temperaturas de 0 a 1000 K y para la adición de una hasta diez unidades de metiltiol al C ₆₀	184

Lista de abreviaturas

La lista de las abreviaturas (página siguiente) que se emplean durante el texto se enlistan por orden alfabético. Están organizadas como sigue: En la primera columna está la abrevitura y en la segunda columna está el significado de la abreviatura.

AES	Espectroscopía de electrones Auger
AFM	Microscopía de fuerza atómica
BSSE	Error de superposición de base
CAFM	Microscopía de fuerza atómica con punta conductora
CP	Método de contrapeso
CVD	Depósito químico en fase de vapor
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
DFT-D	Teoría de funcionales de la densidad con corrección de dispersión
EFM	Microscopía de campos eléctricos
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
HF	Hartree-Fock
HOMO	Orbital molecular mas alto ocupado
HOPG	Grafito pirolítico altamente ordenado
HPF	Filtro de paso alto
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
IPCE	Eficiencia de la fotocorriente a causa del fotón incidente
IPR	Regla de los pentágonos aislados
IUB	Unión internacional de bioquímica
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
LC	Corrección al intercambio a largas distancias
LDA	Aproximación de densidad local
LDOS	Densidad de estados local
LEED	Difracción de electrones de baja energía
LUMO	Orbital molecular mas bajo desocupado
MFM	Microscopía de fuerza magnética
ML	Monocapa
MP2	Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset de orden dos
NEXAFS	Estructura fina de la absorción de rayos X cercana al borde
PSD	Densidad de potencia espectral
PVD	Depósito físico en fase de vapor
RMSD	Raíz cuadrada media de la desviación
R_q	Rugosidad cuadrática media
SIC	Corrección de autointeracción
SPM	Microscopía de barrido por sonda
STM	Microscopía de efecto túnel
STS	Espectroscopía de efecto túnel
TPP	Tetrafenilporfirina
TOF-SIMS	Espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo
UFF	Campos de fuerza universal
UHV	Ultra alto vacío
UV	Ultravioleta
vdW	Fuerzas de Van der Waals
XPS	Espectroscopía de rayos X

Abstract

The versatility of fullerenes is evident from a scientific point of view. However, a low solubility of fullerenes in most solvent and especially in water limits many of their potential applications. The solubility problem can be resolved by means of the chemical functionalization, which consists in the attachment of new chemical groups to the fullerene cage in order to increase its reactivity and affinity toward other compounds. One of the most widely employed and best studied functionalization approaches is the nucleophilic addition which takes advantage of a strong electrophilic nature of fullerenes. Among these reactions, the addition of aliphatic amines and thiols have been of great importance in the last years. On the other hand, During last few years, a significant research effort has been undertaken to study the interaction of porphyrins with fullerenes, motivated by the search of new efficient photosynthetic systems, photovoltaic and electrochemical devices.

Taking into account the above, we in this thesis reports a theoretical and experimental study of covalent and non-covalent functionalization of fullerene C_{60} with organic molecules such as methylamine and methylthiol and bio-organic molecules such as porphyrins. We present a systematic analysis of the addition patters governing both amination and thiolation reactions of C_{60} to form $C_{60}N_n$ adducts. For this, we have performed geometry optimization and frequency computations of all possible regiochemical additions by incrementing the number of nucleophiles ($n = 1 - 10$), testing all available addition sites within a given reaction, and using the most energetically stable isomer for further addition. The relationship and/or correlation between the nature of substituent group (i.e. amine or thiol) and the thermodynamic stabilities is presented.

Substituted porphyrins (e.g., tetraphenylporphyrin) were found to undergo spontaneous dimerization with a curved p-system, fullerene (C_{60}), both in solution and crystals, with a strikingly short contact distance between 2.7 and 3.0 Å, however the interaction has not been fully agreed upon. Therefore we studied theoretically using DFT, the noncovalent interaction between the tetraphenylporphine with C_{60} . We use for the first time, functionals with long-range corrected (LC) in conjunction with DFT-D methods. The objective is to find the best methodology to study these systems and obtaining an estimate of viability in terms of energy, that the complex is formed in the gaseous phase.

An experimental level, we studied by scanning tunneling spectroscopy the electronic properties of C_{60} thin films sublimated onto naturally oxidized Si(1 0 0), Au films, glass, and HOPG surfaces exposed to ambient conditions. In particular we estimate for the first time the gap energies for the above mentioned thin films allowing a direct comparison with the values reported at lower coverages and under vacuum conditions. Also, we do thin film of tetraphenylporphyrin onto C_{60} thin films mentioned above through the physical vapor deposition.

Introducción

El carbono es una de los elementos mas comunes sobre el planeta y es la base atómica de la vida, al unirse con otros elementos puede formar una gran gama de extraordinarias moléculas desde el simple metano hasta las complejas proteínas. A pesar de que ha sido un tema de estudio en diferentes áreas de la ciencia por muchos años, hasta el año de 1985 sólo se conocían dos tipos de sólidos reticulares formados exclusivamente por carbono; el grafito y el diamante. Pero en este año, Harold W. Kroto y colaboradores descubren experimentalmente la tercera forma del carbono puro a la cual nombraron como fullerene en inglés y cuya traducción al español se toma como fullereno [1]. A pesar de su descubrimiento en 1985 no fue hasta 1990, cuando Wolfgang Krätschmer y colaboradores descubrieron cómo producir los fullerenos C_{60} y C_{70} en grandes cantidades [2], que surgió su gran interés a nivel científico abriendo nuevas áreas de investigación en física de materia condensada [3, 4], química y ciencia de materiales [5] entre otras.

Las excepcionales propiedades químicas, electroquímicas y fotofísicas de los fullerenos les hacen ser unos candidatos ideales para el desarrollo de la denominada electrónica molecular orgánica. Su posible aplicación en la obtención de dispositivos fotovoltaicos o cables moleculares, hacen que su estudio sea muy atractivo. Sin embargo, también son de interés en química médica y biotecnología donde han demostrado su eficacia como inhibidores de varias enzimas, en procesos de neuroprotección y transfección, presentando actividad citotóxica sobre células tumorales e incluso provocando la ruptura del DNA con irradiación con luz visible [6–8]. En la mayoría de éstas posibles aplicaciones es necesario la reacción del C_{60} con otras moléculas. Dicha reacción se puede dar de forma covalente y no covalente, en las primeras la estructura del fullereno se ve afectada y propiedades químicas como su solubilidad pueden variar drásticamente, mientras que en las segundas su estructura y por lo tanto sus propiedades físicas y químicas se conservan casi “intactas”, haciendo de éste tipo de reacciones de interés en la construcción de sistemas fotovoltaicos.

En este sentido, en los últimos años se han explorado tanto a nivel experimental como a nivel teórico ambos tipos de reacciones. Entre las reacciones del C_{60} de tipo covalente sobresalen las efectuadas con especies orgánicas, tales como las aminas y los tioles. La adición de aminas y tioles al C_{60} es importante puesto que aumenta la solubilidad del fullereno y además facilita la formación de capas auto-ensambladas con otros materiales. De otro lado, entre las reacciones de tipo no covalente una de las más estudiadas y a la vez la de mayor interés tecnológico es la reacción con porfirinas. En esta reacción se pretende aprovechar la excelente absorción de la luz solar que tienen las porfirinas y la excelente capacidad del C_{60} de aceptar electrones en la construcción de sistemas fotovoltaicos.

Experimentalmente las reacciones de aminas y tioles con C_{60} se han reportado por nuestro grupo en fase gaseosa. Debido a la dificultad en la separación de los productos

obtenidos, hasta el momento es una incógnita cuales son los aductos que se obtienen en mayor proporción. Como respuesta a este problema surgen los reportes teóricos en los cuales se intenta dilucidar la regio-selectividad de esta reacción pero hasta el momento no hay un trabajo concluyente. Por su parte los complejos entre porfirinas y fullereno C_{60} se han obtenido experimentalmente en solución y cristales, sin embargo existen otros posibles métodos de obtención que aun no han sido explorados como el depósito de porfirinas mediante sublimación a películas delgadas de C_{60} crecidas sobre diferentes sustratos. Para poder realizar este método primero se debe tener bien caracterizada y estudiado las películas de fullereno a bajos y altos cubrimientos de C_{60} y a condiciones ambientales que es donde se suponen las celdas fotovoltaicas deben funcionar. Por último, los complejos de porfirinas con C_{60} han sido ampliamente estudiados mediante diferentes métodos teóricos, sin embargo en estos métodos no se ha considerado la real naturaleza de las fuerzas débiles que permiten la unión de ambas moléculas y por lo tanto los resultados obtenidos hasta el momento pueden ser cuestionables. Con base en lo anterior, en esta tesis se pretende usar la teoría de funcionales de la densidad (DFT¹) para estudiar la reacción de adición nucleofílica entre metilamina y metiltiol y la interacción no covalente de tetrafenilporfirina y varios de sus derivados metálicos con el fullereno C_{60} .

En el estudio de las reacciones covalentes se tienen como principales objetivos, dilucidar la regioselectividad de la poliadición de metilamina y metiltiol al C_{60} y encontrar cual es la estructura del aducto obtenido en mayor proporción cuando esta reacción se lleva a cabo en fase gaseosa. Para resolver lo anterior, nos basaremos en diferentes criterios que involucran la energía de formación y el cálculo de la entalpía y energía libre de Gibbs de reacción para identificar el comportamiento termodinámico de los aductos a una temperatura fija. Sin embargo también usaremos la termodinámica estadística mediante el cálculo de la función de Helmholtz derivada del ensamble canónico para determinar la evolución termodinámica de nuestros sistemas en función de la temperatura.

En cuanto a la reacción no covalente entre tetrafenilporfirina y C_{60} , en este trabajo se realiza por primera vez un estudio teórico mediante DFT usando funcionales con corrección a la energía de intercambio a largas distancias con y sin la adición de correcciones semi-empíricas a la energía de dispersión. Nuestro objetivo principal es encontrar un funcional o funcionales en DFT que reproduzcan lo más cercano posible las geometrías experimentales y después obtener las energías de formación aplicando la corrección al error de superposición de base con el fin de encontrar la viabilidad en términos de dichas energías de que se de la formación de los complejos tetrafenilporfirina con C_{60} en fase gaseosa.

A nivel experimental se pretende estudiar mediante espectroscopia de efecto túnel la estructura electrónica de películas delgadas preparadas mediante sublimación de C_{60} sobre sustratos metálicos, semiconductores y semimetálicos. Dicho estudio se hará por primera vez a altos cubrimientos y bajo condiciones ambientales y no para bajos cubrimientos y en condiciones de ultra alto vacío como aparece reportado en la literatura. Luego se pretende depositar, también por sublimación, tetrafenilporfirinas a dichas películas lo cual representa una nueva forma de obtener complejos no covalentemente enlazados de ambas especies.

La tesis está organizada de la siguiente manera: el primer capítulo da una descripción breve de las dos familias de compuestos muy usados durante esta tesis, los fullerenos y

¹DFT de sus siglas en inglés Density Functional Theory

las porfirinas y nos muestra la importancia de los complejos supramoleculares entre ellos. Todos los métodos y aproximaciones teóricas usadas en este trabajo se explican a detalle en el capítulo 2, mientras que en el capítulo 3 se explican todas las técnicas experimentales usadas. El cuarto capítulo es una descripción detallada de los resultados teóricos obtenidos para la adición nucleofílica de metilamina y metiltiol al C_{60} . El quinto capítulo contiene los resultados también teóricos obtenidos en el estudio de los complejos supramoleculares de porfirinas con C_{60} . Finalmente el capítulo seis corresponde a los estudios experimentales de la estructura electrónica de películas delgadas de C_{60} sobre diferentes sustratos y de porfirinas depositadas sobre dichas películas de fullereno previamente preparadas. En el Anexo A se muestran las tablas con los datos termodinámicos obtenidos para la adición de metilamina y metiltiol al C_{60} y en el apéndice se incluyen las primeras hojas de los artículos publicados hasta el momento.

Bibliografía

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
- [2] W. Krätschmer, L. Lamb, F. Fostiropoulos, and D. Fuman, *Nature*, **1990**, 347, 354.
- [3] H.W. Kroto, J.E. Fischer, D.E. Cox, *The Fullerenes*. Eds.; Pergamon Press: Oxford, UK, 1993.
- [4] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, Boston, 1996.
- [5] Y. Achiba, K. Kikuchi, Y. Aihara, T. Wakabayashi, Y. Miyake and M. Kainosho, *The Chemical Physics of Fullerenes 10 (and 5) Years Later*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, p 139.
- [6] T. Mashino, K. Shimotohno, N. Ikegami, D. Nishikawa, K. Okuda, K. Takahashi, S. Nakamura and M. Mochizuki, *Bioorg. Med. Chem.Lett.*, **2005**, 15, 1107.
- [7] S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, J. Balzarini and M. Prato, *Bioorg. Med.Chem. Lett.*, **2003**, 13, 4437.
- [8] S. H. Friedman, P.S. Ganapathi, Y. Rubin and L. Kenyon, *J. Med. Chem.*, **1998**, 41, 2424.

Capítulo 1

Fullerenos y Porfirinas

1.1. Fullerenos

Los fullerenos constituyen la tercera forma alotrópica del carbono. Mientras que el grafito y diamante poseen estructuras reticulares que se extienden indefinidamente, los fullerenos son moléculas constituidas por un número definido de átomos de carbono. Los fullerenos son moléculas cerradas, constituidas enteramente por átomos de carbono, enlazados de manera que forman anillos pentagonales y hexagonales, aunque la definición puede ser ampliada de manera que se consideren también anillos heptagonales o con un número mayor o menor a seis átomos.

Desde su descubrimiento [1] hasta que estuvo disponible en cantidades macroscópicas en 1990 [2], un gran número de transformaciones químicas [3–5] se han desarrollado permitiendo la síntesis de muchos tipos diferentes de derivados. Los fullerenos son establecidos ahora como bloques de construcción versátiles en química orgánica, introduciendo nuevas propiedades químicas, geométricas, electrónicas y fotofísicas. Los fullerenos se pueden considerar como moléculas tridimensionales análogos al benceno y a otros compuestos aromáticos planares. En contraste con tales compuestos aromáticos clásicos, sin embargo, el sistema- π conjugado de los fullerenos no tiene ligandos. En otras palabras, no contienen hidrógenos que pueden ser reemplazados por medio de reacciones de sustitución. Los dos principales tipos de transformaciones químicas primarias son las reacciones de adición y las reacciones redox. Lo anterior indica que la reactividad de los fullerenos es significativamente diferente de la clásica reactividad de los compuestos “aromáticos”.

1.1.1. Descubrimiento

La historia de los fullerenos se puede remontar a muchos siglos atrás cuando Arquímedes concibe los 13 “sólidos arquimedianos” entre los cuales se encuentra el icosaedro truncado. El primer dibujo conocido de una estructura con forma de balón de fútbol fue encontrada en la biblioteca del Vaticano en un libro de *Piero della Francesca* que data de 1480. Luego, en 1509 Leonardo da Vinci en su ya famosa ilustración para el libro de Luca Pacioli titulado “*De divine Proportione*” dibujó la estructura del C_{60} . En esta ilustración puede verse el icosaedro truncado con forma de balón de fútbol que Leonardo llamó Ycocedron Abscisus Vacuus (Fig.1.1).

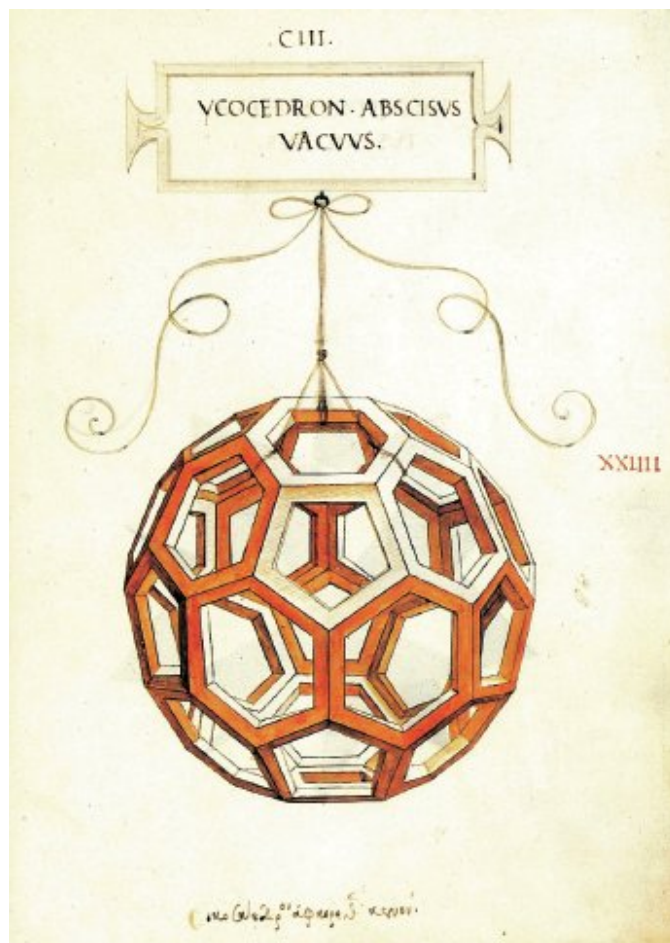


Figura 1.1: Ycocedron Abscisus Vacuus

Ya en un tiempo más cercano, la primer idea de una estructura en forma de jaula de carbono fue inicialmente propuesta por David E. H. Jones, en un artículo que escribió en el *New Scientist* con el nombre de “*Daedalus*” (*New Sci.* 1966, 32, 245). El sugirió que sería posible crear moléculas gigantes huecas distorsionando una red plana de carbonos hexagonales por adición de átomos de impureza. Esto podría introducir la curvatura necesaria para llegar a una capa esférica. Sin embargo, él nunca llegó a explicar cómo se podría conseguir. En 1970 Eiji Osawa propuso que una molécula hecha solamente de carbono con hibridación sp^2 podría tener una estructura como un balón de fútbol [6]. Él por lo tanto hizo la primer propuesta para el C_{60} . Sin embargo sus resultados fueron publicados en una revista en Japonés y nunca recibieron mucha atención. También en 1970 R. W. Henson, entonces en el Atomic Energy Research Establishment, estudiando los daños de la radiación en los moderadores de grafito de los reactores nucleares, observó algunos modos de difracción de rayos-X inusuales en fibras de carbono, y propuso la estructura e hizo un modelo de papel de la molécula de C_{60} . La evidencia para esta nueva forma de carbono fue muy débil y no fue aceptada incluso por sus propios colegas. Los resultados nunca fueron publicados, aunque el modelo en papel aún se conserva y tuvo algún crédito posterior en la revista *Carbon*

en 1999 [7]. Bochvar and Gal'pern en 1973 propusieron la estructura del C_{60} y algunas de sus propiedades, también propusieron el C_{20} que es el fullereno más pequeño [8]. La primer evidencia espectroscópica para el C_{60} y otros fullerenos fue publicada en 1984 por Rohlffing y colaboradores [9].

A pesar de toda esta evidencia, el descubrimiento de los fullerenos se le sigue atribuyendo a Richard E. Smalley y colaboradores en el año de 1985[1]. En el experimento de Smalley y colaboradores, un potente láser evaporaba un fragmento de grafito que se convertía en una nube caliente de partículas la cual era posteriormente enfriada con He gaseoso lo que permitía que los átomos se condensaran formando agregados. La mezcla fue analizada mediante un espectrómetro de masas el cuál indicó un gran número de moléculas con una masa de 720. Los únicos elementos presentes eran He y C, como el He es un gas inerte, la conclusión fue que las moléculas investigadas debían estar compuestas por 60 átomos de C, cada uno de los cuales tiene una masa de 12. El pico de 720 producido por el espectrómetro de masa era muy intenso lo que implicaba que el C_{60} era capaz de formarse y sobrevivir en el ambiente de alta energía del espectrómetro. Esto sólo podía significar que esa configuración de 60 átomos de C era de alguna manera extraordinariamente estable. Los investigadores entonces propusieron la hipótesis según la cual los 60 átomos de C se organizaban en una estructura muy simétrica similar a una pelota de balompié en donde cada C se localizaba en los vértices de un icosaedro truncado, a éste descubrimiento lo bautizaron como buckminsterfullerene [1] en honor al arquitecto Buckminster Fuller, cuyas construcciones geodésicas tenían gran similitud con el agregado. Cabe anotar que por comodidad la palabra buckminsterfullerene se abrevia normalmente como fullerene en inglés y como fulereno y fullereno en español. Inicialmente, debido a que sólo se podía producir cantidades muy bajas de fullerenos, muy pocos eran los experimentos que se podían hacer con ellos, sin embargo esto cambió drásticamente en 1990 cuando Wolfgang Krätschmer y colaboradores descubrieron cómo producir C_{60} puro en grandes cantidades.[2]

1.1.2. Estructura

Los fullerenos son moléculas en forma de caja cerrada constituida enteramente por átomos de carbono y enlazadas de manera que forman anillos pentagonales y hexagonales. De acuerdo al teorema de Euler's para poliedros, la estructura de los fullerenos debe contener exactamente 12 pentágonos y un número arbitrario n de hexágonos [10]. La geometría y estabilidad de los fullerenos esta gobernada en muchos de los casos por la regla de los pentágonos aislados (IPR)¹ [11], según la cual dos pentágonos adyacentes provocan una mayor curvatura local en la superficie del fullereno produciendo un aumento de la tensión entre los carbonos. Es así como en los fullerenos más estables los pentágonos siempre están rodeados de cinco hexágonos manteniéndolos alejados unos de otros. El fullereno más pequeño que satisface la IPR es el C_{60} que posee geometría icosaédrica(Ih), normalmente nombrado como C_{60} .

En el fullereno C_{60} todos los 60 átomos de carbono son equivalentes entre sí, sin embargo su estructura contiene dos tipos diferentes de enlace, uno localizado entre la unión de dos hexágonos llamado normalmente enlace [6,6] y el otro localizado en la unión pentágono-hexágono conocido como enlace [5,6]. Ambos enlaces se pueden ver en una sub-unidad de

¹IPR de sus siglas en inglés, Isolated-Pentagon Rule

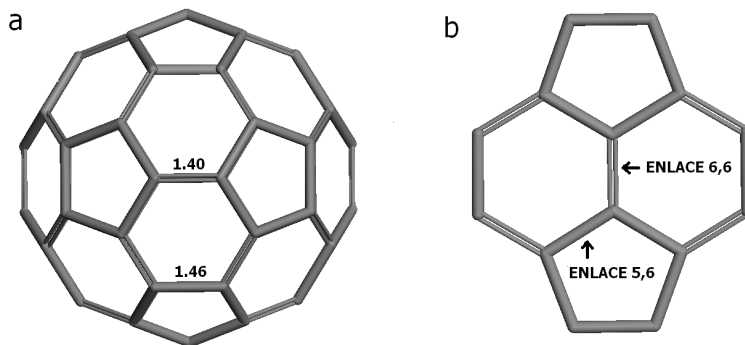


Figura 1.2: (a) Molécula de C₆₀ y (b) Unidad piracileno mostrando los dos tipos de enlaces que se presentan en la molécula

la molécula del C₆₀ conocida como unidad piracileno que está compuesta de dos hexágonos y dos pentágonos (Fig.1.2). La determinación experimental mediante difracción de rayos X de algunos derivados de C₆₀, nos indica que los enlaces [6,6] son más cortos que los [5,6]. Los enlaces [6,6] presentan una longitud de 1.40 Å, mientras que los enlaces [5,6] tienen una longitud de enlace mayor (1.46 Å) [12]. La estructura de menor energía es aquella en la cual todos los 30 dobles enlaces están localizados entre dos hexágonos [6,6], mientras que los 60 enlaces [5,6] tienen carácter sencillo.

Como se ve en la Fig.1.2, cada C está unido a otros tres carbonos de igual forma que en las láminas de grafito. En el grafito los átomos de carbono se unen en forma trigonal con una hibridación sp², sin embargo en los fullerenos en general la hibridación no es completamente sp² debido a que la presencia de los pentágonos da curvatura a la superficie de unión entre carbonos adyacentes, lo que conlleva a dar cierto carácter sp³ al enlace. La forma de medir la desviación de los enlaces con respecto a la hibridación sp², es a través del cálculo del ángulo de piramidalización (θ_p) definido por Haddon [13]. Para el C₆₀ todos los átomos de carbono tienen el mismo $\theta_p = 11.64^\circ$ [14].

En lo que se refiere al fullereno C₆₀ en fase sólida, la fullerita, estas moléculas condensan por fuerzas relativamente débiles, tipo Van der Waals (vdW)², formando una estructura cristalina cúbica de 14.17 Å de constante de red y densidad 1.72 g/cm³. Si bien la distancia más corta entre átomos de una misma molécula es de aproximadamente 1.44 Å, la distancia más corta entre átomos pertenecientes a distintas moléculas está en torno a los 3.1 Å. Las fulleritas son por tanto sólidos moleculares en los cuales sobreviven muchas de las propiedades moleculares, y aunque las moléculas del C₆₀ son prácticamente incompresibles, el sólido molecular es relativamente “blando”.

1.1.3. Propiedades

La forma cerrada y altamente simétrica de los fullerenos tiene como consecuencia que sean estructuras de gran resistencia física, bajo presiones extremas (3.0 atm) se deforman pero regresan a su estructura inicial al relajar la presión. Por ello su adición a algunos

²denominada así en honor al científico neerlandés Johannes Diderik van der Waals.

materiales poliméricos les aporta resistencia. Los fullerenos (habitualmente con un tamaño cercano a 1 nm) se asocian espontáneamente formando agregados de varias moléculas que alcanzan tamaños desde 10 nm hasta varias micras. Suelen formar un hollín, polvo negro muy fino, pero también cristalizan formando fullerita. Finalmente, aunque no en agua, pueden solubilizarse en disolventes como benceno, tolueno y cloroformo. Debido a las uniones intermoleculares débiles mediante fuerzas de vdW, el hollín de fullerenos posee propiedades lubricantes (en especial los fullerenos más grandes, las nanocebellas o bucky-cebellas).

Entre las principales propiedades del C_{60} se encuentran su alta afinidad electrónica (2.65 eV), su capacidad de adicionar de forma reversible seis electrones en solución, y una química similar a la de un alqueno [15–17]. Estas tres propiedades se pueden explicar a través del estudio de la estructura electrónica del C_{60} . Para entender la alta afinidad electrónica debemos considerar que el C_{60} tiene una estructura de icosaedro truncada lo cual causa que los orbitales atómicos $2s$ del carbono se mezclen dentro de los orbitales π y debido a que los orbitales $2s$ son de mucho menor energía que los orbitales $2p$, los orbitales moleculares π rehibridizados tendrán una mayor afinidad electrónica. De otro lado los estudios teóricos [18] muestran que un triplemente degenerado orbital LUMO³ comparativamente bajo en energía, produce que el C_{60} se comporte como un sistema electronegativo capaz de aceptar hasta seis electrones externos, predicciones que se confirmaron mediante experimentos de voltametría cíclica. Además, la estructura electrónica para el C_{60} muestra una brecha o gap de energía de alrededor de 1.7 eV (valor experimental), que separa a 3 orbitales degenerados del LUMO con 5 orbitales degenerados del HOMO⁴ lo cual le da un carácter de semiconductor.

1.1.4. Reactividad

En general los fullerenos son muy poco solubles en la mayoría de disolventes, y especialmente insolubles en el agua [19], lo cual limita muchas de sus aplicaciones a nivel tecnológico y biológico puesto que en dichas aplicaciones se requiere que el fullereno sea soluble en diferentes solventes [20–22] (Tabla 1.1).

Este problema de la solubilidad se puede resolver a través de la funcionalización o derivatización química, que consiste en adicionar grupos activos a las superficies de los fullerenos para aumentar su reactividad. Como ya se había dicho, los fullerenos se comportan como poliolefinas deficientes en electrones y no como compuestos “superaromáticos” como se consideró inicialmente [23]; sus átomos de carbono son cuaternarios por lo que sobre ellos no se pueden llevar a cabo las reacciones características de compuestos aromáticos. Así, la funcionalización del fullereno ha dado lugar a un gran número de derivados [24].

En la Fig. 1.3 se recogen las principales transformaciones químicas que pueden llevarse a cabo sobre el C_{60} . De éstas, destacamos las reacciones de adición ya que están especialmente favorecidas, debido a que la transformación de los átomos de carbono sp^2 a sp^3 supone una reducción de la tensión existente en la estructura.

³de sus siglas en inglés, Low Unoccupied Molecular Orbital

⁴de sus siglas en inglés, Highest Occupied Molecular Orbital

Tabla 1.1: Solubilidad del C₆₀ en varios disolvente

<i>Disolvente</i>	<i>[C₆₀] mg/mL</i>	<i>Disolvente</i>	<i>[C₆₀] mg/mL</i>
Tetrahidrofurano	0.000	benceno	1.7
acetona	0.001	benzonitrilo	0.41
metanol	0.000	tolueno	2.8
cloroformo	0.16	anisol	5.6
diclorometano	0.26	clorobenceno	7.0
tetraclorometano	0.32	<i>o</i> -diclorobenceno	27
<i>n</i> -pentano	0.005	1-metilnaftaleno	33
<i>n</i> -hexano	0.043	1-cloronaftaleno	51
<i>n</i> -decano	0.071	tetralina	16
isooctano	0.026	decalinas	4.6
ciclohexano	0.036	disulfuro de carbono	7.9

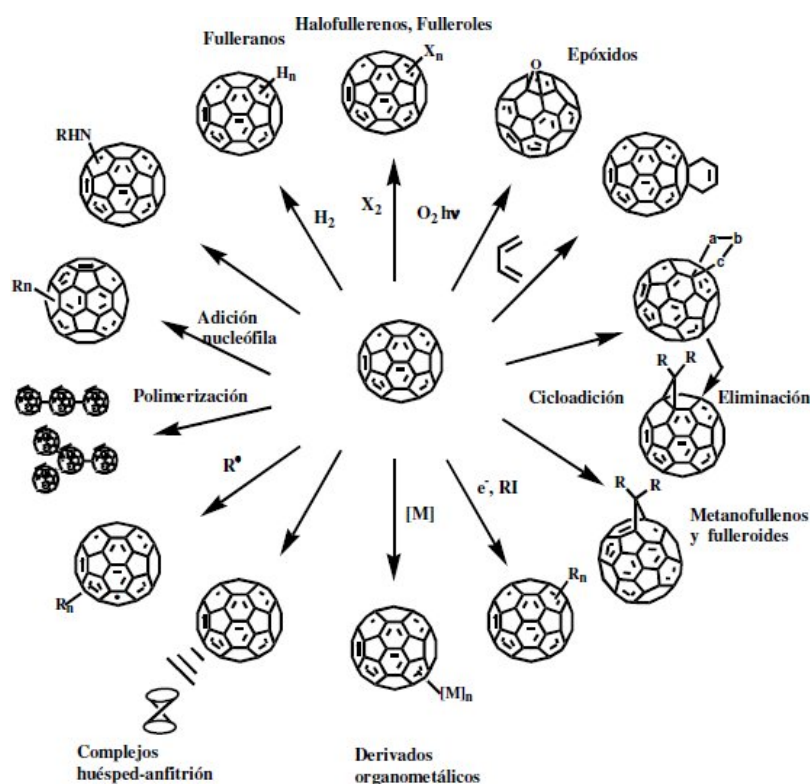


Figura 1.3: Principales funcionalizaciones químicas sobre el C₆₀. Tomado de Ref.[25]

1.1.5. Formación y producción

Los fullerenos se pueden formar en la naturaleza, como consecuencia de fuegos o rayos. Sin embargo, es mucho más significativa su producción artificial en el laboratorio y en la industria. Inicialmente se consiguió vaporizando grafito con un láser pulsado. En seguida se descubrió que bastaba una instrumentación mas asequible, la descarga de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito en una atmósfera inerte de helio; este método lo inventaron en 1990 Wolfgang Krätschmer y Donald Huffman y al año siguiente fue objeto de patente europea. Del “hollín” formado sobre el cátodo se extraen los fullerenos disolviéndolos en benceno u otros disolventes orgánicos.

Empleando corrientes de alrededor de 50 amperios parte del grafito se vaporiza y posteriormente condensa sobre las paredes de la cámara de reacción y sobre el cátodo. La clave no parece ser tanto el método de vaporización como las condiciones en las que tiene ocasión de condensar. Principalmente, ajustando la presión del helio se controla la velocidad con la que los átomos de carbono en el vapor se alejan del electrodo caliente, y así se modula a su vez la temperatura y la densidad de los radicales de carbono que conducen a la formación de agregados de tipo fullereno C_{60} . El rendimiento de fullereno C_{60} puede alcanzar el 40 % de todo el carbono vaporizado.

Otros métodos alternativos (especialmente para los fullerenos mayores) incluyen la pirólisis de diversos compuestos aromáticos, el uso de una llama de benceno, o la evaporación con un haz de electrones o por pulverización catódica (vaporización de átomos de un sólido por bombardeo con iones).

1.2. Porfirinas

Las porfirinas son compuestos cíclicos formados por la unión de cuatro anillos pirrólicos enlazados por puentes metenilo. El compuesto padre es la porfina, a las porfinas sustituidas en los anillos pirrólicos se les llama porfirinas. Cuando forman complejos con iones metálicos mediante el enlazamiento a los nitrógenos del grupo pirrol, se les designa como metaloporfirinas.

Existen porfirinas naturales que son sintetizadas en los seres vivos y también existen porfirinas sintéticas hechas de manera artificial en laboratorios a partir de la porfina. En la naturaleza hay cuatro clases de compuestos de este tipo muy extendidos en el terreno biológico: la ferroporfirina, que constituye al hemo; las clorofilas de las bacterias y plantas fotosintéticas; las ficobilinas de las algas, y las cobalaminas, en especial la vitamina B_{12} y sus derivados. Por su parte, diferentes porfirinas sintéticas se pueden obtener dependiendo del lugar de la porfina sobre el cual se ubiquen los nuevos sustituyentes.

Las porfirinas ofrecen una gran variedad de deseables características como rigidez, geometría planar, alta estabilidad, intensas bandas de absorción, fuerte emisión fluorescente y un gap^5 pequeño. Por todo esto, las porfirinas son muy atractivas y tienen potenciales aplicaciones en diferentes áreas: mimetizar la fotosíntesis [26, 27], diseño de instrumentos optoelectrónicos a nivel molecular [28], catálisis supramolecular [29] y terapia fotodinámica [30] entre otras.

⁵diferencia de energía entre HOMO y LUMO

1.2.1. Estructura y propiedades

Las porfirinas son esencialmente planas y exhiben un alto grado de aromaticidad resultando en una alta simetría. La más simple de las porfirinas es la porfina. La estructura de la porfina consiste básicamente de 4 unidades pirrol conectados a través de átomos de carbono γ con hibridación sp^2 , nombrados como *meso*-carbonos (Fig.1.4). Kuster en 1912 fue el primero en sugerir la estructura de las porfirinas como un tetrapirrol [31]. Esta teoría no fue aceptada, puesto que como una estructura tetrapirrol se pensaba que era demasiado grande para ser estable. En 1929 Fischer, quien originalmente rechazó la idea de la estructura tetrapirrol, completó la síntesis de hemo y así la estructura propuesta por Kuster fue aceptada como correcta.

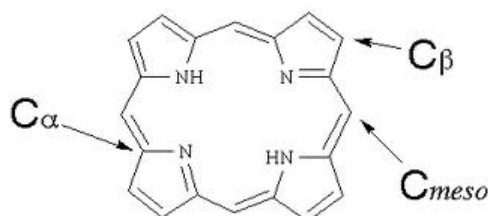


Figura 1.4: Estructura de la porfina

Las porfirinas son aromáticas. Esta aromaticidad juega un papel importante para definir sus únicas propiedades químicas y físicas. Como se puede ver en la Fig.1.4, el sistema cuenta con 22 electrones π conjugados, de los cuales 18 electrones están deslocalizados entre los 16 átomos del macrociclo. Las porfirinas obedecen la regla de aromaticidad de Huckel. Como resultado de su extendida conjugación las porfirinas son compuestos coloreados.

Como se muestra en la Fig.1.5, el espectro de absorción de las porfirinas muestra una banda intensa llamada banda de Soret (380-420 nm) con coeficientes de extinción de varios cientos de miles. Cuando se irradian con luz de esta longitud de onda, las porfirinas libres muestran una intensa fluorescencia de color rojo, propiedad que permite su detección y cuantificación en laboratorios. Existen también otro grupo de bandas de pequeña intensidad (típicamente 4) llamadas bandas Q que ocurren a longitudes de onda mayores (450-700 nm)

Las variaciones de los sustitutos periféricos en el anillo del porfina, causan a menudo cambios de menor importancia a la intensidad y a la longitud de onda de estas absorciones. La protonación de dos de los átomos internos del nitrógeno o de la inserción de un metal en la cavidad de la porfina también cambia el espectro de absorción visible. Estas absorciones pueden a menudo ser muy provechosas en la determinación de ciertas características de la porfina.

1.2.2. Reactividad

Las reacciones químicas de las porfirinas son similares a las de otros compuestos aromáticos. Las reacciones de sustitución prevalecen sobre las reacciones de adición en estos compuestos. Reacciones de sustitución electrofílica tales como nitración, sulfonación y acilación de porfirinas proceden a través de un intermediario catiónico. Subsecuentemente el protón es removido por una base con el fin de restaurar la aromaticidad (Fig.1.6)

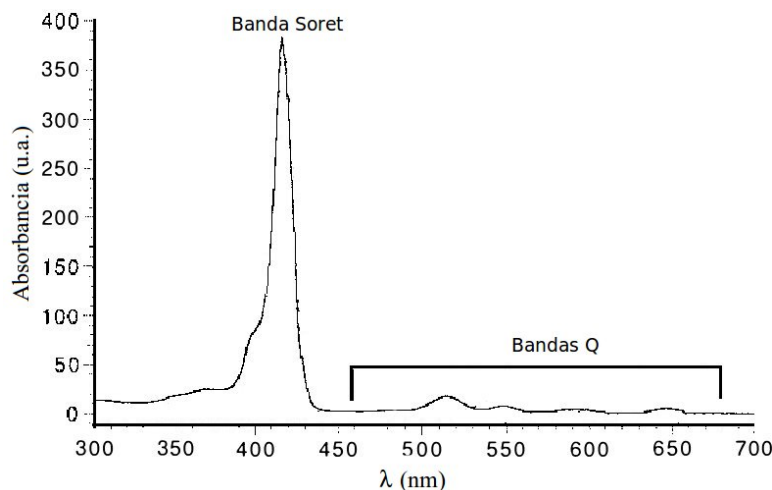


Figura 1.5: Típico espectro UV-vis de una porfirina

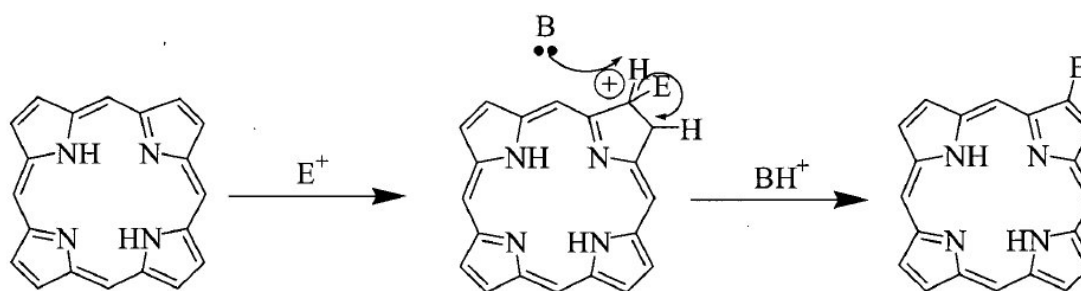


Figura 1.6: Sustitución electrofílica en las porfirinas

Las porfirinas surgen de agregar sustituyentes sobre la porfina. Como se puede ver en la Fig.1.4, existen dos posibles lugares donde se puede hacer dicha sustitución, en los carbonos β y los carbonos *meso*, ambas tienen diferentes reactividades y generalmente compiten durante una reacción. La reactividad puede dirigirse hacia cualquiera de las posiciones *meso* o β a través de la inclusión de un metal entre los nitrógenos interiores del anillo pirrólico.

El grado de electronegatividad en la periferia de la porfirina se pueden controlar mediante la incorporación de metales divalentes. Esta electronegatividad disminuye en el orden $Mg > Zn > Cu > Ni > Pd$ y los complejos que se forman tienden a ser más susceptibles (en el mismo orden) a la sustitución electrofílica en las posiciones *meso*. Los metales como el Sn (IV) por otro lado, tienden a llevar a la sustitución en las posiciones β . La Fig.1.7 muestra dos porfirinas sintéticas, tetrafenilporfirina y octaetilporfirina. En la primera la sustitución ocurrió en las posiciones *meso* y la segunda en las posiciones β .

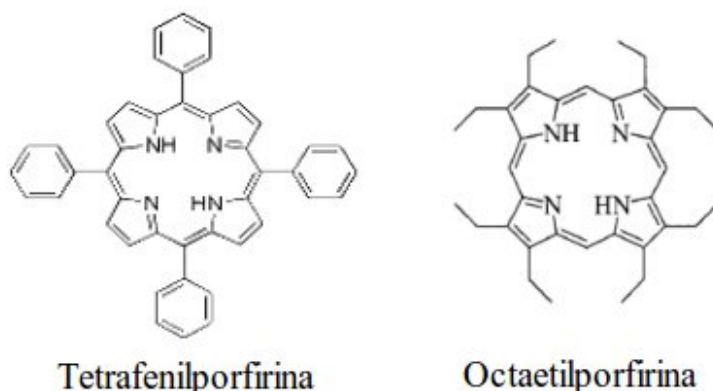


Figura 1.7: Estructura de tetrafenilporfirina y octaetilporfirina

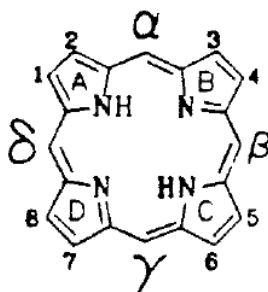


Figura 1.8: Numeración Fischer

1.2.3. Nomenclatura

La primer nomenclatura para las porfirinas fue propuesto por Fisher [32]. La Fig.1.8 muestra el esquema de numeración en la nomenclatura Fischer ilustrado para la porfina.

En este esquema los carbonos de los anillos pirrólicos se enumeran del 1-8, mientras los carbonos *meso* se enumeran como α , β , γ , δ . Esta nomenclatura esta basada en una gran cantidad de nombres triviales que no dan ninguna información estructural. Además esta nomenclatura falla en otras estructuras las cuales toma como isómeros sin realmente serlo, por ejemplo, dos diferentes sustituyentes uno en cada anillo pirrol produce cuatro tipo de isómeros (coproporfirina y uroporfirina). Debido a lo inadecuado de la nomenclatura de Fischer, IUPAC⁶ y la IUB⁷ han desarrollado una nueva forma de nombrar las porfirinas partiendo de una numeración 1-24 y usando reglas sistemáticas de la nomenclatura en química orgánica. La Fig.1.9 muestra el esquema de numeración sistemático usado para la nomenclatura de las porfirinas.

En este nuevo esquema, los carbonos 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 y 19 están en la posición α , los carbonos 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 y 18 en la posición β y los carbonos en 5, 10, 15 y 20 son referidos como posiciones *meso*. De acuerdo a esta nomenclatura los compuestos muestra-

⁶de sus siglas en inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry

⁷de sus siglas en inglés, International Union of Biochemistry

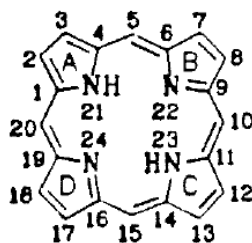


Figura 1.9: Esquema de numeración 1-24

dos en la Fig.1.7 toman los nombres de 5,10,15,20-tetrafenilporfirina y 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirina.

1.3. Importancia de los sistemas Porfirina- C_{60}

Los sistemas de porfirinas-fullerenos han sido extensamente estudiados en las últimas décadas gracias a su gran afinidad y a que forman un sistema donador-aceptor ideal para procesos de conversión de energía solar [33]. Varias diadas de porfirinas-fullerenos han sido reportadas [34–36] y se ha mostrado que varias de estas diadas exhiben una alta eficiencia cuántica cuando funcionan como celdas fotovoltaicas [37, 38].

Los fullerenos y en especial el C_{60} , gracias a su forma esférica posee una alta afinidad electrónica y requiere una pequeña energía de reorganización en los procesos de transferencia de electrones [39]. Consecuentemente en sistemas donador-aceptor el C_{60} tiende a acelerar la transferencia de electrones hacia adelante y a disminuir la velocidad de transferencia de electrones hacia atrás o de regreso, resultando en la formación de un estado de separación de cargas de larga duración [33, 40, 41]. Este es un factor clave para la utilización de fullerenos en sistemas de conversión de energía solar [39, 42]. De otro lado las porfirinas que son macrociclos ricos en electrones absorben luz en un amplio rango del espectro visible y exhiben un favorable potencial redox, por lo cual actúan como donadores en estos sistemas [43, 44].

La Fig.1.10 por ejemplo, muestra una celda solar orgánica fabricada por Hasobe y colaboradores [45] compuesta por porfirinas (donor), fullereno C_{60} (aceptor) clusterizados con nanopartículas de oro, todo esto sobre electrodos de SnO_2 . Los autores definieron la eficiencia de la fotocorriente a causa del fotón incidente (IPCE)⁸, con el objetivo de ver la influencia del fullereno dentro del sistema. Ellos encontraron que la eficiencia aumentaba radicalmente cuando la concentración de fullereno también lo hacía. La celda con la concentración de 0.31 mM de C_{60} en una mezcla de acetonitrilo/tolueno fue la que obtuvo el mejor rendimiento, IPCE= 28 % a una longitud de onda de 400 nm.

Aunque ya existen estudios sobre celdas solares usando los sistemas porfirinas-fullerenos, aún la naturaleza exacta de la interacción no covalente de ambas especies es parcialmente desconocida. Además gracias a la gran afinidad que existe entre ambos compuestos, son

⁸IPCE de sus siglas en inglés Incident Photon to Current Efficiency

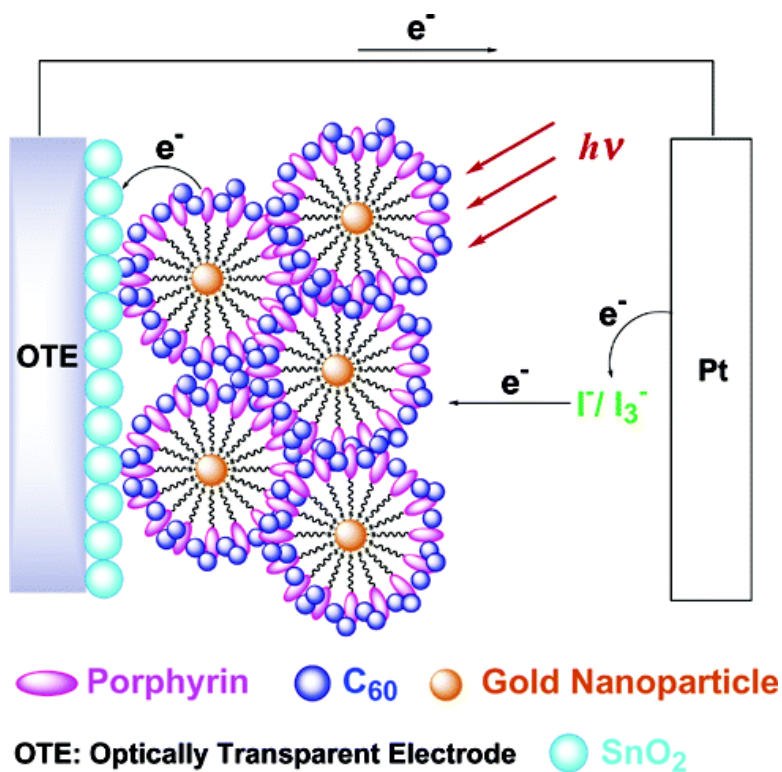


Figura 1.10: Ilustración de una celda orgánica con porfirinas y fullerenos. Tomado de Ref.[45]

muchas las posibilidades que se tienen para lograr complejos supramoleculares con ellos, muchas de las cuales no han sido exploradas hasta el momento y podrían brindar resultados iguales o mejores que el mostrado anteriormente.

Bibliografía

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162
- [2] W. Krätschmer, L. Lamb, F. Fostiropoulos and D. Fuman, *Nature*, **1990**, 347, 354.
- [3] A. Hirsch, *The chemistry of the fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994.
- [4] F. Diederich, L. Isaacs and D. Philip, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 243.
- [5] A. Hirsch, *Synthesis*, **1995**, 895.
- [6] E. Osawa, *Kagaku*, **1970**, 25, 654.
- [7] P. Thrower, Editor-in-Chief, "Novel carbon materials - What if?", editorial of *Carbon*, 1999, 37, 1677.
- [8] D.A. Bochvar and E.G. Gal'pern, *Proc. Acad. Sci.* **1973**, 209, 239.
- [9] E.A. Rohlffing, D.M. Cox, and A.J. Kaldor, *Chem. Phys.*, **1984**, 81, 3322.
- [10] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, Boston, 1996.
- [11] H.W. Kroto, *Nature*, **1987**, 329, 529.
- [12] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor and D.R.M. Walton, *Nature*, **1991**, 353, 147.
- [13] R.C. Haddon and L. Scott, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 137.
- [14] R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. A.*, **2001**, 105, 4164.
- [15] L.S. Wang, J. Conceicao, C. Jin and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 182, 5.
- [16] Q. Xie, E. Pérez-Cordero and L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3978.
- [17] P.J. Fagan, J.C. Calabrese and B. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 134.
- [18] (a) R.C. Haddon, L.E. Brus and K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 125, 459. (b) R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, 21, 243. (c) R.C. Haddon, *Science*, **1993**, 261, 1545. (d) R.E. Haufler, L.-S. Wang, L.P.F. Chibante, C.-M. Jin, J. Conceicao, Y. Chai, and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 179, 449. (e) K.M. Kadish and R.S. Ruoff, *Fullerenes: chemistry, physics and technology*, Eds., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
- [19] M.T. Beck and G. Mandi, *Fullerene Sci. Technol.*, **1997**, 5, 291.
- [20] F. Diederich and C. Thilgen, *Science*, **1996**, 271, 317.

- [21] (a) F. Diederich and M. Gómez-López, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 263; (b) E. Nakamura and H. Isobe, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 807; (c) D.M. Guldi, F. Zerbetto, V. Georgakilas and M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 38.
- [22] G.P.C.R. Miller, *Chimie*, **2006**, 9, 952.
- [23] N. Matsuzawa, D.A. Dixon and T. Fuknuaga, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7594.
- [24] (a) M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1097; (b) M. Prato and M. Maggini, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 519; (c) J.L. Segura and N. Martín, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 13.
- [25] E.M. Espíldora-García, *Síntesis y propiedades electrónicas de sistemas derivados de isoxazolino y pirazolino [60] fullereno. Estudio de la reactividad del [70] fullereno*, Universidad de Castilla-la Mancha, Toledo-España, 2003.
- [26] D. Gust, T.A. Moore and A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 198-205.
- [27] M.R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 435-461.
- [28] T. Hayashi and H. Ogoshi, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 355.
- [29] C. Lee, D.H. Lee and J-I Hong, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 8665.
- [30] T. Takemura, N. Ohta, S. Nakajima and I. Sakata, *Photochem. Photobiol.*, **1991**, 54, 683.
- [31] W.Z. Kuste, *Physiol. Chem.*, **1912**, 82, 463
- [32] H. Fischer and H. Orth, *Die Chemie des Pyrrols*, Volume 11.1, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1937.
- [33] D.M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 22-36.
- [34] H. Imahori, S. Ozawa, K. Ushida, M. Takahashi, T. Azuma, A. Ajavakom, T. Akiyama, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada and T. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72, 485.
- [35] H. Imahori, H. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida and Y. Sakata, *Chem. Commun.*, **1999**, 1165.
- [36] H. Imahori, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazakia and Y.J. Sakata, *Phys. Chem. B*, **2000**, 2099.
- [37] H. Imahori and Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2445.
- [38] T. Konishi, A. Ikeda and S. Shinkai, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 4881.
- [39] T. Umeyama and H. Imahori, *Energy Environ. Sci.*, **2008**, 1, 120-133.

-
- [40] F. D'Souza and K.M. Kadish, *Handbook of Carbon Nano Materials*; World Scientific, Singapore, Eds. Volumes 1 and 2, 2011.
- [41] S. Fukuzumi and H. Imahori, *Biomimetic Electron-Transfer Chemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins*. In *Electron Transfer in Chemistry*; Balzani, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, Ed., Volume 2, 2000, p. 927-975.
- [42] T. Hasobe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 44-57.
- [43] F. D'Souza and O. Ito, *Tetrapyrrole-Nanocarbon Hybrids: Self-Assembly and Photoinduced Electron Transfer*. In *Handbook of Porphyrin Science*, Eds. K. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, Volume 1, World Scientific Publishing, Singapore, 2010, p. 307-437.
- [44] F. D'Souza and O. Ito, *Multiporphyrins-Fullerenes and Multiporphyrins-SWCNTs Mimicking Photosynthetic Antenna-Reaction Center*. In *Multiporphyrin Arrays*, Pan Stanford Publishing: Singapore, 2012; Chapter 8, p. 389-438.
- [45] T. Hasobe, H. Imahori, P. Kamat and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 14962-14963.

Capítulo 2

Métodos Teóricos

En este capítulo se presenta una breve introducción sobre las propiedades, aproximaciones y métodos teóricos empleadas para la obtención de los resultados de esta tesis.

Gran parte de nuestro trabajo se basa en obtener la estructura electrónica de un sistema. La determinación exacta de dicha estructura y de sus propiedades requiere la resolución en el contexto no relativista de la *ecuación de onda de Schrödinger*. La formulación general de dicha ecuación incluye la dependencia del sistema con el tiempo. Sin embargo, en presencia de un potencial independiente del tiempo, las fuerzas que actúan sobre el sistema son también independientes del tiempo y solamente dependen de las coordenadas de las partículas cargadas que forman dicho sistema. El sistema puede existir en un estado estacionario de energía constante y densidad de probabilidad independiente del tiempo. Bajo estas condiciones la ecuación de Schrödinger se puede simplificar por separación de las variables coordenadas-tiempo dando lugar a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que se puede escribir en una dimensión como:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha), \quad (2.1)$$

donde q_i y q_α simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente, ψ es la función de onda y E es la energía del sistema. Por su parte \hat{H} es el operador Hamiltoniano, que para el caso de una molécula diatómica y en la representación independiente del tiempo, se puede escribir como [1]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

donde α y β denotan los núcleos, i y j denotan los electrones, m la masa de la partícula, $r_{i\alpha}$ es la distancia de separación entre el electrón i y el núcleo α , r_{ij} y $r_{\alpha\beta}$ son las distancias de separación entre los electrones y núcleos, respectivamente, Z_{α} y Z_{β} indican las cargas de los núcleos y e la carga de los electrones. Los dos primeros términos representan las energías cinéticas de núcleos y electrones respectivamente. El tercer término corresponde a la energía potencial debida a las repulsiones de los núcleos. El cuarto término es la energía potencial debida a la atracción entre electrones y núcleos y el último término es la energía de repulsión entre los electrones. Todas las propiedades de un sistema son calculables mediante la resolución de la Ec.2.1, encontrando las funciones propias (ψ) y los valores propios (E)

que satisfacen dicha ecuación. Sin embargo el Hamiltoniano expresado en la Ec.2.2 hace que la Ec.2.1 sea muy difícil de resolver incluso para el caso de sistemas muy pequeños, como la molécula H_2^+ . Por este motivo es necesario encontrar aproximaciones lo más precisas posibles que permitan resolver la ecuación de Schrödinger con un margen de error pequeño y conocido. Una de las más empleadas con este fin es la aproximación de Born-Oppenheimer, en la cual se tiene en cuenta que la masa de los electrones es mucho menor que la de los núcleos, y por lo tanto su velocidad será mucho mayor. Esto nos permite considerar los núcleos fijos y estudiar el comportamiento de los electrones. De esta forma, si consideramos los núcleos, se puede omitir los términos de energía cinética nuclear de la Ec.2.2 para obtener el Hamiltoniano puramente electrónico

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

Para obtener la energía total del sistema para una configuración nuclear es necesario sumar a E_{el} el término de repulsión electrostática de los núcleos:

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}. \quad (2.4)$$

A pesar de que se simplificó la Ec.2.2 permitiendo obtener otra ecuación que solo dependiera del movimiento electrónico (Ec.2.3), ésta aun sigue siendo imposible de resolver de manera analítica debido al término de repulsión interelectrónica (V_{ee}) incluido en el hamiltoniano, sin embargo si puede ser resuelta por métodos numéricos. Existen dos grandes conjuntos de métodos empleados principalmente en química computacional: los de primeros principios basados en el método Hartree-Fock (HF) y los basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

La DFT se ha convertido, a lo largo de los últimos años, en el método más utilizado para realizar cálculos a gran escala debido a que es conceptualmente más sencilla y requiere un menor coste computacional que los métodos post-HF. En la siguiente sección explicaremos a detalle en qué consiste esta teoría.

2.1. Teoría de Funcionales de la Densidad, DFT

Las primeras nociones de una teoría del funcional (un funcional $F[f]$ es una función que toma funciones como su argumento, es decir, una función cuyo dominio es un conjunto de funciones) de la densidad fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en los años 1920 [2]. Ellos calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como un funcional de la densidad electrónica, y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de la densidad electrónica). El modelo fue mejorado por Dirac, quien añadió un funcional de energía de intercambio en 1928. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, debido a la mala representación del funcional de energía cinética.

2.1.1. Formalismo

La base teórica para DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn mediante el enunciado de su primer teorema [3]. Para ver un poco los fundamentos de esta teoría, inicialmente hay que tener en cuenta que en un sistema de N -electrones dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer no relativista, el Hamiltoniano queda determinado completamente al definir el potencial externo $v(r_i)$. Es decir, que N y $v(r_i)$ determinan todas las propiedades del estado basal.

En lugar de utilizar N y $v(r_i)$ Hohenberg y Kohn demostraron que se podía usar la densidad electrónica. Esto se puede expresar mediante el siguiente teorema:

Teorema 2.1 *El potencial externo $V(r_i)$ es (salvo una constante) un funcional único de $\rho_0(r)$; ya que, a su vez $V(r_i)$ fija \hat{H} vemos que todas las partículas del estado fundamental es un único funcional de $\rho_0(r)$*

En otras palabras, La energía total de un sistema con N electrones interaccionantes en su estado fundamental es un funcional unívoco de la densidad electrónica del estado fundamental, por tanto $\rho_0(r)$ determina la energía total del estado fundamental. Podemos simplificar el problema de obtener una función de onda dependiente de $4N$ coordenadas obteniendo la densidad electrónica que depende sólo de las tres coordenadas espaciales.

$$E_0 = E_0[\rho_0], \quad (2.5)$$

donde el subíndice cero enfatiza que se trata del estado fundamental. Como la energía total es la suma de la energía cinética de repulsión electrón-electrón y de atracción núcleo-electrón y éstas son propiedades del sistema, entonces deben al igual que la energía ser funcionales de la densidad[1]. Lo anterior se expresa como,

$$E_0 = E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]. \quad (2.6)$$

Se puede demostrar fácilmente que [1]

$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

que al reemplazar en la Ec.2.6, se obtiene

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_0], \quad (2.8)$$

aquí, el funcional $F[\rho_0]$ definido como $F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]$ es independiente del potencial externo. A este funcional se le da el nombre de *funcional universal* y su forma explícita es aún desconocida. La solución a este problema se obtiene al unir el segundo teorema de Hohenberg y Kohn y una aproximación desarrollada por Kohn y Sham[4]. El segundo teorema de Hohenberg y Kohn se enuncia como:

Teorema 2.2 *La densidad electrónica exacta del estado fundamental minimiza el funcional de energía $E[\rho_{pr}]$*

En otras palabras, el segundo teorema provee el principio variacional de la energía y demuestra que para toda función de prueba ρ_{pr} (el subíndice pr indica prueba) tal que $\rho_{pr} \geq 0$ y $\int \rho_{pr}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = n$, se cumple la siguiente desigualdad

$$E_0 \leq E[\rho_{pr}]. \quad (2.9)$$

Por su parte, el método de Kohn-Sham (KS) nos muestra cómo obtener la densidad del estado basal y por ende la energía a partir de un funcional aproximado [4]. En este método se considera un sistema de referencia ficticio (denotado por el subíndice s), de n electrones no interactuantes donde cada uno experimenta la misma función de energía potencial. Kohn y Sham usando éste modelo reescribieron la Ec.2.8 así:

$$E_{elec} = E[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}}dr_1dr_2 + E_{XC}[\rho], \quad (2.10)$$

donde

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \\ E_{XC}(\rho) &= \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho], \end{aligned} \quad (2.11)$$

aquí, θ_i^{KS} representa la parte espacial de los espín-orbitales de Kohn-Sham, sin embargo, es bueno recalcar que estos orbitales no tienen otro significado físico que el permitir el cálculo de ρ (Ec.5.7). El término $E_{XC}(\rho)$ es el funcional de la energía de correlación e intercambio, el cual contiene la energía cinética de correlación ($\Delta T[\rho]$ es la diferencia entre $T[\rho]$ para la molécula real y el sistema de referencia de electrones no interactuantes), la energía de intercambio (asociada con el requerimiento de antisimetría), la energía de correlación coulombiana (asociado a las repulsiones interelectrónicas) y una corrección de autointeracción (SIC)¹[4]. De la misma forma que en HF los orbitales satisfacen la ecuación de Fock, en el método de Kohn-Sham los θ_i^{KS} (que según el teorema variacional de Hohenberg y Kohn minimizan la Ec.2.10) satisfacen la siguiente ecuación:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}}dr_2 + v_{XC}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (2.12)$$

en donde el *potencial de correlación e intercambio* se define como

$$v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.13)$$

La Ec.2.12 debe solucionarse mediante un método de campo autoconsistente, calculando v_{XC} en cada ciclo (Ec.2.13) con una aproximación apropiada para E_{XC} . Si se conociera el funcional de correlación-intercambio, DFT daría muy buenos resultados para sistemas moleculares con spín total $S = 0$ ya que para sistemas con $S \neq 0$ ésta teoría falla [5].

¹SIC de sus iniciales en inglés self interaction Correction

Para usos prácticos de esta teoría, se necesita una buena aproximación para E_{XC} . Existen dos metodologías para lograr este objetivo, la aproximación de densidad local (LDA)² [6] y la aproximación de gradiente generalizado (GGA)³ [6].

2.1.2. Aproximación de densidad local, LDA

La aproximación más simple para estimar la energía de correlación-intercambio consiste en aproximar la contribución para cada punto aislado del espacio como una función que sólo depende de la densidad en ese punto. Dicho en otras palabras, en esta aproximación se hace la suposición de que la densidad $\rho(r)$ casi no varía con la posición, por lo cual su derivada con respecto de la posición es aproximadamente cero. Matemáticamente se puede expresar así:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr, \quad (2.14)$$

donde ε_{XC} es la energía de intercambio y correlación por partícula en un sistema de densidad electrónica $\rho(r)$. Las contribuciones de la correlación y del intercambio pueden tratarse independientemente, siendo ε_{XC} la suma de las dos:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(r)] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(r)]. \quad (2.15)$$

El término correspondiente al intercambio se toma como modelo de un gas de electrones homogéneo. Dirac obtuvo en 1930[11] la expresión exacta para la energía de intercambio en función de la densidad para este tipo de sistemas

$$\varepsilon_X[\rho(r)] = -\frac{4}{3} \left\{ \frac{3}{\pi} \right\}^{1/3} \rho(r)^{1/3} = -C_X \rho(r)^{1/3}, \quad (2.16)$$

por su parte, para la energía de correlación por partícula existen varias posibilidades. Vosko, Wilk y Nusair[12] dedujeron una expresión analítica desarrollada a partir de la interpolación de un conjunto de valores de energías de correlación obtenidos por Ceperley y Alder[13] a partir de cálculos Monte Carlo:

$$\varepsilon(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \\ -\frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \end{array} \right\} \quad (2.17)$$

donde

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)} \right)^{1/3} \quad (2.18)$$

y $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b)^2$ y A, x_0, b y c son constantes resultantes del ajuste de datos numéricos de Ceperley y Alder.

²LDA, de sus siglas en inglés Local Density Approximation

³GGA, de sus siglas en inglés Generalized Gradient Approximation

A pesar de la simplicidad de esta aproximación se obtienen resultados bastante buenos a partir de los cálculos LDA de propiedades del estado fundamental de varios sistemas. Esta aproximación subestima la energía de intercambio en 10 %, pero sobreestima la energía de correlación en un 100 %. El método LDA no es adecuado para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas fiables.

2.1.3. Aproximación de gradiente generalizado, GGA

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, estas se conocen como aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) [6]. En contraste con LDA, en GGA se supone que el funcional de correlación e intercambio no es un efecto meramente local, es decir, que no depende exclusivamente del valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio. La aproximación de GGA introduce en su fórmula las variaciones de la densidad con la posición, es decir, el gradiente de densidad. Se trata en este sentido de una aproximación semilocal. Para algunas propiedades estas aproximaciones dan mejores resultados que LDA, como por ejemplo, en el cálculo de las energías del estado fundamental. La energía en el funcional GGA se expresa como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr, \quad (2.19)$$

donde f es una función de las densidades electrónicas y sus gradientes. Usualmente E_{XC}^{GGA} se separa en partes de intercambio y correlación, que se modelan separadamente y pueden hacerse combinaciones de cualquier funcional de intercambio con cualquier funcional de correlación,

$$E_{XC}^{GGA} = \varepsilon_X^{GGA} + \varepsilon_C^{GGA}. \quad (2.20)$$

La mayoría de los funcionales GGA para el intercambio y la correlación se construyen añadiendo un término de corrección al correspondiente funcional LDA, aunque algunos han sido construidos de cero. En la actualidad una gran cantidad de funcionales se pueden usar dentro de GGA, como explicaremos en la sección 2.1.5.

2.1.4. Escalera de Jacob

El funcional de correlación e intercambio es la llave para la correcta aplicación del DFT. Como ya se aventuraba anteriormente, si se conociera el funcional universal de correlación e intercambio obtendríamos la solución “exacta” en el límite del método de KS. Es por esto que el desarrollo de funcionales cada vez más exactos ha sido y es un campo de investigación de suma importancia dentro de la física computacional. Una de las estrategias más extendidas en el desarrollo de los funcionales es la llamada *escalera de Jacob* [7].

Esta estrategia consta de cinco peldaños de mejora de los funcionales de correlación e intercambio, hasta alcanzar el funcional universal (Fig.2.1). Al subir un peldaño se parte del anterior para incorporarle una mejora. Se ha utilizado dicha ordenación a la hora de escribir los funcionales disponibles en la actualidad. A continuación mostramos cada uno:

1. La aproximación de densidad local, es el escalón más bajo y el más básico. Solo usa la densidad $\rho(r)$ en sus cálculos, ya que en esta aproximación el gradiente de la densidad es cero.
2. El segundo peldaño de la escalera de Jacob es GGA. Los cálculos dentro de esta aproximación incluyen las densidades $\rho(r)$ y sus gradientes $\nabla\rho(r)$.
3. La tercera etapa en este escalafón es añadir la densidad de energía cinética. Esto equivale a que el funcional de correlación e intercambio dependa también de la Laplaciana de la densidad, en lo que se llaman funcionales meta-GGA ($\nabla^2\rho(r)$). En general éstos no presentan una gran mejora con respecto a los GGA, e incluso fallan al tratar con sistemas extendidos, con la salvedad del funcional meta-GGA de Perdew del año 1999 [8], que se ha demostrado que funciona sensiblemente bien tanto para sistemas extendidos como aislados [9].
4. En el cuarto escalón se adiciona otro ingrediente: La energía de intercambio exacto. Para este escalón, los funcionales con completamente no locales para los orbitales ocupados de KS. Los funcionales híbridos y meta-GGA-híbridos que usan parte de la energía de intercambio de HF en sus ecuaciones, se pueden considerar dentro de este grupo.
5. El funcional más elevado en este escalafón se consigue al combinar el intercambio exacto con exacta parcial correlación, de esta forma no solo se hace uso de los orbitales ocupados, también de los no ocupados o virtuales orbitales de KS. Un ejemplo es la aproximación de fase aleatoria (RPA, de sus siglas en inglés, Random Phase Approximation) usando KS orbitales[10].

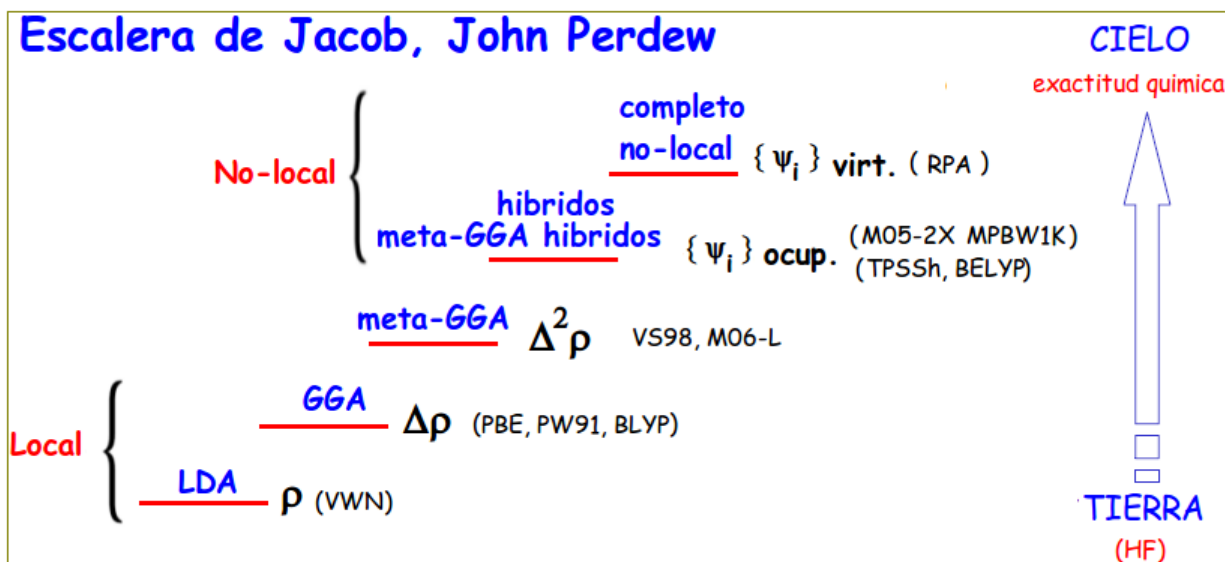


Figura 2.1: Escalera de Jacob de DFT

En esta tesis, nosotros usamos funcionales del primer, segundo y cuarto escalafón de la escalera de Jacob, además como se explicará en la sección 2.1.6 usamos funcionales que incluyen otro tipo de correcciones que bien podría decirse se aproximan al quinto escalón.

2.1.5. Funcionales usados en GGA

2.1.5.1. Funcionales de intercambio

B88, Becke,1988 (B)

Becke en 1988[14] propuso una corrección a la energía de intercambio de LDA llamada **B88** ó simplemente **B**, la cual es muy utilizada en la actualidad,

$$\begin{aligned}\varepsilon_X^{B88} &= \varepsilon_X^{LDA} + \Delta\varepsilon_X^{B88} \\ \Delta\varepsilon_X^{B88} &= -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x(\sinh^{-1}x)} \\ x &= \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}},\end{aligned}\tag{2.21}$$

el parámetro empírico β se ha ajustado empíricamente a un valor de 0.0042 u.a.. El funcional **B88** reduce el error de la energía de intercambio por casi dos órdenes de magnitud relativo a los resultados de LDA, por lo que representa una mejora substancial considerando que su forma es simple y solo contiene un parámetro ajustable.

Perdew y Wang de 1991 (PW_X91)

El funcional PW_X91 [15] fue construido como una corrección con gradientes de la densidad al funcional de intercambio-correlación local, intentando, de alguna forma, simular los efectos de no-localidad del funcional exacto. Su forma es la siguiente:

$$\begin{aligned}\varepsilon_X^{PW91} &= \varepsilon_X^{LDA} \left[\frac{1 + sa_1 \sinh^{-1}(sa_2) + (a_3 + a_4 e^{-100s^2})S^2}{1 + sa_1 \sinh^{-1}(sa_2)} + a_5 s^2 \right] \\ s &= \frac{\nabla\rho}{(24\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}}.\end{aligned}\tag{2.22}$$

Aquí, $a_1 = 0.19645$, $a_2 = 7.7956$, $a_3 = 0.2743$, $a_4 = -0.15080$, y $a_5 = 0.004$

Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE_X)

Este funcional llamado PBE por las siglas de sus autores [16], es uno de los más populares en la actualidad. Corrige muchos de los problemas asociados con el funcional PW_X91. Todos los parámetros en este funcional son fundamentalmente constantes (excepto por los parámetros de LDA)

$$\varepsilon_X^{PBE} = \int d^3r \rho \varepsilon_X^{LDA} F_x(s)\tag{2.23}$$

donde

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}.$$

La variable s esta expresada de la misma forma que en la Ec.2.22

2.1.5.2. Funcionales de correlación

Los funcionales de correlación tienen aún más complejas estructuras que los de intercambio. A continuación se muestra la descripción de los tres funcionales de correlación usados en esta tesis.

Perdew y Wang de 1991 (PW_C91)

Al igual que para el funcional de intercambio, el funcional PW_C91 [17] se construye como una corrección de energía a la correlación LDA:

$$\varepsilon_C^{PW91} = \varepsilon_C^{LDA} + \rho \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left(1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) + C_{c0}(C_c(\rho) - C_{c1})t^2 e^{-100s^2} \quad (2.24)$$

donde

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \left(e^{-2\alpha E_C^{LDA}/(\rho\beta^2)} - 1 \right)^{-1}$$

$$t = \frac{(\pi/3)^{1/6} |\nabla\rho|}{4 \rho^{7/6}},$$

$\alpha = 0.09$, $\beta = 0.0667263212$, $C_{c0} = 15.7559$, $C_{c1} = 0.0035521$ y

$$C_c(\rho) = C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3} \quad (2.25)$$

con $C_1 = 0.001667$, $C_2 = 0.002568$, $C_3 = 0.023266$, $C_4 = 7.389 \times 10^{-6}$, $C_5 = 8.723$, $C_6 = 0.472$, $C_7 = 0.07389$ y r_s viene dado por la Ec.2.18

Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE_C)

El funcional PBE_C [16] fue diseñado para complementarse con el funcional PBE_X visto anteriormente (ver 2.1.5.1), Su forma es la siguiente

$$\varepsilon_C^{PBE} = \int d^3r n(\varepsilon_C^{LDA} F_c) \quad (2.26)$$

con

$$F_c = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right]$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left(e^{-\varepsilon_C^{LDA}/(\gamma\phi^3 e^2/a_0)} - 1 \right)^{-1}.$$

El Funcional de Lee-Yang-Parr (LYP)

El funcional de correlación LYP llamado así en honor a sus creadores, Lee, Yang y Parr [18], tiene un diseño algo diferente, no está basado en el modelo del gas de electrones uniforme sino en la energía de correlación del átomo de helio

$$\varepsilon_C^{LYP} = -a \frac{1}{1 + dp^{-1/3}} \left[\rho + b\rho^{-2/3} \left(C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \frac{1}{9} \left(t_w + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right) e^{-c\rho^{-1/3}} \right] \quad (2.27)$$

$$t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right),$$

con $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$, $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$, y $d = 0.349$.

2.1.5.3. Funcionales híbridos

Dado que $E_X \gg E_C$, una expresión exacta para el funcional de intercambio es prerequisite para obtener buenos resultados con DFT. Debido a lo anterior se crearon otro tipo de funcionales denominados funcionales híbridos, en los cuales se incorpora parte de la energía de intercambio exacta de HF. Esta incorporación se justifica por la llamada conexión adiabática. La energía en un funcional híbrido (E_{XC}^{hib}) se puede describir en forma general como

$$E_{XC}^{hib} = c_i E_X^{HF} + c_j E_{XC}^{DFT}. \quad (2.28)$$

En esta expresión, las c_i y c_j son constantes numéricas para las que existen valores prefijados o que pueden ser modificados por el usuario. El funcional híbrido más famoso y a la vez uno de los más usados en DFT es el B3LYP, el cual usa el funcional de 3 parámetros de Becke [19] con el funcional de correlación de LYP[18]. La forma de este funcional es la siguiente:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_i) E_X^{ASDL} + a_0 E_X^{HF} + a_i E_X^{B88} + (1 - a_c) E_C^{VWN} + a_c E_C^{LYP} \quad (2.29)$$

donde $a_0 = 0.20$, $a_i = 0.72$ y $a_c = 0.81$ se eligieron de forma que se obtuviera un buen ajuste a las energías de atomización molecular experimental.

2.1.6. DFT en sistemas no covalentemente enlazados

Las interacciones no covalentes débiles tienen un papel constitutivo en los sistemas biológicos así como en las estructuras artificiales supramoleculares. A diferencia de las interacciones covalentes que ocurren a distancias inferiores a 2 Å, las interacciones no covalentes pueden existir a distancias mucho más grandes, a veces más de 10 Å[20]. Las interacciones no covalentes son por lo general un equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión. En complejos supramoleculares entre porfirinas y fullerenos por ejemplo, las interacciones atractivas se clasifican en cuatro componentes, electrostática, inducción (polarización), transferencia de carga y energías de dispersión. Los tres primeros son en su mayoría de carácter local, pero la interacción de dispersión tiene un fuerte carácter no local. Por su

parte existe la contribución de intercambio-repulsiva, que impide que los subsistemas se acerquen demasiado y tiene componentes tanto a largas como a cortas distancias.

La energía de dispersión no puede ser analizada en términos clásicos puesto que tiene su origen en la mecánica puramente cuántica, y proviene de la continua fluctuación de las distribuciones de carga de las moléculas a causa del movimiento de sus electrones. Estos movimientos acaecen correlacionados y el efecto resultante es una disminución en la energía, por lo que las fuerzas dispersivas son siempre atractivas y prácticamente aditivas. La expansión multipolar de la energía de dispersión ε_{disp} es usualmente escrita como

$$\varepsilon_{disp} = - \sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n}, \quad (2.30)$$

donde R son las distancias interatómicas y C_n los coeficientes que corresponden a la interacción atractiva que tiene lugar entre la serie de multipolos instantáneos: dipolo-dipolo (C_6), dipolo-cuadrupolo (C_8), cuadrupolo-cuadrupolo y dipolo-octapolo (C_{10}), etc.

De otro lado, la contribución repulsiva proviene, en parte, de la repulsión electrostática de los electrones de las moléculas y, en parte, de los núcleos que no están totalmente apantallados. Cuando las nubes electrónicas de dos moléculas se acercan la una a la otra lo suficiente para que solapen, el principio de exclusión de Pauli prohíbe a algunos electrones ocupar la misma región del espacio, reduciendo así la densidad electrónica en dicha región; por ello, los núcleos atómicos están parcialmente desapantallados los unos respecto de los otros, provocando una repulsión entre ellos.

La interacción de dispersión y la de intercambio-repulsión juegan un papel muy importante en la formación de un complejo supramolecular y ambas tienen componentes a largas distancias. Por esta razón muchos autores afirman que DFT falla en el estudio de complejos no enlazados covalentemente. Sin embargo esto no es del todo correcto, DFT da buenos resultados siempre y cuando se usen funcionales que describan bien el intercambio y la correlación tanto a cortas como a largas distancias. De acuerdo a lo anterior, lo más correcto sería decir que los funcionales en DFT fallan al momento de describir complejos no covalentemente enlazados. Como ya vimos anteriormente (sección 2.1.4), los funcionales del 1 al 3 en la escalera de Jacob no describen ni la energía de intercambio ni la de correlación (dispersión) a largas distancias, mientras que los funcionales híbridos y meta-GGA-híbridos ubicados en la cuarta posición introducen parte del intercambio de HF con lo cual las contribuciones a larga distancia de esta componente pueden ser tomadas en cuenta. Sin embargo, en estos funcionales, no se hace en ningún momento una distinción de rangos en los cuales el intercambio de DFT y el de HF actúen con lo cual se corre el riesgo de sumar dos veces una misma componente. Ambos problemas han sido ampliamente estudiados en los últimos años y dos de los principales métodos para solucionarlos se explican en la siguiente sección.

2.1.6.1. Métodos de DFT con corrección de dispersión, DFT-D

Este método recibe el nombre de *DFT-D* y fue inicialmente propuesto por Wu y Yang en el 2002 [21] y desarrollado por Grimme en el 2004 [22]. Este método consiste en adicionar un potencial empírico de la forma C_6R^{-6} a la usual energía DFT, de esta forma la energía total queda expresada como

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{disp}, \quad (2.31)$$

donde E_{disp} viene dado por la siguiente expresión,

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}). \quad (2.32)$$

Aquí, N_{at} es el número de átomos en el sistema, C_6^{ij} denota los coeficientes de dispersión para los pares de átomos ij , $s_6 = 1.22$ [22] es un factor de escala y R_{ij} las distancias interatómicas. La función $f_{dmp}(R_{ij})$ es una función de amortiguación, surge debido a que a distancias de R pequeñas hay muchos solapamientos de densidades electrónicas entre las moléculas y para este caso la dependencia de R^{-6} no es apropiada. La forma de esta función es:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha(R/R_0-1)}}, \quad (2.33)$$

donde R_0 es la suma de los radios de van der Waals y $\alpha = 23$ determina la suavidad de la función. La importancia de esta función se puede ver en la Fig.2.2.

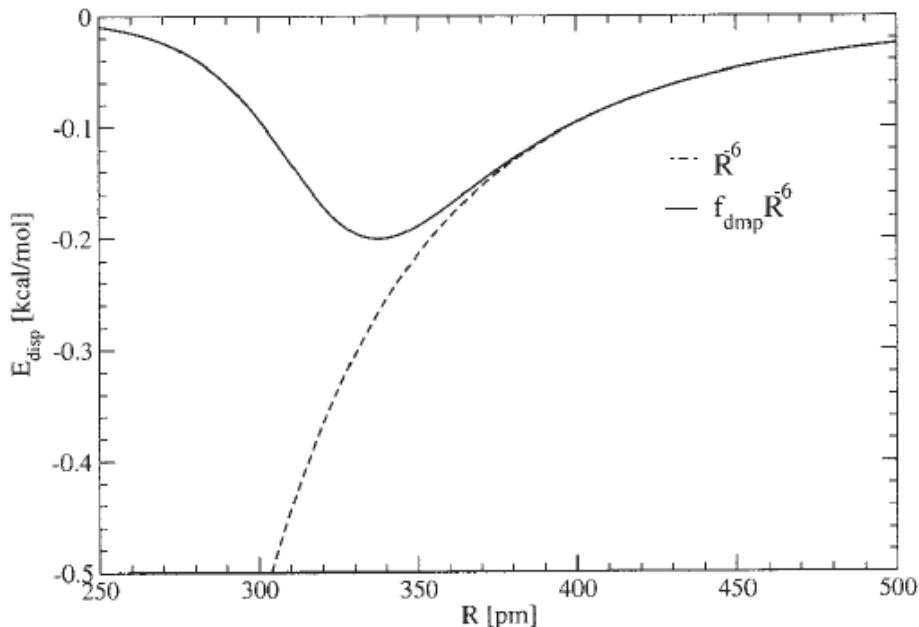


Figura 2.2: Contribución de dispersión al potencial de interacción para dos átomos de carbono ($S_6 = 1.0$) separados por una distancia R . La línea punteada muestra el potencial sin usar la función de amortiguación para efectos de comparación. Tomado de Ref.[22].

2.1.6.2. Esquema de DFT con corrección al intercambio a largas distancias, LC

Las interacciones de intercambio son mucho mayores que las de dispersión y por lo tanto juegan un papel muy relevante a la hora de estudiar la formación de un complejo supramolecular. Los buenos resultados obtenidos por los funcionales híbridos tal como el B3LYP son debido a que estos incorporan parte del intercambio exacto de HF en sus ecuaciones, sin embargo su rendimiento no es bueno en distancias grandes de R donde se necesita 100% intercambio de HF. Para solucionar este problema, se ha propuesto un esquema en donde el intercambio a largas distancias se trata 100% con HF y a cortas distancias se trata con el funcional de intercambio de DFT [23–25]. Este esquema se conoce con el nombre de *corrección al intercambio a largas distancias* (LC)⁴. La energía total en LC se expresa como:

$$E_{XC}^{LC} = E_X^{LD-HF} + E_X^{CD-DFT} + E_C^{DFT}. \quad (2.34)$$

Esto reduce el costo computacional de los cálculos con LC casi a la misma magnitud de los funcionales híbridos tradicionales. Aquí, las iniciales *LD* y *CD* significan largas y cortas distancias. En el esquema LC se usa una función de error estándar (*fee*)⁵ para dividir el operador $1/r_{12}$ en uno para largas y cortas distancias:

$$\frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\frac{1 - fee(\mu r_{12})}{r_{12}}}_{CD} + \underbrace{\frac{fee(\mu r_{12})}{r_{12}}}_{LD} \quad (2.35)$$

donde μ es el parámetro que determina el radio de estas partes. De acuerdo al esquema propuesto por [24], la corrección a largas distancias viene dado por el intercambio de HF:

$$E_X^{LD} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_i^{occ.} \sum_j^{occ.} \int \int \psi_{i\alpha}^*(r_1) \psi_{j\alpha}^*(r_2) \times \frac{fee(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_{j\alpha}(r_1) \psi_{i\alpha}(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (2.36)$$

y a cortas distancias con el intercambio de los funcionales GGA

$$E_X^{CD} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\alpha}^{GGA} \left\{ 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left[\sqrt{\pi} \left(\frac{1}{2a_{\sigma}} \right) + (2a_{\sigma} - 4a_{\sigma}^3) \exp\left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2}\right) - 3a_{\sigma} + 4a_{\sigma}^3 \right] \right\} d^3 R, \quad (2.37)$$

aquí $a_{\sigma} = \mu / (2k_{\sigma}^{GGA})$ y ρ_{σ} es la densidad de los electrones con spin σ . El momentum k_{α} es construido para hacer que la Ec.2.37 reproduzca el correspondiente funcional de intercambio GGA cuando $\mu \rightarrow 0$ tal que

$$k_{\sigma} = \left(\frac{9\pi}{K_{\sigma}^{GGA}} \right)^{1/2} \rho_{\sigma}^{1/3}, \quad (2.38)$$

⁴LC de sus iniciales en inglés long-range corrected

⁵erf, si se toma las iniciales de su nombre en inglés

donde K_{σ}^{GGA} es definido por la forma de los funcionales GGA de intercambio

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma}^{GGA} d^3 R \quad (2.39)$$

La aplicabilidad de este esquema y de la corrección por dispersión la veremos en la siguiente sección.

2.1.7. Funcionales especiales

B97-D

Es un eficiente funcional no híbrido desarrollado por Grimme [22]. Aquí se toma el funcional B97 de Becke [14] y se le aplica la corrección de dispersión empírica (Ec.2.31). Los coeficientes C_n fueron reparametrizados para ajustarse a datos termoquímicos y a un conjunto de complejos no covalentes. El factor de escala fue entonces recalculado ($s_6 = 1.25$) con el fin de restringir la dispersión de DFT solo a cortas distancias mientras el término empírico actuará a medias y largas distancias.

CAM-B3LYP

El esquema LC se puede aplicar a muchos funcionales GGA siguiendo la metodología ilustrada en la sección 2.1.6.1 tal es el caso de LC-BLYP el cual sera usado en esta tesis. Sin embargo, existen modificaciones al esquema LC como las que permitieron la creación del funcional CAM-B3LYP. Este funcional propuesto por Yanai y colaboradores [27] combina la calidad del funcional B3LYP con el esquema LC. Este funcional usa una partición diferente a la mostrada en la Ec.2.35

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot fee(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot fee(\mu r_{12})}{r_{12}}, \quad (2.40)$$

donde las relaciones $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$, $0 \leq \alpha \leq 1$, y $0 \leq \beta \leq 1$ deben ser satisfechas. Este método usa una atenuación para la función fee propuesta inicialmente por Yanai. En la Fig.2.3 se muestra una comparación entre ambas funciones. El parámetro α permite incorporar el intercambio de HF en todo el intervalo por un factor de α , mientras el parámetro β permite el uso del intercambio de DFT sobre todo el rango por un factor $1 - (\alpha + \beta)$.

M05-2X

El funcional M05-2X es un miembro de la familia de funcionales desarrollados por Thurlar y colaboradores [28]. Este es un funcional meta-GGA-híbrido altamente parametrizado para termoquímica e interacciones no covalentes. En este funcional incorpora doble cantidad de intercambio no-local (2X), esforzándose por capturar la correlación electrónica a distancias medias. Otra importante característica de este funcional es que usa 56% de

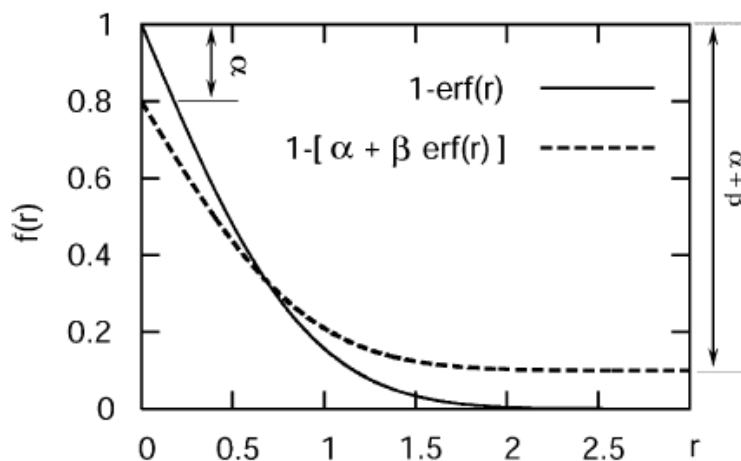


Figura 2.3: Gráfica para $f(r) = 1 - \text{erf}(\mu r)$ y $f(r) = 1 - [\alpha + \beta \text{erf}(\mu r)]$. Tomado de Ref.[27].

intercambio de HF contra 30% que usa el B3LYP. La forma general de este funcional es la siguiente:

$$E_{XC}^{hib} = E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}(E_X^{DFT} - E_X^{HF})\right) + E_C^{DFT}. \quad (2.41)$$

De acuerdo a esta ecuación, la energía de correlación es modelada como la suma de la correlación dinámica dada por E_C^{DFT} y la energía de correlación no dinámica [29] contenida en $(1 - \frac{X}{100})(E_X^{DFT} - E_X^{HF})$.

ω B97X-D

El funcional ω B97X-D es uno de los más completos y nuevos funcionales que existen hoy en día y que están implementados en programas de cálculos comerciales. Este funcional fue desarrollado por Chai y colaboradores en el 2008 [30]. Combina la corrección al intercambio a largas distancias mediante el uso del esquema LC con la corrección de dispersión mediante el esquema DFT-D. Ellos partieron inicialmente del funcional ω B97X [31], el cual diseñaron alrededor del funcional de Becke B97 [14]. La forma es la siguiente:

$$E_{XC}^{\omega B97X} = E_X^{LD-HF} + c_x E_X^{CD-HF} + E_X^{SR-B97} + E_C^{B97}, \quad (2.42)$$

donde E_X^{CD-HF} viene dado por la Ec.2.36 pero computada con el operador CD (ver Ec.2.35) y c_x es un número que debe ser determinado mediante parametrización. En este nuevo esquema el intercambio a largas distancias sigue siendo tratado por HF, pero a cortas distancias el intercambio es calculado mediante una combinación de intercambio de HF y DFT. Para obtener el funcional ω B97X-D, Chai y colaboradores adicionaron mediante el esquema propuesto por Grimme (DFT-D) una corrección empírica de dispersión al valor de energía total. Ellos a diferencia de Grimme, usaron otra función de amortiguación

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + a(R_{ij}/R_r)^{-12}}. \quad (2.43)$$

2.2. Energía de interacción en complejos supramoleculares

2.2.1. Energía de estabilización e interacción

La *energía de estabilización* (ΔE_{est}) de dos moléculas A y B cuando forman un complejo AB es obtenida usando la aproximación de supermolécula como:

$$\Delta E_{est} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_A^\alpha(A) - E_B^\beta(B), \quad (2.44)$$

aquí el subíndice indica la geometría sobre la cual se toma el valor de energía, el superíndice indica las bases y el paréntesis el fragmento. Así, por ejemplo la cantidad $E_y^z(x)$ expresa la energía del monómero x dentro de la geometría y calculada usando las bases z . La anterior ecuación aplica para cualquier R dentro de la curva de energía potencial (Fig.2.4). Sin embargo existe un R privilegiado en el cual la superficie de energía potencial es un mínimo, en este caso es más correcto nombrar a ΔE_{est} como *energía de formación* del complejo ΔE_{for} . La ecuación para su cálculo es la misma que la Ec.2.44, solo que las geometrías son las obtenidas a la distancia de equilibrio, R_{eq} , es decir:

$$\Delta E_{for} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB)_{R_{eq}} - E_A^\alpha(A) - E_B^\beta(B) \quad (2.45)$$

Las ecuaciones 2.44 y 2.45 solo son aplicables en sistemas donde los monómeros A y B no deformen sus geometrías al formar el complejo. Sin embargo esto pocas veces ocurre, por lo tanto la Ec.2.44 (y también Ec.2.45) debe ser modificada con el objetivo de tomar en cuenta la *energía de deformación*, E_{def} (o energía de relajación). De esta forma, la Ec.2.44 se transforma en:

$$\Delta E_{est}^{def} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_A^\alpha(A) - E_B^\beta(B) + \Delta E_{def} \quad (2.46)$$

y la Ec.2.45 en

$$\Delta E_{for}^{def} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB)_{R_{eq}} - E_A^\alpha(A) - E_B^\beta(B) + \Delta E_{def}, \quad (2.47)$$

donde ΔE_{def} es la suma del cambio en la energía de deformación para ambos monómeros. El subíndice *def* se usa para hacer especificar que se esta teniendo en cuenta la energía de deformación. La energía de deformación se define como la diferencia entre la energía de los monómeros con su geometría dentro del complejo ($E_{AB}^\alpha(A)$ y $E_{AB}^\beta(B)$) y la energía de los monómeros aislados ($E_A^\alpha(A)$ y $E_B^\beta(B)$) [32]. Por lo tanto ΔE_{def} se define como la suma de ambas cantidades, es decir:

$$\begin{aligned} E_{def}(A) &= E_{AB}^\alpha(A) - E_A^\alpha(A) \\ E_{def}(B) &= E_{AB}^\beta(B) - E_B^\beta(B) \\ \Delta E_{def} &= E_{def}(A) + E_{def}(B) \\ \Delta E_{def} &= [E_{AB}^\alpha(A) - E_A^\alpha(A)] + [E_{AB}^\beta(B) - E_B^\beta(B)]. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Nótese que las bases usadas en cada monómero deben ser las mismas de lo contrario no se podría hacer comparación entre ellas. Esta energía de deformación depende de los

parámetros geométricos del complejo y los monómeros aislados en sus estructuras de mínima energía.

Otra medida usada es la *energía de interacción* (ΔE_{int}), la cual está relacionada con la energía de estabilización mediante la siguiente fórmula:

$$\Delta E_{est}^{def} = \Delta E_{int} + \Delta E_{def}. \quad (2.49)$$

Algo muy importante que debe tenerse en cuenta en esta ecuación, es el significado físico y a la vez la diferencia que existe entre la energía de estabilización y la energía de interacción. La energía de estabilización de la Ec.2.46 da mayor información del sistema ya que incluye la energía repulsiva de deformación que sufren los monómeros desde su estructura de mínima energía cuando están aislados a la estructura que adoptan dentro del complejo. La energía de estabilización depende del estado inicial y final del sistema, siendo el estado inicial la suma de los dos monómeros A y B a separación infinita y el estado final la geometría del complejo optimizado. Por su parte, con la energía de interacción se obtiene la energía del sistema sin tener en cuenta la deformación de los monómeros dentro del complejo optimizado. La expresión para la energía de interacción se obtiene despejando su valor de la Ec.2.49 y luego reemplazamos los valores de la Ec.2.44 y Ec.2.48 en ésta, es decir:

$$\begin{aligned} \Delta E_{int} &= \Delta E_{est} - \Delta E_{def} & (2.50) \\ &= E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_A^\alpha(A) - E_B^\beta(B) - [E_{AB}^\alpha(A) - E_A^\alpha(A) + E_{AB}^\beta(B) - E_B^\beta(B)] \\ &= E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_A^\alpha(A) - E_B^\beta(B) - E_{AB}^\alpha(A) + E_A^\alpha(A) - E_{AB}^\beta(B) + E_B^\beta(B) \\ &= E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^\alpha(A) - E_{AB}^\beta(B), \end{aligned}$$

aquí $E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB)$ es la energía electrónica del complejo y $E_{AB}^\alpha(A)$ y $E_{AB}^\beta(B)$ son las energías de los monómeros calculadas con sus propias bases y con sus geometrías dentro del complejo, es decir a la misma posición R de separación de los núcleos que el sistema total [33]. Las tres cantidades son una propiedad del sistema y son obtenidas directamente por resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

La Ec.2.50 aplica para cualquier R dentro de la curva de energía potencial (Fig.2.4). Para el R de equilibrio el valor de ΔE_{int} le llamaremos como *energía de enlace* (ΔE_{enl})⁶. La ecuación para calcular esta energía es la misma que la Ec.2.50, solo que las geometrías de todas las especies son las obtenidas a la distancia de equilibrio, R_{eq} , es decir:

$$\Delta E_{enl} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB)_{R_{eq}} - E_{AB}^\alpha(A)_{R_{eq}} - E_{AB}^\beta(B)_{R_{eq}}. \quad (2.51)$$

En adelante cuando se hable de energía de enlace o de formación el subíndice R_{eq} será omitido.

2.2.2. Error de superposición de base, BSSE

El cálculo de la energía de interacción mediante todas las ecuaciones mostradas en la sección anterior posee un serio defecto, lo cual se debe a la inconsistencia del conjunto de base que provoca una mejora artificial de la energía de estabilización [34]. intermolecular.

⁶ ΔE_{bind} binding energy en inglés

Por ejemplo, en un dímero al calcular la energía del complejo AB se usara una base $\alpha \cup \beta$ mientras para los monómeros se usaran sus propias bases, es decir la base usada para el complejo AB es mucho mayor que la utilizada para calcular la energía de los monómeros A y B. Esto causa una artificial profundización de la curva de energía potencial del dímero. A este error se le denomina *error de superposición de base* (BSSE)⁷ y lógicamente será menor cuanto más completas sean las bases empleadas.

El método más habitual para corregir este error es el *método de contrapeso*[35] (CP)⁸. Este método consiste en mejorar el cálculo de los fragmentos a través del uso de todas las funciones bases incluyendo las funciones de otros monómeros.

Para derivar las ecuaciones de energía de estabilización con corrección por el método CP al BSSE, se reemplazan en la Ec.2.49 los valores para la energía de deformación (Ec.2.48) y la energía de interacción (Ec.2.50), obteniéndose la siguiente expresión:

$$\Delta E_{est} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha}(A) - E_{AB}^{\beta}(B) + [E_{AB}^{\alpha}(A) - E_A^{\alpha}(A) + E_{AB}^{\beta}(B) - E_B^{\beta}(B)]. \quad (2.52)$$

Esta ecuación esta dividida en dos partes, el primer término es la contribución electrónica proveniente de la energía de interacción y el segundo término es la contribución proveniente de la energía de deformación. De acuerdo a la aproximación propuesta por Boys–Bernardi[35], solamente el primer término de esta ecuación debe ser corregido, ya que el segundo término usa las mismas bases para calcular la energía de deformación. Así, la Ec.2.52 se convierte en:

$$\begin{aligned} \Delta E_{est}^{CP} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B) \\ + E_{AB}^{\alpha}(A) - E_A^{\alpha}(A) + E_{AB}^{\beta}(B) - E_B^{\beta}(B), \end{aligned} \quad (2.53)$$

que después de reorganizar se obtiene

$$\begin{aligned} \Delta E_{est}^{CP} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_A^{\alpha}(A) - E_B^{\beta}(B) \\ + [E_{AB}^{\alpha}(A) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) + E_{AB}^{\beta}(B) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B)]. \end{aligned} \quad (2.54)$$

El primer término de esta ecuación es la energía de estabilización predicha por la aproximación de supermolécula sin tener en cuenta la deformación, mientras el segundo término es la corrección al BSSE propuesta por Boys–Bernardi[35]. Dicha corrección se puede expresar como:

$$\delta_{AB}^{BSSE} = E_{AB}^{\alpha}(A) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(A) + E_{AB}^{\beta}(B) - E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(B). \quad (2.55)$$

Por lo tanto la energía de estabilización con la corrección mediante el método CP al BSSE se puede escribir finalmente como:

$$\Delta E_{est}^{CP} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_A^{\alpha}(A) - E_B^{\beta}(B) + \delta_{AB}^{BSSE} \quad (2.56)$$

Nótese que para obtener la corrección el BSSE por el método CP se partió de la energía de estabilización con la energía de deformación, por lo tanto en la Ec.2.56 dicho componente

⁷BSSE de sus siglas en inglés Basis Set Superposition Error

⁸Counterpoise en inglés

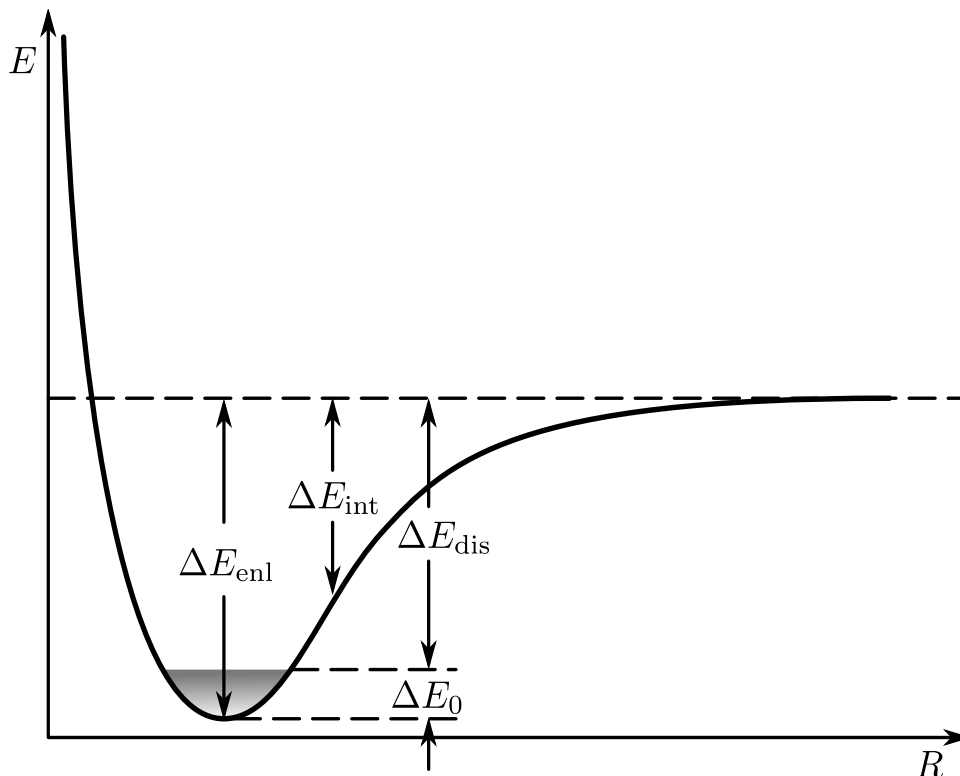


Figura 2.4: Energía de interacción (E_{int}), energía de enlace (E_{enl}) y energía de disociación (E_{dis}). ΔE_0 es la energía de vibración de punto cero [33].

se esta tomando en cuenta, además obviamente de la corrección al BSSE. Si se quisiera despreciar los efectos de deformación pero tomar en cuenta la corrección al BSSE, se debe entonces calcular la expresión para la energía de interacción. Se parte de que $\Delta E_{int} = \Delta E_{est} - \Delta E_{def}$ y se reemplaza usando la Ec.2.48 y Ec.2.56 los correspondientes valores de energía de deformación y estabilización (con CP) en dicha ecuación, obteniéndose:

$$\Delta E_{int}^{CP} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_A^\alpha(A) - E_B^\beta(B) + \delta_{AB}^{BSSE} - [E_{AB}^\alpha(A) - E_A^\alpha(A) + E_{AB}^\beta(B) - E_B^\beta(B)], \quad (2.57)$$

la cual luego de cancelar términos queda como:

$$\Delta E_{int}^{CP} = E_{AB}^{\alpha\cup\beta}(AB) - E_{AB}^\alpha(A) - E_{AB}^\beta(B) + \delta_{AB}^{BSSE}. \quad (2.58)$$

Al igual que para el caso sin corrección al BSSE, las expresiones para la energía de formación y de enlace con CP son iguales a las mostradas en la Ec.2.56 y Ec.2.58 respectivamente. Lo único que varía son las geometrías optimizadas del complejo y de los monómeros A y B (solo para el caso de la energía de enlace), las cuales deben ser las obtenidas en la posición de equilibrio.

2.2.3. Energía de disociación

Normalmente en muchos trabajos reportados en la literatura se intenta que los resultados obtenidos de las energías de interacción y estabilización calculadas mediante las ecuaciones mostradas en la anterior sección concuerden exactamente con los valores reportados experimentales, sin embargo esto es imposible de lograr. A nivel experimental las moléculas presentan modos vibracionales que de ninguna forma fueron tenidos en cuenta en las ecuaciones anteriores. Una cantidad que está más relacionada con datos cuantificables experimentalmente es la energía de disociación E_{dis} , la cual se define como:

$$E_{dis} = E_{for} - \left[\Delta E_{0,tot} - \sum_{j=A,B} \Delta E_{0,j} \right] \quad (2.59)$$

donde E_{for} fue definida en la Ec.2.45, $\Delta E_{0,tot}$ es conocido como la energía de vibración de punto cero del sistema total a la geometría de equilibrio R_{eq} y $\Delta E_{0,j}$ para $j = A, B$ en un sistema con dos monómeros como el que hemos venido representando, representa la energía cero de vibración de los subsistemas también en sus geometrías de equilibrio. En la aproximación armónica $\Delta E_{0,tot} = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_{i,tot}$, $\Delta E_{0,A} = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_{i,A}$, $\Delta E_{0,B} = \frac{1}{2} \sum_i h\nu_{i,B}$ en sus geometrías de equilibrio. En la Fig.2.4 se muestra esquemáticamente las energías nombradas en las dos últimas secciones.

2.3. Termodinámica

La termodinámica es la rama de la física que describe y relaciona las propiedades físicas de la materia de los sistemas macroscópicos, así como sus intercambios de energía. Un concepto esencial de la termodinámica es el de sistema macroscópico, que se define como un conjunto de materia que se puede aislar espacialmente y que coexiste con un entorno infinito e imperturbable. Cuando un sistema macroscópico pasa de un estado de equilibrio a otro, se dice que tiene lugar un proceso termodinámico. Dentro de la termodinámica nosotros en esta tesis trabajamos principalmente en dos de sus ramas, la termoquímica y la termodinámica estadística.

2.3.1. Termoquímica

La Termoquímica se encarga de estudiar las características de una reacción química, con respecto al requerimiento o liberación energética implicada en la realización de los cambios estructurales correspondientes. Si la energía química de los reaccionantes es mayor que la de los productos se produce una liberación de calor durante el desarrollo de la reacción, en caso contrario se necesita una adición de calor. Esto hace que las reacciones se clasifiquen en exotérmicas o endotérmicas según que liberen o requieran calor. La forma más común de expresar la variación de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico es a través de la función de estado extensiva llamada *entalpía* y que se simboliza como H .

El segundo principio de la termodinámica, que afirma que todo estado de equilibrio es un estado de entropía máxima, se convierte en el principio de mínima energía en la

representación energética del sistema. Ese principio se traslada a la representación entálpica invariable: el sistema alcanzará el estado de equilibrio cuando, para una presión dada, los parámetros termodinámicos varíen de tal forma que la entalpía del sistema sea la mínima posible [36]. De esta forma, se puede concluir que a menor entalpía de reacción mayor es la estabilidad termodinámica de una reacción. La entalpía de reacción en su forma más general se puede calcular como,

$$\Delta H_r = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}}, \quad (2.60)$$

donde $\sum H_{\text{productos}}$ y $\sum H_{\text{reactivos}}$ es la suma de las entalpías de los reactivos y de los productos en la reacción. Aplicando esta ecuación con los datos obtenidos por el programa Gaussian 09, la entalpía de reacción se calcula como [37, 38]:

$$\Delta H_r^{298K} = \sum (\varepsilon_0 + H_{\text{corr}})_{\text{productos}} - \sum (\varepsilon_0 + H_{\text{corr}})_{\text{reactivos}}, \quad (2.61)$$

donde

$$\begin{aligned} H_{\text{corr}} &= E_{\text{tot}} + k_B T \\ E_{\text{tot}} &= E_t + E_r + E_v + E_e, \end{aligned} \quad (2.62)$$

aquí k_B es la constante de Boltzmann y E_t, E_r, E_v y E_e son las contribuciones de la energía translacional, rotacional, vibracional y electrónica, respectivamente. Estas cantidades a su vez son calculados a partir de la función de partición para cada movimiento [38].

La entalpía sin embargo no nos dice si un proceso es espontáneo o no. Para esto existe la *función de Gibbs* (o energía libre), la cual nos dice de acuerdo a su signo si una reacción es espontáneo. El cambio de energía libre de Gibbs para una reacción puede dar tres posibles resultados que son, $\Delta G > 0$ la cual indica que la reacción no es espontánea, $\Delta G < 0$ que implica una reacción espontánea y $\Delta G = 0$ que ocurre cuando la reacción alcanza el equilibrio. La forma de cálculo usando los resultados del programa Gaussian 09 es similar a la Ec.2.61, solo que en vez de usar H_{corr} se usa G_{corr} .

2.3.2. Termodinámica estadística

La termodinámica estadística proporciona el nexo de unión entre la descripción mecánica (cuántica o clásica) y termodinámica de un sistema macroscópico. Su objetivo es deducir las propiedades macroscópicas de un sistema a partir de las propiedades microscópicas. En el formalismo termodinámico es posible trabajar en diferentes representaciones las cuales definen a una colectividad estadística, ensamble estadístico, o simplemente ensamble. Un ensamble es un conjunto hipotético de sistemas termodinámicos de características similares que nos permiten realizar un análisis estadístico de dicho conjunto. Hay varios tipos de ensambles usados en física estadística. La elección de uno u otro dependerá del enfoque del problema. Nosotros particularmente en esta tesis usamos el *ensamble canónico* el cual define un sistema que intercambia energía térmica con los alrededores, pero no materia. Su temperatura varía, pero su número de partículas es constante [39].

Recordemos que para un sistema simple a temperatura constante con volumen y número de partículas constantes la representación termodinámica natural es la de Helmholtz (F),

en la cual la relación fundamental es $F = F(T, V, N)$. Para este ensamble la función de Helmholtz se relaciona con la función de partición ($Q(T)$) mediante la siguiente fórmula

$$F = F(T, V, N) = -k_B T \ln[Q(T)], \quad (2.63)$$

donde la función de partición para este ensamble se define como

$$Q(T) = \sum_s e^{\beta E_s} \quad (2.64)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T},$$

aquí la suma se ha realizado sobre todos los microestados s y E_s representa la energía del microestado s . Si hablamos de niveles de energía moleculares E_s debe tener componentes de energía de vibración, rotación, traslación y electrónica, sin embargo debido a que la energía electrónica es mucho mayor que las otras tres componentes, en principio es una buena aproximación tomar E_s como correspondiente solamente a la energía electrónica.

Teniendo la expresión para calcular F podemos (aprovechando que es una función de estado) calcular el cambio de energía libre de Helmholtz para alguna reacción de la siguiente forma:

$$\Delta F = F_{inicial} - F_{final}, \quad (2.65)$$

al igual que con la función de Gibbs, un valor negativo de F implica un proceso espontáneo, uno positivo un proceso no espontáneo y 0 un sistema que alcanzó el equilibrio.

Bibliografía

- [1] I.N. Levine, *Química Cuántica*. Pearson Educación, España-Madrid, 2001.
- [2] E.H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.*, **1981**, 53, 603.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
- [5] I.G. Kaplan. *Int. J. Quantum. Chem.*, 2007, 107, 2595-2603.
- [6] R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford, University Press, New York, 1989.
- [7] J.P. Perdew and K. Schmidt, *Density Functional Theory and Its Application to Materials*, American Institute of Physics, Melville, New York, 2001.
- [8] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 2544.
- [9] S. Kurth, J.P. Perdew and P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.*, **1999**, 75, 889.
- [10] D. Bohm and D. Pines, *Phys. Rev.*, **1953**, 92, 609.
- [11] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **1930**, 26, 376
- [12] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair Can, *J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [13] D.M. Ceperley and B. Alder, *J. Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, 566.
- [14] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.*, **1988**, 38, 3098.
- [15] (a) J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244; (b) J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, M.R. Jackson, M.A. Pederson, D.J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 6671.
- [16] (a) J.P. Perdew and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865; (b) J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 1396.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 16533.
- [18] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [19] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, 9173-9177; (b) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648-5652.
- [20] J. Cerny and P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9 (39), 5291-5303.
- [21] Q. Wu and W. Yang, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 515.
- [22] (a) S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **2004**, 25, 1463. (b) S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **2006**, 27, 1787.

- [23] A. Savin, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, ed. J. M. Seminario, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [24] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 3540.
- [25] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 8425.
- [26] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 8554.
- [27] T. Yanai, D. Tew and N. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 397, 51-57.
- [28] Y. Zhao, N.E. Schultz and D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2, 364.
- [29] N.C. Handy and A. Cohen, *J. Mol. Phys.*, **2001**, 99, 403.
- [30] J-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 6615.
- [31] J-D. Chai and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 084106.
- [32] M.P. Waller, H. Kruse, C. Mück-Lichtenfeld and S. Grimme, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 3119-3128.
- [33] L. Piela, *Ideas of quantum chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [34] I.G. Kaplan *Intermolecular Interactions: physical picture, computational methods and model potentials*, Jhon Wiley & Sons, Ltd, The Atrium. Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2006.
- [35] S.F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **1970**, 19, 553.
- [36] H. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley, New York, 1985.
- [37] http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo/thermo.pdf
- [38] A. McQuarrie and J.D. Simon, *Molecular Thermodynamics*, University Science Books, California, 1999.
- [39] J.H. Knox, *Molecular Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 1978.

Capítulo 3

Métodos Experimentales

A continuación se hace un breve resumen sobre las principales técnicas experimentales usados durante este trabajo de tesis.

3.1. Películas delgadas

El gran avance científico y tecnológico ha permitido la fabricación y desarrollo de materiales con propiedades físico-químicas adecuadas y/o mejoradas para las diferentes aplicaciones de interés en la industria. Actualmente se intenta obtener mejoras en los materiales, creando nuevos compuestos, sintetizándolos bajo diferentes condiciones, modificando sus propiedades utilizando diferentes tratamientos térmicos, ópticos, químicos, etc. Hoy en día es posible obtener materiales en forma de películas delgadas con propiedades bien definidas para aplicaciones específicas.

Las películas delgadas se utilizaron inicialmente con fines decorativos. En el siglo XVII, los artistas aprendieron a pintar un patrón en un objeto cerámico con una disolución de una sal de plata, calentar después el objeto para causar la descomposición de la sal y dejar una película delgada de plata. La investigación en películas delgadas se considera hoy una ciencia o rama de la ciencia por muchos de los adelantos en cuanto a desarrollo de instrumentación. La actividad de las películas delgadas deja de ser de aplicación decorativa para convertirse en una ciencia. Esto debido al desarrollo que ha habido en la tecnología del vacío. Además de que se han desarrollado nuevas técnicas de caracterización que pueden dar información in-situ de las propiedades físicas y químicas de ellas, desde las etapas iniciales del crecimiento de la película [1].

El término película delgada no tiene una definición precisa; en general se refiere a películas cuyo espesor va desde varias micras hasta algunos nanómetros [2], y normalmente no se aplica a recubrimientos como pinturas o barnices, que suelen ser mucho más gruesos. Para que una película delgada sea útil, debe poseer todas o casi todas las propiedades siguientes: (a) debe ser químicamente estable en el entorno en el que se usará; (b) debe adherirse bien a la superficie que cubre (el sustrato); (c) debe tener un espesor uniforme; (d) debe ser químicamente puro o tener una composición controlada; y (e) debe tener una baja densidad de imperfecciones. Además de estas características generales, podrían requerirse propiedades especiales para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, la película podría tener que ser aislante o semiconductor, o poseer propiedades ópticas o magnéticas especiales.

Las propiedades básicas de las películas, tales como su composición, su fase cristalina, morfología, orientación, espesor y micro estructura, son controladas por las condiciones de depósito y del método empleado, por ejemplo: la temperatura de crecimiento, la tasa de crecimiento, el sustrato, tiempo de depósito, la química, etc. Todo esto da como resultado, propiedades únicas de un material producto de un proceso de crecimiento, algunos ejemplos de propiedades esperadas como: tamaño de grano, efectos cuánticos, espesor, orientación cristalina, cambios en la resistividad, efectos de tensión, etc.

En general las técnicas de deposición inducen la modificación superficial además del recubrimiento. En el proceso de modificación superficial se cambian las propiedades de la superficie del material usado como sustrato, un ejemplo de esto lo encontramos en el endurecimiento superficial del acero introduciendo carbón o nitrógeno o bien cuando se dopa un semiconductor para cambiar sus propiedades eléctricas. En el proceso de recubrimiento, el sustrato y el material depositado pueden ser muy distintos.

Existen películas delgadas que se forman de elementos naturales, mas sin embargo en los últimos años se ha trabajado en el desarrollo de películas delgadas de materiales compuestos de uno o dos elementos. Compuestos de películas delgadas son depositados en sustratos por diferentes técnicas de fabricación, depósito físico en fase de vapor (PVD) ¹, depósito químico en fase de vapor (CVD) ², ablación láser, deposición catódica entre otras. Entre estos métodos, nosotros a continuación explicaremos el PVD, ya que es el método de depósito usado en esta tesis.

3.2. Deposito físico en fase de vapor, PVD

El PVD es un término genérico empleado para un amplio conjunto de técnicas que engloban procesos de crecimiento de películas delgadas o capas que involucran la deposición de moléculas o átomos sobre un sustrato mediante el empleo de medios físicos para obtener un recubrimiento en fase de vapor. Generalmente, los procesos de PVD son usados para depositar películas con espesores en el rango de pocos nanómetros a cientos de nanómetros. Además, estos procesos también pueden ser usados para depositar multicapas [3]. En la actualidad existen una gran variedad de procesos de PVD que tienen mucho en común en sus requerimientos y que incluyen:

1. Sistemas de alto vacío con bajos niveles de impurezas y con la capacidad de controlar el flujo de gases o la presión parcial de los gases
2. Un material para promover la formación de la capa con un buen control y monitorización del flujo de vapor
3. Las superficies de los sustratos deben ser cuidadosamente preparadas y de manera reproducible
4. La temperatura del sustrato debe ser controlada y las muestras deben ser posicionadas de tal forma que se encuentren a una distancia y orientación adecuadas con respecto a la fuente

¹PVD de sus siglas en ingles Physical Vapor Ddeposition

²CVD de sus siglas en ingles Chemical Vapor Deposition

Las técnicas de PVD más usadas se podrían agrupar en dos categorías, técnicas de evaporación y técnicas de pulverización ó sputtering. Nuestro interés particular se encuentra en los métodos de evaporación puesto que fueron los usados durante este trabajo. En nuestro método de PVD, una resistencia eléctrica fue la encargada de evaporar nuestro material de partida. Cabe anotar que esto también se puede lograr mediante láseres o bombardeo de un haz de electrones.

El proceso físico de deposición en fase vapor normalmente se hace en un alto vacío, 10^{-5} Torr o valores de vacío superiores, en el cual átomos o moléculas alcanzan a un sustrato desde una fuente térmica de vaporización sin colisiones en la cámara de depósito. Este proceso es uno de los más simples y más antiguos en lo que respecta a la deposición de películas delgadas [4]. El material se coloca sobre una fuente calentada por una corriente eléctrica producida por una resistencia directa, dicho calentamiento normalmente se hace mediante una rampa de temperatura para poder controlar mejor el depósito. Las partículas sobre la resistencia se van evaporando y posteriormente condensa en el sustrato, el cual a su vez puede calentarse o mantenerse a temperatura ambiente. La Fig.3.1 muestra esquemáticamente un equipo usado para hacer PVD.

En la evaporación en vacío la forma final del depósito están dominados por factores como la nucleación y crecimiento del material sobre el sustrato, como veremos a continuación.

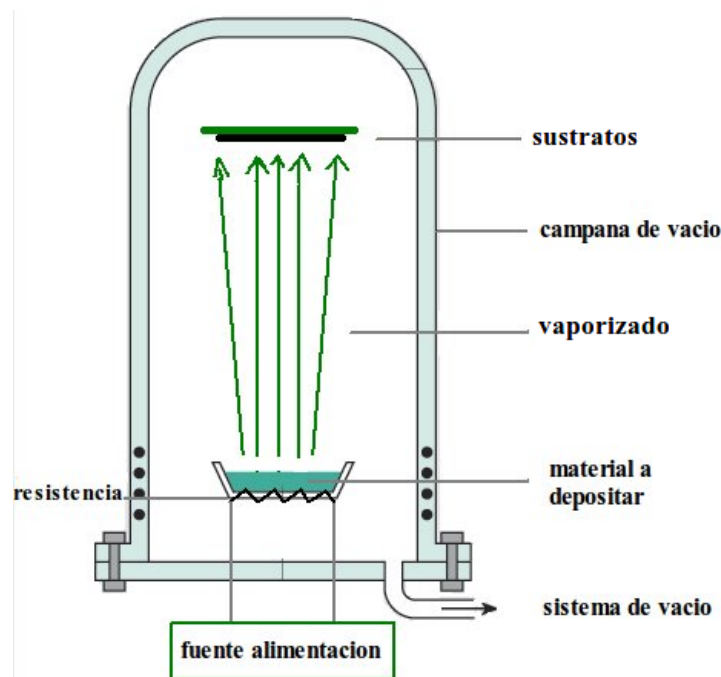


Figura 3.1: Esquema de un equipo de depósito en fase de vapor

3.2.1. Mecanismo nucleación y crecimiento en procesos PVD

El crecimiento de películas delgadas presenta un mecanismo muy complejo, en el cual suceden una serie de etapas a nivel microscópico como son la llegada de átomos a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, nucleación, formación de nuevas capas, etc. Cada una de estas etapas, depende individualmente de la etapa previa y al mismo tiempo depende también de los parámetros del proceso de deposición como la velocidad de depósito, presión de los gases, temperatura, naturaleza del material depositado, etc. El conjunto de todas estas etapas determinan el modo de crecimiento y finalmente la morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada. El conocimiento de las variables que afectan la morfología de las películas permite modificar los procesos y obtener películas con propiedades mejoradas [5]. Las etapas de crecimiento (Fig.3.2) presentes en los procesos de depósito físico en fase de vapor son : transporte de masa (A) a la superficie, adsorción de A sobre la superficie, difusión superficial de A sobre la superficie y nucleación y crecimiento de la película [6, 7].

3.2.1.1. Transporte de masa a la superficie

Según la hidrodinámica, el rozamiento de un fluido viscoso con la superficie del sustrato da lugar a una capa límite de menor velocidad, con presión y temperatura diferentes al resto de la capa. Situación que se puede presentar cuando se agrega un gas reactivo como el nitrógeno (para la deposición de nitruros) o un gas inerte como el argón, que provoque múltiples colisiones de las especies durante el camino blanco-sustrato.

3.2.1.2. Adsorción sobre la superficie del sustrato

En el modelo de adsorción, los átomos o moléculas llegan a la superficie con una cierta energía, interaccionan con la superficie y pierden energía hasta alcanzar el equilibrio térmico con ella, quedando adsorbidos. Sin embargo, cuando la interacción no existe o es pequeña, los átomos no se adsorben (colisión elástica). Posteriormente las moléculas inicialmente

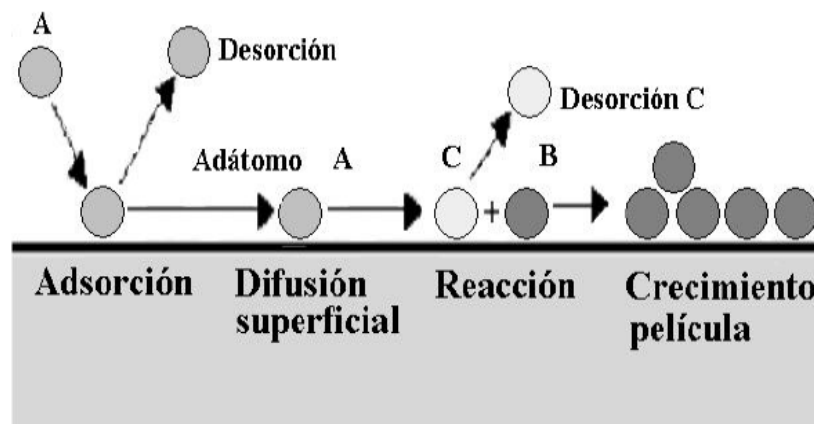


Figura 3.2: Etapas de crecimiento a partir de la fase de vapor

adsorbidas se difunden en la superficie saltando entre posiciones de energía mínima (aunque eventualmente también pueden ser desorbidas) [8].

3.2.1.3. Difusión superficial

En los procesos de difusión, durante el tiempo τ_r (tiempo medio de residencia de los átomos sobre la superficie antes de la desorción), las moléculas adsorbidas se mueven sobre la superficie, saltando de una posición a otra. Durante el tiempo total de difusión, τ_{dif} , los átomos o moléculas recorren una cierta distancia y pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. La partícula quedaría entonces enlazada con la superficie, iniciando un sitio de nucleación. Estas posiciones de mayor energía de enlace suelen ser escalones, defectos, etc. en la superficie. Sin embargo, en el proceso de difusión existe también la posibilidad de desorción. La probabilidad de que la molécula sea adsorbida definitivamente o desorbida depende de la distancia media L_o entre las posiciones de fuerte adsorción y del tiempo de residencia, τ_r . Si este tiempo es menor que el tiempo de desorción la molécula quedará ya fija en esa posición. En caso contrario, se desorbe [9].

Las moléculas que quedan adsorbidas al sustrato se dice que han superado la barrera de nucleación, y es en este punto que empieza a darse el crecimiento la película. Existen tres diferentes modelos para explicar como ocurre esta nucleación y crecimiento, las cuales se explicaran en la siguiente sección.

3.2.1.4. Nucleación y crecimiento

Modelo de Volmer-Weber

Este modelo de crecimiento se da cuando los átomos evaporados tienen una mayor fuerza de enlace entre ellos mismos que con el sustrato, lo cual provoca un crecimiento por islas las cuales coalescen para terminar formando una capa como se esquematiza en la Fig.3.3(a) [10]

Modelo de Frank-van der Merwe

En este modelo el crecimiento de la película se da capa por capa. Este tipo de crecimiento se da cuando la fuerza de enlace entre los átomos evaporados es menor o igual a la energía de enlace entre átomo-sustrato (Fig.3.3(b)) [11].

Modelo de Stranski-Krastanov

Aquellas películas que crecen como una mezcla de los dos modelos anteriores, se dice que presentan un crecimiento capa más isla o modo Stranski- Krastanov [10]. En la Fig.3.3(c) se muestra un resumen esquemático de las etapas iniciales del crecimiento.

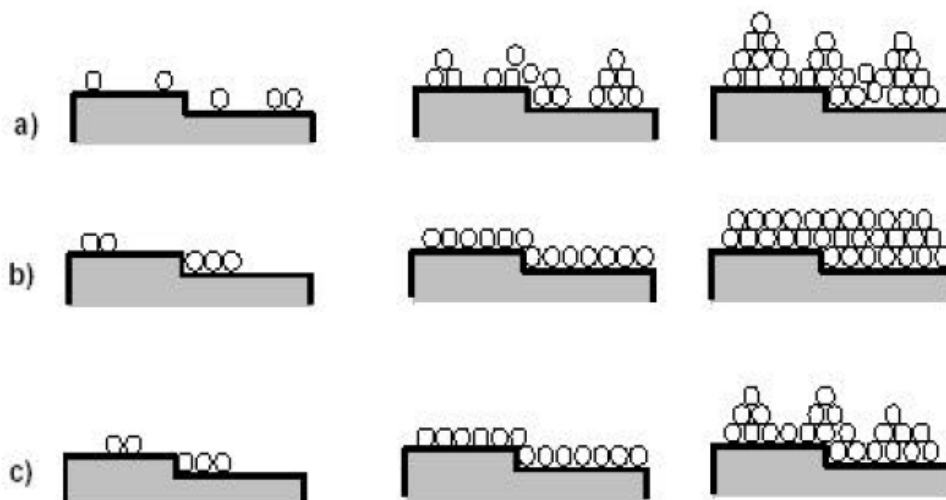


Figura 3.3: Modelos de crecimiento de capas

3.3. Microscopia de barrido por sonda, SPM

La aparición de las técnicas de microscopia de barrido por sonda (SPM)³ fue una de las principales causas del gran auge de la nanociencia. Por primera vez se pudieron comprobar propiedades como por ejemplo, forma, tamaño, difusión, conductividad, etc, de moléculas individuales sobre superficies.

Las técnicas SPM surgieron en el año 1981 como respuesta a las limitaciones en resolución que presenta la microscopía óptica. El primer miembro de la familia fue el microscopio de efecto túnel (STM)⁴ [12]. El STM fue el primer instrumento capaz de generar imágenes en espacio real de una superficie con resolución atómica. Debido a la limitante del STM a películas conductoras o semiconductoras no tardó mucho tiempo en aparecer la segunda y una de las mas importantes técnicas de SPM llamada microscopio de fuerza atómica (AFM)⁵ [13].

El elemento común a este tipo de microscopías es una punta extremadamente afilada que rastrea la superficie de la muestra a una distancia muy pequeña de ésta. A tales distancias (entre unos pocos Ångström y unas decenas de nanómetros) se establecen diferentes interacciones entre punta y muestra, permitiendo realizar un mapeado de distintas propiedades de la muestra a lo largo de su superficie al ser ésta barrida por la punta. La naturaleza de la interacción producida es específica para cada una de las diferentes variantes.

Mientras en el AFM las fuerzas mecánicas que hay entre una punta y una muestra cualquiera, colocadas a una distancia nanométrica, son el parámetro que el microscopio mide y utiliza en su realimentación, en el STM, el parámetro que se mide es la corriente túnel que existe entre punta y muestra necesariamente conductora o semiconductor.

³SPM de sus siglas en inglés, Scanning Probe Microscopy

⁴STM de sus siglas en inglés Scanning Tunneling Microscopy

⁵AFM de sus siglas en ingles Atomic Force Microscopy

Componentes y funcionamiento de los microscopios de barrido por sonda

Los diferentes tipos de microscopios de barrido por sonda poseen una serie de elementos comunes. Uno de los elementos esenciales es la presencia de una sonda en la que se encuentra la punta. La interacción se produce entre el extremo de la punta y la superficie de la muestra próxima a ella. Para lograr una alta resolución, se hace necesario que la punta sea lo más afilada posible, de modo que la interacción esté muy localizada. Por ello se trabaja con puntas cuyos radios de curvatura están en el rango del nanómetro.

Otro componente clave es el elemento encargado del movimiento relativo entre punta y muestra, denominado escáner. Por lo general, el escáner está formado por un conjunto de elementos piezocerámicos cuya geometría proporciona un movimiento relativo entre punta y muestra en las tres direcciones espaciales mediante la aplicación de voltajes eléctricos. Este sistema permite el registro de la interacción punta-muestra punto a punto, una de las claves de la elevada resolución de estas microscopías. Para lograr resolución atómica, el escáner ha de ser extremadamente preciso en su movimiento ($\sim 1pm$).

Debido a la pequeña separación entre punta y muestra a la que resulta necesario operar, se hace imprescindible el empleo de un sistema mecanizado capaz de acercar la punta a la muestra a distancias que puedan ser controladas por el escáner. A partir de ese momento, el escáner ya es capaz de ajustar por sí mismo la separación de acuerdo con los valores de operación previamente establecidos por el usuario para algún tipo de señal, conocida como feedback o realimentación (p.ej. la intensidad de la corriente túnel en STM o la deflexión del cantilever en AFM de contacto). El sistema de feedback es el encargado de comparar el valor instantáneo de la señal con el valor preestablecido por el usuario (conocido como setpoint) y modular la posición vertical del escáner para que la señal que se mide coincida con el valor preestablecido. Una vez que la punta se encuentra interaccionando con la muestra y se activa el sistema de realimentación, el escáner se encarga de rastrear la superficie de la muestra en un proceso conocido como barrido. Las variaciones verticales del escáner producidas durante el barrido para mantener la señal de medida en el valor preestablecido se usan para generar una imagen tridimensional de la superficie de la muestra, que en un principio representa su topografía. Cuando el sistema de feedback se encuentra activado, el microscopio trabaja en el modo conocido como señal constante, mientras que si se desactiva se entra en el modo de altura constante. En este segundo modo el escáner no se extiende/retrae verticalmente, por lo que la imagen se forma con las variaciones en la señal de interacción. Aunque en el modo de altura constante la adquisición de imágenes resulta más rápida (debido a que el escáner no se mueve verticalmente), solo puede ser utilizado en el estudio de superficies muy planas o en pequeñas áreas, para evitar la colisión entre la punta y la muestra. Debido a la alta resolución a la que se puede llegar a operar, se hace necesario algún procedimiento que permita aislar al sistema de vibraciones ambientales. Por lo general se opta por un diseño compacto y rígido del microscopio (encargado de filtrar las vibraciones de baja frecuencia), el cual a su vez se coloca sobre plataformas adecuadas (que filtran altas frecuencias). Por último, se requiere un sistema de adquisición y procesado de los datos [14].

Tipos de imágenes

En general, cada par de coordenadas (x, y) de una imagen SPM representa una posición sobre la superficie de la muestra. En el tipo más común de imágenes SPM, se pretende representar de manera más o menos fidedigna la topografía de la muestra. Para ello, la altura relativa de la muestra en cada punto (x, y) viene dada por el desplazamiento vertical del escáner necesario para mantener constante la señal de realimentación, conformando la coordenada z que se representa en la imagen. Estas imágenes se suelen denominar topográficas o de altura. Sin embargo, para que el desplazamiento vertical del escáner se corresponda con variaciones topográficas reales de la muestra, se ha de verificar que ésta no se deforme por la interacción con la punta, y que la intensidad de la señal de realimentación solo dependa de la distancia entre punta y muestra. Esto no se cumple en todos los casos (p.ej. en STM la intensidad de la corriente túnel depende no solo de esta distancia, sino también de la densidad local de estados de la muestra), lo cual dificulta enormemente la interpretación de las imágenes de altura. Por otro lado, existe un tipo de imágenes en SPM en las que la tercera dimensión no representa una altura, sino el valor relativo de algún tipo de magnitud, y que no guarda necesariamente una correlación con la topografía. Un ejemplo lo constituyen las imágenes de fricción obtenidas en AFM en modo contacto, o las de fase en AFM tapping.

A continuación se da una descripción más detallada sobre las microscopias STM, AFM y de la espectroscopia de efecto túnel (STS) ⁶ la cual es una técnica que viene acoplada en estos equipos y que ha sido muy utilizada en esta tesis.

3.3.1. Microscopia de efecto túnel, STM

La primera combinación con éxito de efecto túnel en el vacío junto con la capacidad de escaneo se consiguió por primera vez en los años 80 cuando en los laboratorios de IBM en Rüsçhlikon, Binnig, Rohrer, Gerber y Weibel inventaron el microscopio de efecto túnel [12]. En Marzo de 1981, se logró obtener la primera curva logarítmica característica $I - s$, que demostraba la dependencia exponencial de la corriente túnel I con respecto a la separación entre muestra y punta. Este primer logro se obtuvo usando una punta de tungsteno y una muestra de platino. Este dato ha sido posteriormente identificado como el nacimiento del STM. Posteriormente en 1982 se obtuvo la primera imagen con resolución atómica de una superficie con STM, se usó la superficie 7x7 del silicio (111). Binnig y Rohrer recibieron el premio Nobel en Física en 1986 por el desarrollo del STM.

3.3.1.1. Funcionamiento de un STM

El principio de funcionamiento de un STM es relativamente sencillo y viene ilustrado en la Fig.3.4. Como sonda se usa una punta metálica extremadamente afilada, generalmente de tungsteno (W) o de una aleación de Pt/Ir, la idea de que este afilado proviene de la teoría del efecto túnel aplicada al STM como veremos en la sección 3.3.1.2, según la cual debe ser un átomo el que interactúe con la muestra y produzca la corriente túnel.

⁶STS de sus siglas en inglés Scanning Tunneling Spectroscopy

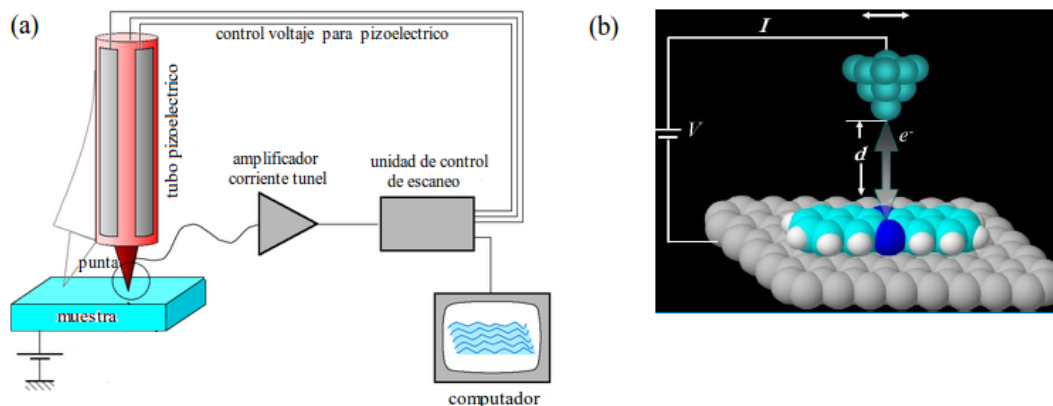


Figura 3.4: Esquema de funcionamiento de un microscopio STM (a) escala macroscópica (b) escala atómica

Después de tener una buena punta se procede a acercar la punta y la muestra a una distancia inferior a 1 nm, a la vez que se establece una diferencia de potencial, V_b , generalmente entre unos pocos mV hasta unos pocos V. Esto hace que los electrones fluyan entre punta y muestra (dependiendo de la polarización que se aplique), atravesando mediante efecto túnel la barrera de energía potencial existente entre ambas. La corriente túnel que se genera, que viene a ser del orden de 1 nA, depende exponencialmente de la distancia entre punta y muestra, de modo que una variación de 0.1 nm en dicha distancia, ocasiona una variación de la corriente en un factor ~ 10 . Luego se puede trabajar en modo corriente constante o altura constante, en los cuales de forma indirecta en el primer caso y de forma directa en el segundo se mide la variación de la corriente túnel que luego al ser comparados con los valores del setpoint produce una imagen, la cual como veremos mas adelante representa la densidad de estados de la muestra.

La principal desventaja de los microscopios STM es que la muestra debe ser conductora o semiconductor lo cual limita un poco su uso. Además cuando se hace STM a condiciones ambientales, el estudio de sistemas semiconductores es realmente difícil.

En esta tesis la microscopía STM prácticamente no se uso, por el contrario el STS fue una de las principales técnicas de análisis. Para entender el sentido físico de dicha espectroscopia es necesario primero entender la física atrás del microscopía STM. En general en un STM se busca cuantificar la corriente que debe producirse por el efecto de tunelaje entre punta y muestra. En la siguiente sección se mostrará dicha corriente para el ejemplo de una partícula atravesando una barrera de potencial “prohibida” y luego se mostrará dicha corriente para el caso particular de punta y muestra en un STM.

3.3.1.2. Teoría de STM

Efecto túnel

El principio básico de un STM es el efecto túnel, el cual es un efecto puramente cuántico. De acuerdo al efecto túnel una partícula con energía E puede penetrar una barrera con una energía V_0 donde $V_0 > E$. Este efecto se esquematiza en la Fig.3.5.

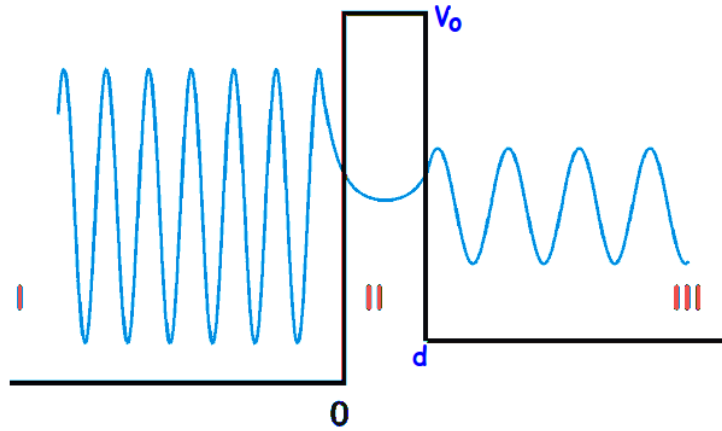


Figura 3.5: Función de onda tunelando a través de un potencial rectangular unidimensional de ancho d

Las funciones de onda obtenidas como resultado de solucionar la ecuación de Schrödinger en el caso unidimensional, pueden ser escritas para las tres regiones de la Fig.3.5, sin embargo, nos centraremos en la zona II debido a que en esta zona ocurre el efecto túnel. La solución de la función de onda para la zona II es:

$$\psi_{II}(z) = Ae^{kx} + Be^{-kx} \quad (3.1)$$

donde

$$k = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad (3.2)$$

el valor de k cuantifica el decaimiento de la onda dentro de la barrera (zona II Fig.3.5). Si la barrera de potencial es mucho más alta que la longitud de onda de la partícula, entonces la corriente transmitida dentro de la barrera viene dado por la expresión:

$$I_T \approx e^{-2kd}, \quad (3.3)$$

lo cual quiere decir que la intensidad de corriente que atraviesa la barrera depende fuertemente de la distancia. Debido a que dicha dependencia es exponencial, la resolución vertical que puede alcanzar un STM es de hasta 0.1 nm. La Ec.3.3 aunque esta expresada en un modelo muy simple, es la ecuación fundamental que permite el funcionamiento de un STM. Sin embargo en un STM el cálculo se hace un poco mas complejo como veremos en la siguiente sección.

Aproximación de Bardeen

Bardeen introdujo la teoría de transferencia Hamiltoniana [15] para explicar corriente versus curvas de voltaje de barreras de óxido entre superconductores. Bardeen considero a los electrodos como dos sistemas diferentes con lo cual planteó dos funciones de onda, una para cada electrodo. Él desprecia la interacción entre los dos electrodos debido a que esta era

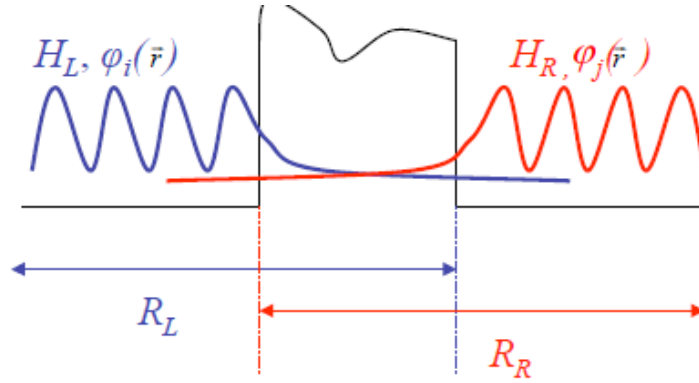


Figura 3.6: Separabilidad de sistemas en la aproximación de Bardeen

muy débil. Por último Bardeen calculó la corriente de tunelamiento como la superposición de las dos funciones de onda (Fig.3.6), usando para dicho fin, teoría de perturbaciones de primer orden y aplicando la regla de oro de Fermi. El resultado que obtuvo fue

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i,j} f(E_i)[1 - f(E_j + eV)] |M_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j) \quad (3.4)$$

donde f es la función de Fermi, V el voltaje aplicado, M_{ij} son los elementos de matrix entre los estados φ_i y φ_j y E_i y E_j son sus respectivas energías. Para altas temperaturas existe un término correspondiente para el tunelamiento reverse [16]. Para bajas temperaturas y voltajes la Ec.3.4 se puede simplificar como:

$$I_T = \frac{2\pi e}{\hbar} e^2 V \sum_{i,j} |M_{ij}|^2 \delta(E_j - E_F) \delta(E_i - E_F), \quad (3.5)$$

aquí E_F es la energía de Fermi. Por su parte la matrix de elementos puede ser escrita como

$$M_{ij} = \langle \varphi_i | H_T | \varphi_j \rangle = -\frac{\hbar}{2me} \int (\varphi_i^* \nabla \varphi_j - \varphi_j \nabla \varphi_i^*) dS. \quad (3.6)$$

La integral se extiende sobre toda la superficie de separación entre los dos electrodos.

El modelo de Tersoff-Hamann

El modelo de Tersoff-Hamann [16] acopla las ecuaciones de Bardeen al STM, los dos electrodos se reemplazan por la punta y la muestra en el STM. Tersoff y Hamann modelaron la estructura microscópica de la punta como un potencial local esférico, de esta forma se simplificó el cálculo de los elementos de matrix M_{ij} y se obtuvo como resultado:

$$M_{ij} = \frac{\hbar}{2m} 4\pi k^{-1} \Omega_t^{-1/2} k R e^{kR} \psi_j(\vec{r}_0), \quad (3.7)$$

donde \vec{r}_0 es la posición del centro de la curvatura de la punta. Substituyendo la anterior expresión dentro de la Ec.3.5 se obtiene

$$I_T = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) R^2 k^{-4} e 2kR \times \sum_j |\psi_j(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_j - E_F), \quad (3.8)$$

donde D_t es la densidad de estados de la muestra por unidad de volumen. Como la densidad de estados de la muestra, $\rho_s = |\psi_j(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_j - E_F)$ entonces la ecuación anterior se puede escribir en forma mas simplificada como:

$$I_T \propto LDOS(E_F). \quad (3.9)$$

De acuerdo a lo anterior, el STM produce una imagen que representa la densidad de estados local (LDOS) a la energía de Fermi (E_F) en el punto \vec{r} [16]

3.3.2. Microscopia de fuerza atómica, AFM

A pesar de todas las ventajas que presenta y de su gran resolución, la microscopía STM tiene el inconveniente de que solo permite el estudio de materiales metálicos o semiconductores, puesto que en materiales no conductores resulta imposible mantener una corriente túnel. Para corregir las limitaciones inherentes a la técnica STM, Binnig y colaboradores desarrollaron la microscopía de fuerza atómica en 1986 [13], la cual se basa en la detección de las fuerzas de interacción que existen entre átomos y moléculas. Estas fuerzas, que pueden ser tanto de largo como de corto alcance, así como atractivas o repulsivas, existen en todos los materiales, por lo que el AFM es en principio aplicable a cualquier tipo de material. Además, mediante una elección adecuada del tipo de interacción que se mide, es posible trazar mapas superficiales de un gran número de propiedades, como por ejemplo fricción, adhesión, campos magnéticos (MFM), campos eléctricos (EFM) y conductividad (CAFM). Todo ello, unido a la posibilidad de operar en ambientes variados (ultra alto vacío, aire, líquido) [17], dota al AFM de una gran flexibilidad y permite su uso en diferentes disciplinas. El AFM tiene una menor resolución que la obtenida con el STM. Esto es debido que la señal en AFM decae más lentamente con la distancia (ley de potencia) en comparación con el decaimiento en STM (exponencial). De este modo, mientras que en STM solo el ápice de la punta contribuye a la formación de la imagen, el área de interacción en AFM es considerablemente mayor [18]. A esto se une el mayor radio de curvatura que presentan en general las puntas empleadas en las distintas variantes de AFM. Por otro lado, en las interacciones que se miden en AFM entra en juego la densidad electrónica total, de modo que las imágenes obtenidas en AFM representan la topografía de la muestra de un modo bastante más fiel que en el caso del STM.

3.3.2.1. Funcionamiento de AFM

En el AFM la punta de prueba se encuentra tallada en el extremo de una varilla flexible (cantilever). Tanto la punta como la viga son típicamente de silicio o nitruro de silicio, la puntas normalmente tienen un par de micras de largo y menos de 100 Å de diámetro mientras el cantiliver ó varilla tiene una longitud de entre 100 a 200 micras de largo. Cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra a una distancia del orden de los nanómetros, las fuerzas que se producen entre la punta y la muestra llevan a la deflexión de la viga que sigue la ley de Hooke, es decir, que la fuerza en el extremo de la misma es proporcional al desplazamiento vertical. Dicha deflexión es medida por medio de un detector y con ayuda de un computador y de un software que al igual que en el STM, compara la señal de salida con la del setpoint, se genera una imagen topográfica de la superficie.

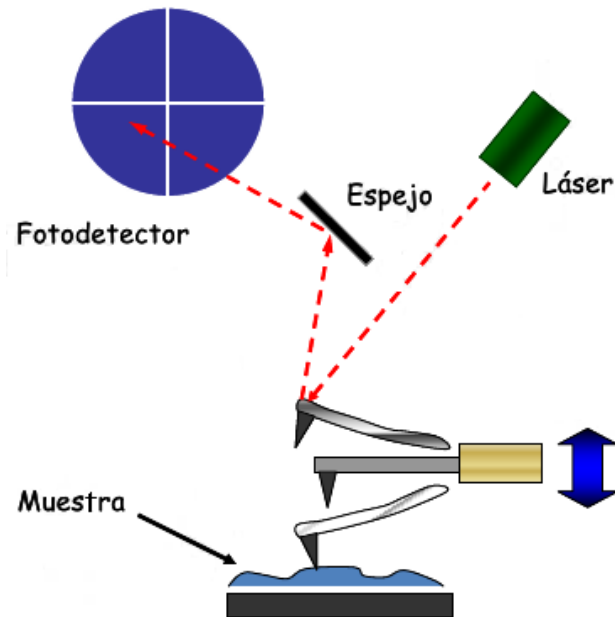


Figura 3.7: Principio de operación del AFM

Dependiendo de la situación, las fuerzas que se miden en el AFM pueden deberse a la fuerza de contacto, fuerzas de van der Waals, fuerzas capilares, enlaces químicos, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, etc. El AFM más común mide fuerzas de van der Waals. Un diagrama esquemático del funcionamiento de un AFM se muestra en la Fig.3.7.

3.3.2.2. Teoría de AFM

Existen distintos tipos de fuerzas que contribuyen a la flexión del cantiliver y que por tanto, van a determinar la imagen generada por el ordenador. Sin embargo, para distancias punta-muestra típicas de barrido, únicamente son importantes las fuerzas de van der Waals, de carácter atractivo, y las columbianas, de carácter repulsivo. La variación de estas fuerzas con la distancia entre punta-muestra aparece reflejada en la Fig.3.8.

En el lado derecho de la curva los átomos de la punta y la muestra están separados por una distancia relativamente grande. Cuando se produce la aproximación entre ambas, empieza a aparecer una fuerza atractiva muy débil entre la punta y la muestra, que va aumentando poco a poco hasta que los átomos están tan próximos que sus respectivas nubes electrónicas empiezan a repelerse electrostáticamente. Si la aproximación continúa, se llegará a una situación de equilibrio, en donde la fuerza atractiva de van der Waals se contrarresta con las fuerzas columbianas repulsivas. Este equilibrio de fuerzas ocurre únicamente a unos pocos angstroms de distancia. Por fin, cuando las fuerzas repulsivas dominan, se puede decir que los átomos de la punta y de la muestra están en contacto.

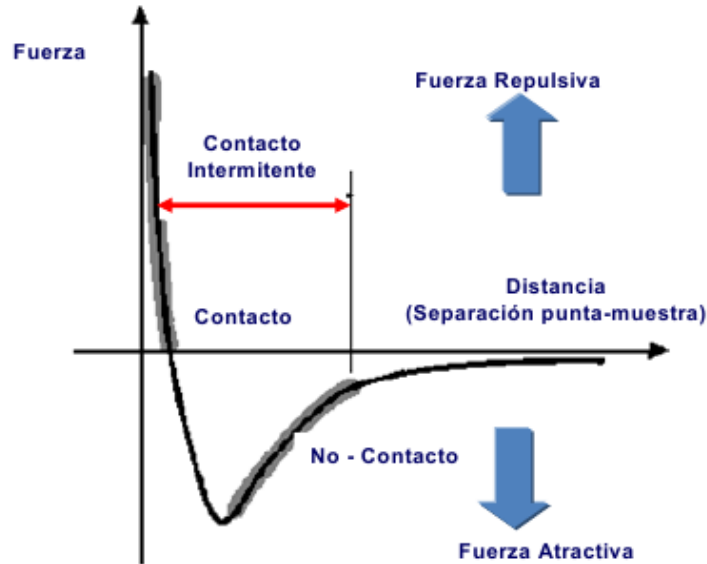


Figura 3.8: Esquema de las fuerzas que intervienen en la generación de imágenes en un AFM.

3.3.2.3. Modos de operación

Dependiendo de la distancia punta-muestra a la que se realice el barrido, podemos definir tres modos de operación en AFM: contacto, no contacto, y contacto intermitente ó tapping.

Modo contacto

En este modo la punta está en contacto con la muestra. Este método es en principio el único con el que se pueden obtener imágenes con resolución atómica, además es el más adecuado cuando las muestras presentan una superficie irregular, sobre todo verticalmente. Cuando se produce el barrido, la fuerza de contacto provoca que el cantiliver se flexione para acomodarse a los cambios en la topografía de la muestra. Una vez que el fotodetector registra dicha flexión es posible, a su vez, generar los datos topográficos de dos maneras diferentes: operando en el modo de altura constante o en el modo de fuerza constante. En el primer caso, es la variación en la fuerza lo que se utiliza para generar directamente la topografía. En el segundo caso, la flexión del cantiliver se mantiene constante y es la señal enviada por el ordenador para mover el escáner en la vertical (con el fin de mantener la fuerza constante) la que se emplea para generar la imagen.

Modo de no contacto

En el modo de no contacto, la fuerza existente entre la punta y la muestra es muy baja, generalmente en torno a los 10^{-12} N (frente a $10^{-7} - 10^{-6}$ N en el modo de contacto), por lo que su uso es especialmente adecuado para el estudio de muestras elásticas o blandas. En este modo, cuando la varilla se acerca a la muestra, las fuerzas de atracción entre punta y muestra provocan un cambio en la frecuencia de vibración del cantiliver. La imagen resultante es una reconstrucción de esta variación en la frecuencia de oscilación. En este

modo, si bien se evitan daños a la muestra debido a la adherencia entre la punta y la superficie, se tiene una resolución menor respecto a los otros dos modos.

Modo intermitente

Finalmente, en el modo intermitente o tapping el cantiliver se mantiene en oscilación y la punta está en contacto en forma intermitente con la superficie, lo que permite tener una información topográfica de alta resolución en el caso de muestras blandas o adhesivas. En este caso el cantiliver se pone a oscilar a su frecuencia de resonancia, que suele estar comprendida entre los 50 KHz y los 400 KHz. La punta toca a la muestra intermitentemente. El parámetro que se mide es la amortiguación que sufre la amplitud de vibración cuando la punta toca la superficie de la muestra.

3.3.3. Espectroscopia de efecto túnel, STS

La espectroscopía de efecto túnel (STS) permite obtener la información sobre la estructura electrónica de una superficie a partir de la dependencia de la corriente túnel con el voltaje aplicado. Habitualmente, se hace variar el voltaje mientras se mide la corriente túnel, obteniéndose curvas I vs V así como de la conductancia frente al voltaje, dI/dV vs V . Estas curvas proporcionan información sobre distintas propiedades electrónicas de la muestra, como el gap (diferencia entre HOMO-LUMO) o la densidad de estados, con una gran resolución espacial.

3.3.3.1. Funcionamiento de STS

En el modo STS básico se detiene el barrido lateral de la punta en una determinada posición, se desconecta el feedback de realimentación y se mide la corriente túnel mientras se varía el voltaje que se le aplica a la muestra entre dos valores determinados. A continuación se vuelve a activar el feedback de realimentación y se continúa con el barrido lateral en el modo de corriente constante. De esta forma se obtiene una imagen de corriente constante y una curva $I(V)$ en una posición (x,y) determinada. Si se supone una película homogénea y se quiere estudiar por STS, lo que normalmente se hace es escoger aleatoriamente diferentes puntos dentro de la muestra y en cada uno de estos hacer una curva STS y luego promediar los valores obtenidos de esta forma se tendrá una curva más realista I vs V .

3.3.3.2. Teoría de STS

La espectroscopia de efecto túnel mide la densidad de estados de una muestra [19, 20]. La corriente túnel es una integral dentro de una región de energía específica de la densidad de estados de la muestra ρ_s y de la punta ρ_t mas un término $T(E, V_{bias})$ que representa el coeficiente de transmisión el cual depende de los estados de energía y del voltaje aplicado [19]

$$I_T \propto \int_{E_F}^{E_F + V_{bias}} \rho_s(E) \rho_t(E) T(E, V_{bias}) dE \quad (3.10)$$

Usando la aproximación de Tersoff-Hamann [16] de que $\rho_t(E)$ es constante y derivando a ambos lados de la ecuación se obtiene,

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(eV)T(eV) \quad (3.11)$$

Los efectos del factor $T(eV)$ se pueden compensar posteriormente normalizando dI/dV con la conductancia total, I/V , de esta manera se revela de manera más clara los rasgos asociados a la densidad de estados de la superficie:

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto \rho_s(eV) \quad (3.12)$$

es decir, que la conductancia normalizada es proporcional a LDOS de la muestra.

Bibliografía

- [1] J.E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2003**, 21.
- [2] K. Wasa, M. Kitabake and H. Adachi, *Thin Films Materials Technology*, William Andrew, Inc, United States, 2004.
- [3] D.M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, William Andrew, Inc, United States, 1998
- [4] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **1857**, 147, 145-181.
- [5] J.M. Albella, *Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas, Programa de Preparación y caracterización de recubrimientos y laminas delgadas*, CSIC, España, 2002
- [6] R.F. Bunshah, *Evaporation (Deposition Technologies for Films and Coatings)*, ed. G.E. MacGuire, Noyes, 1982.
- [7] J.C. Anderson, *Nucleation and growth (The use thin films in physical investigations)*, Academic Press, New York 1966.
- [8] C. Kittel, *Introduction to solid states physics*, Wiley, New York, 1967.
- [9] J.M. Brakely, *Introduction to the properties of cristal surfaces*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [10] A.S. Jr. Gilmour and D.L. Lockwood, *Proc. IEEE*, **1972**, 60.No. 8,977-991.
- [11] M. Sokolowski, A. Sokolowska, A. Michalski, Z. Romanowski, R. Mazurek and M. Wronikowski, *Thin Solid Films*, **1981**, 80, 249.
- [12] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 49, 57.
- [13] G. Binnig, C.F. Quate and C. Gerber, **Phys. Rev. Lett.**, **1986**, 56, 930.
- [14] P. Avouris, B. Bhushan, K. von Klitzing, H. Sakaki and R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy Atomic Scale Engineering by Forces and Currents*, Springer Science+Business Media, LLC. 2006
- [15] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.*, **1960**, 6, 57.
- [16] J. Tersoff and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B*, **1985**, 31, 805.
- [17] P.A. Midgley and C. Durkan, *Mater. Today*, **2008**, 11, 8.
- [18] K. Voitchovsky, J.J Kuna, S.A. Contera, E. Tosatti and F. Stellacci, *Nat. Nanotechnol.*, **2010**, 5, 401.
- [19] J.A. Stroscio and W.J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy*, San Diego and CA and Academic Press, 1993.

- [20] C.J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford and University Press, 1993.

Capítulo 4

Poliadición de aminas y tioles al fullereno C₆₀

4.1. Introducción

El fullereno C₆₀ es una molécula con únicas propiedades, sin embargo hasta el momento son pocas las aplicaciones directas que se tienen con esta molécula. Parte de esto se debe a que el C₆₀ tiene una baja solubilidad en muchos solventes y en especial en agua, limitando muchas de sus potenciales aplicaciones [1]. Un método muy usado en este tipo de problemas es la funcionalización o derivatización química, que consiste en adicionar un nuevo grupo químico al fullereno con el objetivo de cambiar su reactividad y afinidad hacia otros compuestos. Un gran número de derivados de fullerenos han sido sintetizados por varios métodos de funcionalización, algunos de los cuales tienen potenciales aplicaciones en biología y ciencia de materiales [2–5]. Entre estos, los derivados con aminas han sido de especial interés en los últimos años gracias a sus posibles aplicaciones en diferentes campos, por ejemplo a nivel biológico son capaces de proveer una estable inmovilización de amino ácidos y péptidos [6]. En el campo de ciencia de materiales, la interacción electrostática de los derivados amino-C₆₀ facilitan la formación de autoensables de nanoanillos [7] y películas delgadas [8] entre otras. Mientras la adición de grupos amino al C₆₀ es de gran importancia para mejorar la solubilidad del fullereno, la adición de tioles es de gran utilidad para fijar otras moléculas al C₆₀ con el objetivo de preparar nuevos nanohíbridos con prometedoras propiedades. Por ejemplo, la adición de tioles al C₆₀ permite fijar nanopartículas de oro, gracias a la gran afinidad que tienen los tioles con el oro [9].

El estudio de la adición de aminas a C₆₀ empezó en la década de los 90s cuando Wudl y colaboradores [10] reportaron por primera vez la reacción entre aminas alifáticas y C₆₀. Ellos mostraron que las aminas alifáticas primarias y secundarias reaccionan fácil y rápidamente con el fullereno C₆₀, produciendo compuestos de numerosas estructuras e isómeros. Cada reacción de aminación adiciona los elementos R(R')N y H a un enlace del fullereno C₆₀. De acuerdo a su evidencia experimental a través de espectroscopia infrarroja ellos sugirieron que la adición ocurre preferentemente en posición 1,2 y 1,4 (Fig.4.1). Ellos sugieren que el número de aminas adicionadas es función de la amina, las condiciones del experimento y la solubilidad de los productos resultantes.

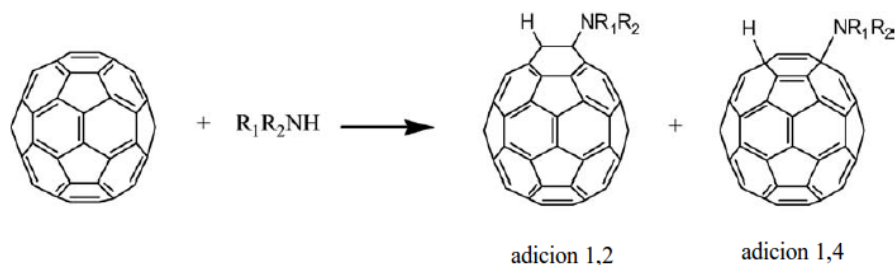


Figura 4.1: Adición de aminas primarias y secundarias al fullereno C_{60} [11]

Seshadri *et al.*, [12] también estudiaron esta reacción, usando como reactivo de partida la metilamina. Ellos reportaron que la reacción de C_{60} con un exceso de metilamina en solución de tolueno a 298K ocurre instantáneamente produciendo una mezcla de aductos de color amarillo. Debido a que los productos obtenidos después de adicionar aminas primarias y secundarias al C_{60} son difíciles de caracterizar, Kampe y colaboradores [13] reportaron un método simple para generar productos de adición de aminas bien definidas, usando diaminas secundarias tales como N,N-dimetiletildiamina (N y N se usan para indicar que los grupos sustituyentes están unidos a diferentes átomos de Nitrógeno) ó piperazina. Al utilizar un exceso de diamina se produce tanto mono como bisaductos en rendimientos entre 50-80%. Troshina *et al.*, [14] interesados en sintetizar derivados de fullereno solubles en agua (estos derivados tienen un amplio rango de propiedades biológicas que los hacen potenciales para el desarrollo de nuevas drogas), reportan que en la fotoadición oxidativa de diferentes N-piperazinas sustituidas, la selectividad de las reacciones depende de la estructura del agente reaccionante. Por ejemplo, en la reacción con N-metilpiperazina y morfolina obtienen principalmente una mezcla compleja de productos con $\text{C}_{60}[\text{amina}]_3\text{OH}$, $\text{C}_{60}[\text{amina}]_4\text{O}$ y $\text{C}_{60}[\text{amina}]_5\text{OH}$. Por el contrario, para el N-(2-piridil) y N-(2-pirimidil) piperazinas, el producto obtenido con mayor rendimiento fue el $\text{C}_{60}[\text{amina}]_4\text{O}$. Para este último compuesto, ellos reportan que puede ser fácilmente convertido en una sal soluble en agua. Isobe y colaboradores [15] reportaron la síntesis de tetra-amino fulerenos epóxido en un solo paso bajo condiciones fotoquímicas aeróbicas. En este procedimiento la reacción con aminas primarias no procede, mientras con aminas secundarias su rendimiento es muy bajo. Por el contrario, las reacciones con piperazinas dan los mejores rendimientos (encima del 98%).

En contraste a su contraparte de aminas, la adición de tioles al C_{60} ha sido menos estudiada. Uno de los únicos reportes sobre dicha adición fue hecha por Cremonini y colaboradores [16], los cuales demostraron la formación de enlaces covalentes C-S en la adición de radicales alquil tiolato al fullereno C_{60} mediante un estudio de resonancia de espín electrónica. Ellos usaron una solución de C_{60} en benceno o terbutilbenceno que contenía de 1 a 20 equivalente de alquil disulfuros de mercurio (RSHgSR) para hacer la adición.

Todos los métodos de reacción mostrados anteriormente se hicieron en solución, sin embargo en el 2003 nuestro grupo reportó por primera vez la reacción de C_{60} (soportado en sílica gel) con vapores de nonilamina a 150°C [17]. Más adelante usando el mismo método en fase gaseosa se efectuó la reacción de 1,8-octaditiol con C_{60} [9]. Ambas reacciones en fase gaseosa se hacen en un sencillo equipo de vidrio que se ilustra en la Fig4.2. Inicialmente

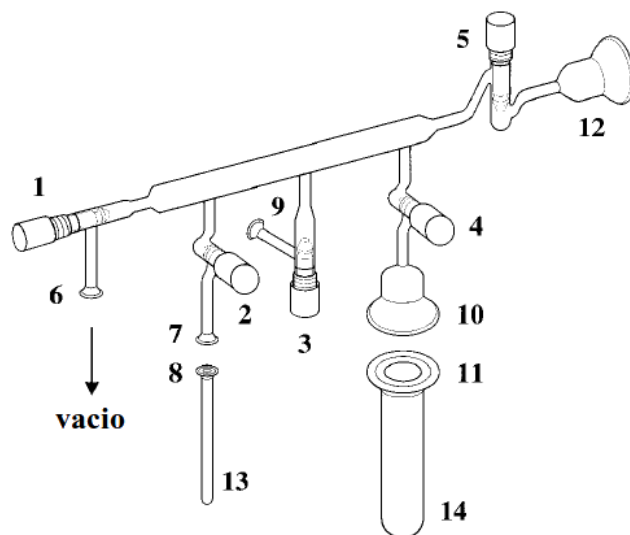


Figura 4.2: Equipo de vacío usado para la funcionalización del fullereno C_{60} en fase gaseosa con aminas y tioles. (1-5) válvulas (6-12) uniones de los anillos (13) reactor a escala de mg y (14) reactor a escala de gramos. Tomado de referencia [18]

el fullereno se deposita en el reactor denotado como 14 (Fig4.2), luego se eliminan contaminantes volátiles mediante un vacío de 10^{-2} Torr y un calentamiento por media hora a temperaturas entre $100 - 120^{\circ}\text{C}$ y por último se agrega una cantidad de la amina o tiol en 14 y se procede a calentar a temperaturas entre $\approx 150^{\circ}\text{C}$ durante 1 y 3 horas, respectivamente. Durante este proceso la amina o tiol reacciona con el fullereno C_{60} produciendo una mezcla compleja de productos de difícil separación. Esto último dificulta saber cuales son los principales aductos obtenidos en esta reacción. A falta de un método experimental que responda esta pregunta la principal opción es usar la química computacional como herramienta para analizar esta reacción y descubrir un poco más de su naturaleza, además gracias a que la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa los resultados teóricos puede ser más precisos que si analizáramos reacciones en solución.

Son pocos los reportes a nivel teórico de ambas reacciones. Basiuk y colaboradores [17] fueron los primeros en estudiar teóricamente las reacciones de aminas con C_{60} . Tomando como reactivos de partida el fullereno C_{60} y la nonilamina, ellos calcularon usando teoría de funcionales de la densidad (DFT) a un nivel de teoría B3LYP/STO-3G, las energías de formación para los dos posibles productos obtenidos dependiendo si la adición ocurre sobre el enlace 6,6 o 5,6 del C_{60} . Sus resultados muestran una gran diferencia de energías entre los dos isómeros, lo que les permitió concluir que la reacción procede preferiblemente a través del enlace 6,6 de la unidad piracileno y no a través del enlace 5,6. Lin *et al.* [19] mediante un estudio DFT a un nivel GGA-PW91/DNP investigaron la reacción de adición de metilamina en C_{50} , C_{60} y en nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs). En estos estudios teóricos se confirmó que la adición de una unidad de amino en el C_{60} ocurre preferentemente a través

Tabla 4.1: Resumen de trabajos teóricos reportados con DFT para el estudio de la adición de 1 una unidad de amina al fullereno C₆₀

Amina	Nivel de teoría	Programa	Enlace de adición	ΔE_{for} (kcal mol ⁻¹)	Referencia
nonilamina	BLYP/STO-3G	Guassian 98	6,6	-23.0	[17]
			5,6	-1.7	
metilamina	PW91/DNP	Dmol3	6,6	-2.9	[19]
			5,6	14	
metilamina	PW91/DN	Dmol3	6,6	-4.3	[20]
			5,6	13.0	

de los enlaces 6,6 de la unidad de piracileno (y no a través de los enlaces 5,6). Una de las principales conclusiones de su trabajo es que tanto en fullerenos como en nanotubos de carbono, la reactividad crece al aumentar el valor del ángulo de piramidalización, θ_p . Por último, nosotros en el 2009 estudiamos por primera vez la poliadición de metilamina a C₆₀ [20]. Los cálculos se hicieron mediante DFT a un nivel GGA-PW91/DN para la adición de 1 hasta 6 unidades de metilamina. En este trabajo se encontró un patrón de reactividad para la adición de aminas. Después de la primera adición de metilamina al C₆₀ (la cual ocurrió en el enlace 6,6), los sitios preferentes hacia una posterior aminación se encuentran en los carbonos en enlace 6,6 más próximos al sitio de adición inicial. A diferencia de lo encontrado por Lin y colaboradores para el caso de una sola adición, nosotros en este trabajo concluimos después de un exhaustivo análisis que el ángulo de piramidalización no se puede usar como patrón de reactividad en estas reacciones, al igual que las cargas de Hirsfeld y la función condensada de Fukui. La Tabla 4.1 muestra a manera de resumen los tres trabajos teóricos reportados para la adición de aminas al fullereno C₆₀. Se especifica en cada caso la amina, programa, nivel de teoría y enlace de adición (5,6 o 6,6) al igual que la energía de formación obtenida por cada autor.

De otro lado existen solo dos trabajos teóricos sobre la adición de tioles a C₆₀. En ambos trabajos se estudia la adición de radicales de tiol a C₆₀ [22, 23]. Mixteco y colaboradores [22] estudiaron la adición de SCH₃ y S(CH₂)₂CH₃ al C₆₀ mediante métodos semiempíricos y encontraron que en la adición de una hasta 7 unidades de tiol, las moléculas de tiol se adsorben sobre los carbonos adyacentes de la red del fullereno. La estabilidad encontrada en los aductos se lo atribuyen a transferencia de carga entre tioles y fullereno. Denis y colaboradores [23] por su parte estudiaron la adición de radicales SR a C₆₀ mediante DFT a un nivel GGA-PBE/DN usando el programa SIESTA [24]. Ellos concluyen que los radicales SR son preferiblemente atraídos a reaccionar con carbonos en enlaces 6,6 más que con los C-C 5,6 dentro del fullereno. Los autores reportan una energía de formación de 0.74 eV para la reacción de SCH₃ con C₆₀. En el método libre de solvente propuesto por nuestro grupo para adicionar tioles y aminas, la poca temperatura usada es impedimento para la formación de radicales, por ende las predicciones teóricas reportadas para tioles no son

validas en este tipo de reacción. Como se sabe, la naturaleza del fullereno C₆₀ es la de aceptar electrones con lo cual tanto aminas como tioles actúan como nucleófilos en estas reacciones. Si aceptamos el mecanismo propuesto por Wudl y colaboradores [10] para aminas, es lógico pensar que dicho mecanismo debe ser similar para tioles y por lo tanto un modelo de adición de R(R')S y H a un enlace del fullereno C₆₀ es más apropiado para describir la adición de tioles a fullereno que los modelos por radicales propuestos por otros autores [22, 23].

Los análisis teóricos hechos hasta el momento para ambos sistemas no han sido del todo completos y concluyentes. Por ejemplo, aunque Wudl y colaboradores [10] reportan que la adición 1,4 también es una posibilidad cuando la reacción de aminas y fullereno C₆₀ se lleva a cabo en solución, ésta no ha sido considerada en los estudios teóricos reportados hasta el momento. El hecho de que la adición 1,4 se presente en solución no es garantía de que ocurra lo mismo cuando la reacción se hace en fase gaseosa, sin embargo debido a la difícil caracterización de los productos obtenidos en la reacción en fase gaseosa, es hasta ahora una incógnita cual de los dos tipos de adiciones (1,2 o 1,4) es la predominante. En cuanto a la adición en 1,2 se ha reportado que la posición 6,6 es la preferente para la reacción con aminas, sin embargo ningún estudio con respecto a tioles se ha realizado. Además, hasta el momento en los estudios teóricos solo se han tenido en cuenta las energías de formación a 0 K, sin decirnos nada acerca de la estabilidad termodinámica de esta reacción a temperaturas cercanas a las experimentales. Si queremos dar una respuesta mas acertada acerca de los posibles aductos obtenidos experimentalmente es necesario considerar la termodinámica del sistemas. Con base en lo anterior, nosotros nos planteamos los siguientes objetivos.

4.2. Objetivos

El principal objetivo es encontrar, usando la teoría de funcionales de la densidad, el aducto mas estable termodinamicamente cuando se adicionan de una a diez unidades de metilamina y metiltiol al fullereno C₆₀ y definir la regioselectividad del fullereno hacia la poliadición de ambos nucleófilos. Otros objetivos son:

1. Determinar, usando como criterio principal la entalpía de reacción, si la adición de metilamina y metiltiol al C₆₀ ocurre preferentemente mediante adición 1,2 en enlace 6,6 o enlace 5,6, o si por el contrario la adición 1,4 es la mas estable termodinamicamente.
2. Encontrar similitudes y diferencias en la regioselectividad que tiene el C₆₀ cuando se adicionan de una hasta unidades de metilamina y metiltiol.
3. Encontrar una relación entre la dureza química y la regioselectividad del fullereno hacia ambos nucleófilos.
4. Comparar mediante la función de Helmholtz derivada del ensamble canónico, el comportamiento termodinámico de las adiciones en un intervalo grande de temperatura.

4.3. Metodología

Todos los cálculos de estructura electrónica fueron realizados mediante DFT en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), usando el funcional híbrido B3LYP [25–27] y

la base gaussiana desarrollada por Pople 6-31G(d,p). En esta base las capas internas se representan por una gaussiana que es combinación lineal de seis primitivas y las de valencia por dos gaussianas, una que resulta de una combinación lineal de tres funciones primitivas y otra gaussian simple. Además esta base incluye funciones de polarización que son funciones tipo p para los hidrógenos que tienen valores de momento angular más altos que aquellos que presentan los orbitales atómicos ocupados para el átomo correspondiente y funciones de polarización tipo d para el resto de átomos no hidrógenos. El funcional B3LYP se escogió debido a su gran versatilidad a la hora de estudiar sistemas orgánicos enlazados covalentemente.

Como programa de calculo se uso el Gaussian 09 [28] que se encuentra implementado en la supercomputadora de la UNAM, kanbalam y en el cluster del Instituto de Ciencias Nucleares donde también se hicieron varios de los cálculos. Los parámetros de convergencia fueron los que tienen por default el programa Gaussian 09 y que corresponden en el caso de optimización de geometría a parámetros de convergencia finos. A los valores termodinámicos reportados se les ajusto mediante el factor de escala de 0.98 reportado por diferentes autores para el funcional B3LYP y la base 6-31G(d,p) [29, 30].

La formación de los aductos puede ser expresada de acuerdo a la siguiente ecuación química



donde N denota al nucleófilo (metilamina o metiltiol) y n es la cantidad de unidades de metilamina o metiltiol adicionadas al C_{60} . Para calcular las energías de formación de cada uno de los posibles aductos estudiados se usaron las Ec.2.45 y Ec.2.47 dependiendo si se incluye o no la energía de deformación, respectivamente. Por ejemplo para la primer adición de metilamina o metiltiol al fullereno C_{60} suponiendo que se desea calcular solo el aducto resultante de la adición 6,6, la Ec.2.45 toma la forma:

$$\Delta E_{for} = E_{A(6,6)} - E_N - E_{(C_{60})}, \quad (4.1)$$

donde $E_{A(6,6)}$ es la energía absoluta del aducto 6,6 y E_N , $E_{(C_{60})}$ son las energías absolutas del nucleófilo y el C_{60} respectivamente. Para las subsecuentes adiciones nucleófilicas, el i -ésimo isómero con la más baja energía de formación es escogido como reactivo de partida para la próxima adición ($A(n+1)$). Este proceso se sigue hasta completar 10 unidades de nucleófilo adicionado. Para estos casos la Ec.2.45 se puede reescribir como:

$$\Delta E_{for}^{j(n+1)} = E_{Aj(n+1)} - E_N - E_{Ai(n-1)}, \quad (4.2)$$

donde $E_{Aj(n+1)}$ es la energía del j -ésimo isómero en la adición de estudio y $E_{Ai(n-1)}$ es el isómero más estable energéticamente de la adición precedente.

Para evaluar la estabilidad termodinámica en un rango de temperaturas (0 – 1000 K) para los aductos estudiados en cada una de las adiciones, nosotros aplicamos la energía libre de Helmholtz derivada del ensamble canónico [38]. Para calcular la energía libre de Helmholtz (F) usamos la Ec.2.63 y para calcular el cambio de ésta para cada aducto utilizamos la Ec.2.65. En el calculo de F para la primer adición de metilamina o metiltiol al C_{60} , usamos el hecho de que dicha adición ocurre sobre el enlace 6,6 y que existen 30 enlaces C=C 6,6 en el fullereno, es decir, 60 posibilidades isoenergéticas (sección4.4.1) en

las cuales puede ocurrir la adición. Por lo tanto la función de partición para este sistema se puede expresar de la forma:

$$\begin{aligned} Q_{A(n=1)}(T) &= e^{\beta(60 \times E_{A(6,6)})} \\ &= e^{(60)} + e^{\beta(E_{A(6,6)})}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

que al reemplazar en la Ec.2.63 se obtiene

$$\begin{aligned} F_{A(n=1)}(T) &= -k_B T \ln[e^{(60)} + e^{\beta(E_{A(6,6)})}] \\ &= E_{A(6,6)} - k_B T \ln 60. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Para el resto de casos, es decir, para todos los posibles isómeros obtenidos para cada aducto C₆₀N_n con $n = 2 - 10$, la función de partición se obtiene a partir de la energía electrónica de todos los aductos estudiados en un paso de adición. Es decir,

$$Q_{A(n+1)}(T) = \sum_j e^{\beta(E_{A_j(n+1)})}, \quad (4.5)$$

donde j es el número de aductos estudiados en cada adición de n unidades de nucleófilo. La función de Helmholtz se calcula entonces como

$$F_{A(n+1)}(T) = -k_B T \ln Q_{A_j(n+1)}(T), \quad (4.6)$$

y ΔF se obtiene como

$$\Delta F_{A(n+1)}(T) = F_{A_j(n+1)}(T) - F_{A_i(n-1)}(T), \quad (4.7)$$

donde $F_{A_i(n-1)}$ es la energía de Helmholtz, a una determinada temperatura, del conjunto de aductos de la adición precedente. La Ec.4.6 se obtuvo a partir de un ensamble considerando todas las energías electrónicas en cada una de las adiciones, en dicho ensamble no se tuvo en cuenta las energías vibracionales, rotacionales o de translación. Para calcular $\Delta F_{A(n+1)}(T)$ (Ec.4.7) se usó el valor de la función de Helmholtz de la etapa de adición anterior, por lo tanto el valor de $\Delta F_{A(n+1)}(T)$ solo nos permite hacer comparaciones entre pasos de adición contiguos, es decir a primeros vecinos. Lo anterior indica que si por ejemplo quisiéramos estudiar la espontaneidad de las adiciones cuando $n = 4$ solo la podríamos comparar con el conjunto de adiciones cuando $n = 3$ y cuando $n = 5$.

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Monoadición de metilamina y metiltiol al C₆₀

Para la adición de una unidad de metilamina y metiltiol al C₆₀ se consideraron tres posibles productos en cada caso. Debido a la gran capacidad de aceptar electrones que tiene el C₆₀ (LUMO triplemente degenerado), este sera el electrófilo mientras que la metilamina y metiltiol actuaran como nucleófilos en estas reacciones. La Fig.4.3 muestra las estructuras optimizadas mediante DFT para los posibles aductos obtenidas tanto en la adición 1,2 como en la adición 1,4 para una unidad de metilamina y metiltiol al C₆₀. A su vez en la

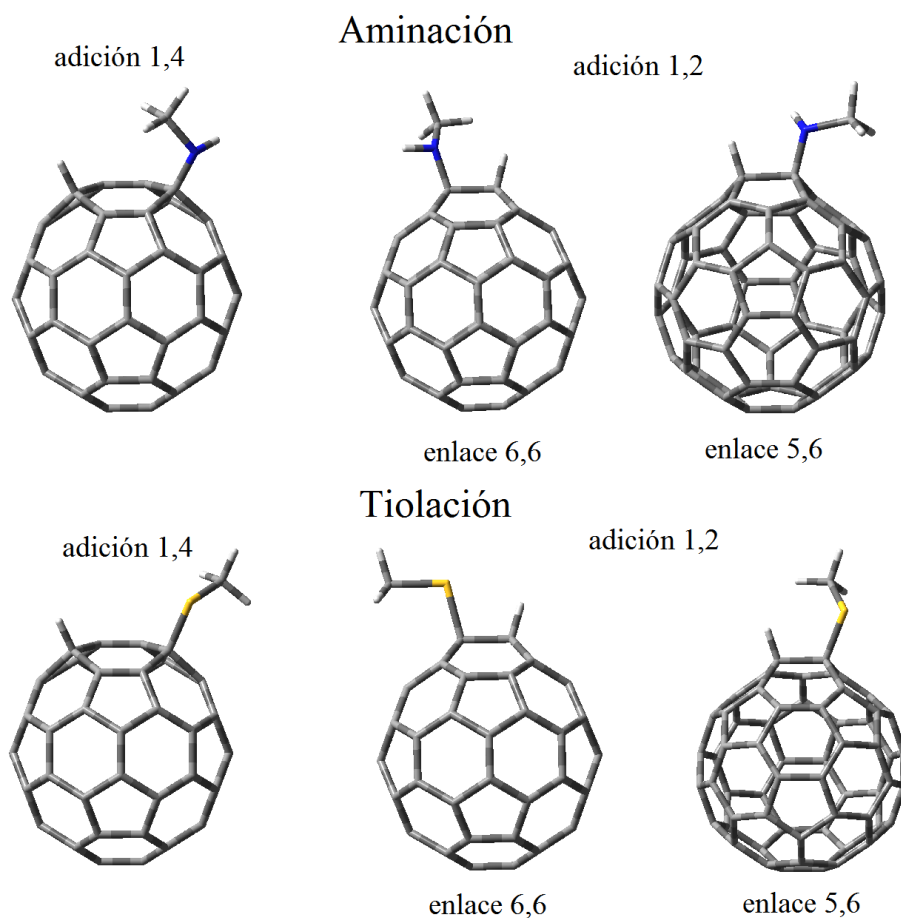


Figura 4.3: Estructuras optimizadas para la adición de una unidad de metilamina y metiltiol al C_{60}

adición 1,2 estudiaremos dos posibilidades que involucran la reacción en un enlace 5,6 o 6,6 del fullereno.

Como se puede ver la Fig.4.3, la deformación sufrida por los enlaces del fullereno C_{60} al reaccionar con metilamina y metiltiol es evidente y es un factor que para nuestro conocimiento no ha sido considerado en el análisis teórico de estas reacciones.

La Tabla4.2 muestra el resumen de las energías de formación, deformación y disociación a 0 K y de las entalpías y energía libre de Gibbs de reacción para la adición 1,2 (en los enlaces 5,6 y 6,6) y 1,4 de una unidad de metilamina y metiltiol al fullereno C_{60} . El cálculo de las tres últimas cantidades presupone el conocimiento de las frecuencias vibracionales de las especies involucradas en la reacción, sin embargo las frecuencias harmónicas vibracionales son típicamente mas largas que las frecuencias fundamentales observadas experimentalmente [31]. La sobreestimación por parte de los métodos teóricos de las frecuencias vibracionales experimentales se ha encontrado ser relativamente uniforme y como resultado esto puede ser corregido mediante un factor de escala previamente identificado para un funcional y base dados. En el caso del par funcional base B3LYP/6-31g(d,p) se ha reportado un factor de escala de 0.98, con el cual se supone que las frecuencias teóricas serán muy similares a

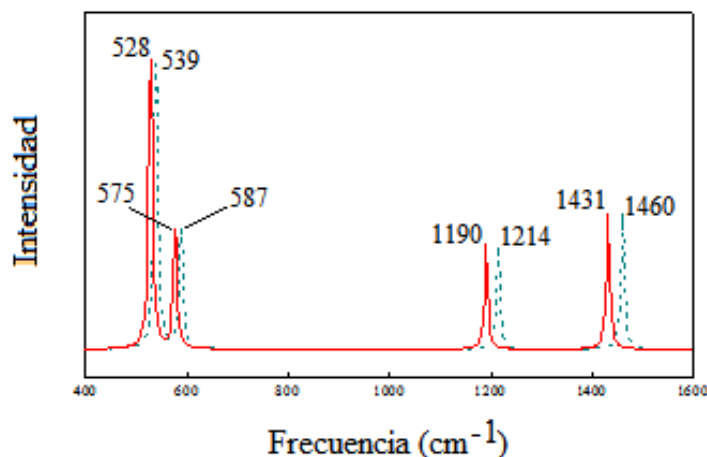


Figura 4.4: Espectro IR del fullereno C_{60} calculado mediante DFT a un nivel B3LYP/6-31g(d,p). Al espectro con línea roja se le multiplica por el factor de escala de 0.98, mientras que el espectro con línea punteada verde no se le multiplica por dicho factor

las experimentales [29, 30]. Para comprobar la veracidad o falsedad de la anterior afirmación y de esa forma decidir si aplicamos dicha corrección en esta tesis, nosotros calculamos el espectro infrarrojo (IR) teórico del fullereno C_{60} con y sin corrección por el factor de escala y lo comparamos con los valores experimentales (Fig.4.4).

Se ha encontrado experimentalmente que el C_{60} absorbe en el infrarrojo principalmente en 4 bandas, 527 cm^{-1} , 576.5 cm^{-1} , 1182.5 cm^{-1} y 1429 cm^{-1} . Si comparamos nuestros dos espectros teóricos mostrados en la Fig.4.4 con los anteriores resultados experimentales, encontramos que para el espectro multiplicado por el factor de escala se encuentra en promedio una diferencia de 3.1 cm^{-1} de discrepancia mientras que para el espectro que no está multiplicado por dicho factor la diferencia en promedio entre las frecuencias teóricas

Tabla 4.2: Energías de formación sin y teniendo en cuenta la deformación obtenidas a 0 K y entalpías y energías libres de Gibbs de reacción obtenidas a 298 K para la adición de una unidad de metilamina y metiltiol al C_{60}

Nucleófilo	Tipo de adición	Energías calculadas kcal mol^{-1}					
		ΔE_{for}	ΔE_{def}	ΔE_{for}^{def}	E_{dis}	ΔH_r^{298K}	ΔG_r^{298K}
metilamina	1,4	6.21	44.08	50.29	8.55	7.92	20.86
	1,2 (enlace 6,6)	-1.62	39.57	37.95	1.03	0.31	13.50
	1,2 (enlace 5,6)	16.99	42.84	59.84	18.94	18.37	31.20
metiltiol	1,4	3.61	39.78	43.38	6.75	6.50	18.86
	1,2 (enlace 6,6)	-3.01	36.88	33.87	0.50	0.12	12.79
	1,2 (enlace 5,6)	16.28	41.84	58.12	19.15	18.89	31.41

y experimentales es de 21.5 cm^{-1} , con lo cual queda comprobado que el factor de escala es necesario si queremos obtener frecuencias similares a las experimentales. Los valores de las energías de disociación, entalpías y energías libres de Gibbs reportadas en la Tabla 4.2, han sido calculadas usando dicho factor.

Analizando los valores de ΔE_{for} mostrados en la Tabla 4.2 para ambos nucleófilos, se concluye que el isómero obtenido de la adición 1,2 en el enlace 6,6 es el más estable de los tres estudiados en cada caso, además se concluye que la reacción de C_{60} con una unidad de metiltiol es más favorecida energéticamente que la adición de metilamina. Para la reacción de C_{60} con metilamina, la adición 1,2 en el enlace 6,6 es 7.83 y $18.61 \text{ kcal mol}^{-1}$ más estable que las adiciones 1,4 y 1,2 en el enlace 5,6, respectivamente. Mientras para la reacción de C_{60} con metiltiol estas diferencias son de 6.61 y $19.29 \text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto a la adición 1,4 y 1,2 en el enlace 5,6, respectivamente. Las diferencias en ambos casos son muy similares y muestran que la adición 1,4 es en ambos casos más energéticamente favorable (por más de 10 kcal mol^{-1}) que la adición 1,2 en el enlace 5,6 lo cual es un resultado sorprendente y no identificado hasta el momento. La adición en los carbonos 6,6 del fullereno C_{60} son más favorecidas debido a que este enlace es ligeramente más corto, es decir, tiene un mayor carácter de enlace doble que el enlace 5,6 por ejemplo y como se sabe desde hace mucho tiempo las adiciones nucleófilicas ocurren en enlaces dobles y no en enlaces con carácter de enlace simple.

La ΔE_{def} es de acuerdo a la Ec. 2.48 la suma de las energías de deformación de la amina y el fullereno C_{60} , sin embargo la deformación sufrida por la amina es tan pequeña que puede ser despreciada, de esta forma el valor de ΔE_{def} reportado en la Tabla 4.2 corresponde solamente a la energía de deformación sufrida por el C_{60} . Como se puede ver las energías de deformación son muy altas con valores promedio de $\approx 40 \text{ kcal mol}^{-1}$. La adición 1,2 en el enlace 6,6 es la que presenta la menor energía de deformación para ambos nucleófilos, mientras la adición 1,4 y la adición 1,2 en el enlace 5,6 son las que presentan el mayor valor para la reacción con metilamina y metiltiol respectivamente. Si tenemos en cuenta estas energías de deformación y calculamos ΔE_{for}^{def} , obtenemos valores con energías repulsivas muy altas indicando poca estabilidad energética de los productos obtenidos con cada una de las tres adiciones. Las energías de disociación por su parte tienen para todas las adiciones valores positivos, era de esperarse que todos los valores aumentaran positivamente ya que aquí se tiene en cuenta la energía de vibración de punto cero la cual es siempre positiva. De acuerdo al anterior análisis energético hecho a 0 K , si se toma como criterio de estabilidad energética la ΔE_{def} , se obtiene que la adición en el enlace 6,6 es la más favorecida energéticamente tanto para la primera adición de metilamina como para la adición de una unidad de metiltiol. Esto concuerda con otros trabajos reportados en la literatura para sistemas amino- C_{60} [17, 19, 20]. Sin embargo si se tiene en cuenta la energía de deformación, se obtiene que ninguno de los tres aductos posibles para una primera adición nucleófila son favorecidos energéticamente.

La Tabla 4.2 también muestra las entalpías de reacción calculadas a 298 K para cada una de las posibles adiciones de metilamina y metiltiol con C_{60} . De acuerdo a los resultados, las tres posibilidades (adición 1,4 y 1,2 en los enlaces 5,6 y 6,6) de adición al fullereno son procesos endotérmicos. La adición menos endotérmica, es decir la que menos energía debe ganar para poder realizarse y por lo tanto la adición más probable bajo este criterio, es la adición 1,2 en el enlace 6,6 y la adición que debe ganar más energía y por ende la menos

probable es la adición 1,2 en el enlace 5,6. El cambio de la energía libre de Gibbs nos indica la espontaneidad de una reacción, de esta forma si $\Delta G_r < 0$ la reacción es espontánea, mientras que si $\Delta G_r > 0$ la reacción no es espontánea en esa dirección. Los resultados de la Tabla 4.2 indican que las adiciones de metilamina y metiltiol al C₆₀ son procesos no espontáneos ya que en todos los casos ΔG_r tiene valores positivos siendo la adición 1,2 en el enlace 6,6 la de menor valor y la adición 1,2 en el enlace 5,6 la de mayor valor. De acuerdo a los resultados de la entalpía y energía libre de Gibbs, para que la reacción de una unidad de metilamina y metiltiol al C₆₀ ocurra debe existir un factor externo (como altas temperaturas) que ayuden a que se de la reacción, ya que esta es endotérmica y no espontánea en esa dirección.

De otro lado en el marco de la teoría de funcionales de la densidad, el uso de los orbitales moleculares de Kohn-Sham ha sido recomendado por muchos autores [32, 33] como una legítima herramienta para hacer estimaciones, interpretaciones y predicciones de las propiedades físicas y químicas de las moléculas. Teniendo en cuenta lo anterior, nosotros usamos el gap ($E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) para dilucidar la reactividad de nuestros sistemas. Inicialmente calculamos el gap de los tres reactivos obteniendo valores de 8.55, 7.20 y 2.76 eV para la metilamina, metiltiol y C₆₀ respectivamente. Tomando el gap experimental del C₆₀ como patrón de comparación de nuestros gap teóricos se concluye que nuestros valores son ≈ 1 eV mayores que los experimentales. Mas que obtener una concordancia exacta entre el gap teórico y el experimental nuestro objetivo es comparar las tendencias, por lo tanto la diferencia encontrada entre los valores no influye en nuestro análisis. Un término muy útil que esta asociado directamente con la reactividad y el gap HOMO-LUMO es la dureza química (η), esta se puede calcular por medio del gap como [34, 35],

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO}). \quad (4.8)$$

Los valores de η calculados con la anterior ecuación fueron 4.27, 3.6 y 1.38 para la metilamina, metiltiol y C₆₀ respectivamente. Basándonos en los conceptos de dureza y suavidad propuestos por Ralph Pearson en 1963 [36], según los cuales los ácidos duros prefieren reaccionar con bases duras y viceversa, nosotros concluimos que el fullereno C₆₀ que debido a su bajo valor de η puede ser considerado como un ácido débil es poco afín a reaccionar con una unidad de metilamina y metiltiol las cuales actúan como bases fuertes (valores grandes de η). Además debido a que el valor de la dureza es menor para el metiltiol que para la metilamina, la teoría propuesta por Ralph Pearson nos dice que el metiltiol es mas afín a reaccionar con el fullereno C₆₀. Ambas afirmaciones concuerdan con los valores de la energía de formación y entalpías de reacción según las cuales la adición de metiltiol al C₆₀ es mas favorecida energéticamente que la adición de metilamina.

En cuanto a los productos obtenidos, cuando la metilamina se adiciona al fullereno C₆₀ se obtienen valores de gap de 2.55, 1.84 y 2.57 eV lo que se traduce en valores de η de 1.27, 0.92, 1.28 para la adición 1,2 en el enlace 6,6 y 5,6 y para la adición 1,4, respectivamente. Lo anterior indica que la adición de metilamina “suaviza” (químicamente) al C₆₀ ($\eta = 1.38$), es decir lo vuelve un poco más reactivo. Este efecto es mayor para la adición 1,2 en el enlace 5,6 donde $\eta = 0.92$ indicando un ácido suave. Los productos obtenidos por la adición 1,2 en el enlace 6,6 y adición 1,4 son muy similares indicando una reactividad similar. Por su parte, cuando ocurre la reacción de metiltiol y C₆₀ se obtienen valores de gap de 2.53, 1.81 y 2.54

eV para la adición 1,2 en el enlace 6,6 y 5,6 y para la adición 1,4, respectivamente. Al igual que en el anterior caso, la adición de metiltiol “suaviza” al C_{60} haciéndolo más reactivo, especialmente el producto obtenido de la adición 1,2 en el enlace 5,6 para el cual $\eta = 0.90$, indicando una especie muy reactiva. Para la adición 1,2 en el enlace 6,6 se obtiene un valor de $\eta = 1.26$ que es muy similar al obtenido para metilamina y para la adición 1,4 se obtiene un $\eta = 1.27$ que también es similar al valor encontrado para metilamina. Los resultados de dureza química obtenidos para la adición 1,2 en el enlace 5,6 tanto para metilamina como para metiltiol indican una especie muy reactiva, lo cual puede interpretarse también como una baja estabilidad de dichos productos. Esto concuerda con los resultados mostrados en la Tabla4.2, en donde dicha adición era la menos estable energéticamente y por ende la menos probable.

En conclusión se encontró que la adición de metilamina y metiltiol al C_{60} no es favorable energéticamente y no es un proceso espontáneo. Los resultados sin embargo muestran que de darse esta reacción la cual es endotérmica para ambos nucleófilos el sitio más probable de adición sería el enlace 6,6 del C_{60} . El segundo sitio más probable es que ocurra la adición 1,4 y por último el sitio menos probable donde ambas moléculas se pueden adicionar al C_{60} es en un enlace 5,6. El próximo paso es estudiar la adición múltiple para lo cual solo nos concentraremos en estudiar las adiciones 1,2 que ocurren en enlaces 6,6 ya que como vimos en esta sección son las mas probables.

4.4.2. Múltiple adición de metilamina y metiltiol al C_{60}

Para estudiar la múltiple adición tuvimos en cuenta los resultados encontrados y reportados por nosotros para la adición de metilamina a C_{60} [20]. De acuerdo a este trabajo la estabilidad energética de los aductos obtenidos para múltiples adiciones era mayor en la zona cercana a la adición mas estable que la precedía y menor para la zona del fullereno opuesto a dicha adición, la Fig.4.5 muestra esquemáticamente lo anterior.

Usando como base las tendencias mostradas en la Fig.4.5, nosotros estudiamos los isómeros mas probables para subsecuente aminación o tiolación, para lo cual hicimos optimización de geometría y posterior cálculos de frecuencias a varios de los posibles aductos que se obtendrían por adición de metilamina o metiltiol en la zona verde y roja de la Fig.4.5. Las energías de formación, gap y parámetros termoquímicos calculados para todos los posibles aductos obtenidos en la adición de dos a diez unidades de metilamina y metiltiol al C_{60} se muestran en la Tabla2 y Tabla3 del Anexo A, respectivamente. En estas tablas la energía de deformación no se esta teniendo en cuenta ya que ésta es aproximadamente constante para todas las adiciones. Por ejemplo, para la adición de 2 unidades de metilamina se obtiene una energía de deformación de $38.03 \text{ kcal mol}^{-1}$, para la adición de 7 unidades la energía de deformación es de $38.14 \text{ kcal mol}^{-1}$. El cambio es mínimo en ambas adiciones, además los valores son muy similares a la energía de deformación reportada para la primera adición de metilamina (Tabla4.2), por lo tanto y debido a la gran diferencia en magnitud que hay entre ΔE_{for} y ΔE_{def} , nosotros decidimos omitir esta cantidad de los análisis para la poliadición. Cabe anotar que el mismo comportamiento ocurre con energía de deformación en para la adición de metiltiol.

La numeración usada en cada tabla (Tabla2 y Tabla3 del Anexo A) para especificar el sitio de la adición proviene del diagrama de Schlegel [37] (Fig4.6). En cada adición,

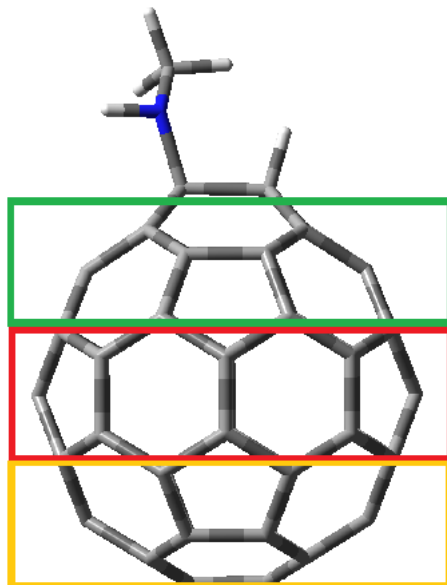


Figura 4.5: Estabilidad energética de los posibles aductos obtenidos para una segunda adición de metilamina al C_{60} . El recuadro verde indica una alta estabilidad, el rojo una estabilidad media y el azul es una baja estabilidad. Tomado de Ref.[20]

la reacción más estable termodinámicamente se escoge como reactivo de partida para la posterior aminación o tiolación, así su posición en el diagrama de Schlegel queda ya fijada mientras que las otras posiciones quedan libres, es por eso que las numeraciones en las tablas se repiten. Además de los números provenientes del diagrama de Schlegel, para cada aducto se especifica la letra N, S y H para indicar que a dicho carbono se adicionan el $-NHCH_3$, $-SCH_3$ y $-H$ respectivamente.

Los valores de la energía de formación calculados y reportados a 0 K en la Tabla2 y Tabla3 del Anexo A para la adición de metilamina y metiltiol respectivamente se pueden usar como un parámetro inicial para medir la estabilidad energética de todos los aductos estudiados. De acuerdo a este criterio, los aductos más estables energéticamente en cada adición tanto para aminas como para tioles siguen la regioselectiva ilustrada en la Fig.4.6 mediante líneas repintadas. Este patrón de reactividad indica que la adición preferente siempre se lleva a cabo en uno de los dos enlace 6,6 del mismo hexágono donde ocurrió la adición inicial. Esto se debe a que como ya mencionamos antes la adición a un enlace 6,6 provoca una localización electrónica inmediata en los otros dos enlaces 6,6 del mismo hexágono lo cual les confiere un alto carácter de enlace doble facilitando la adición nucleofílica. Sin embargo la regioselectividad indicada en la Fig.4.6 mediante líneas repintadas también muestra que la adición se da en forma de una cadena en zig-zag que rodea por completo al fullereno

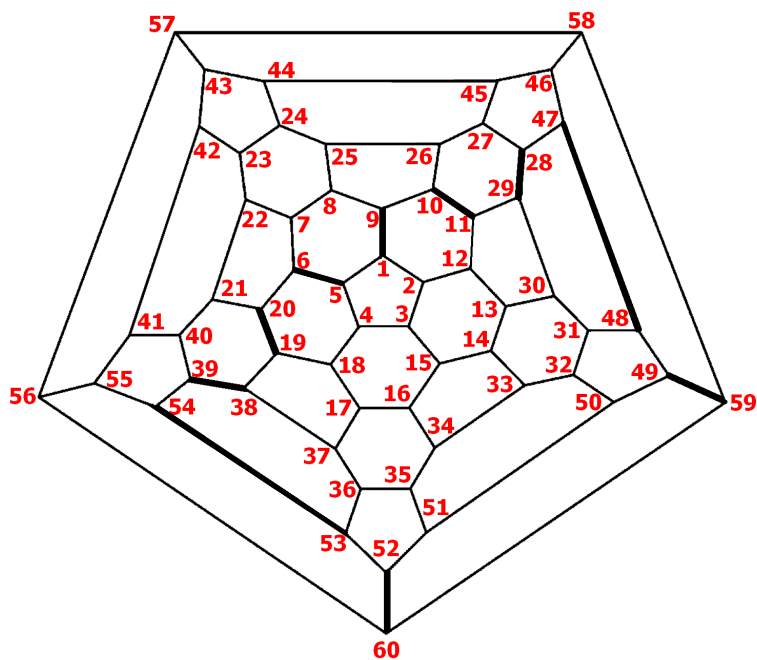


Figura 4.6: Diagrama de Schlegel para el C_{60} donde los enlaces en negrilla indican los sitios más favorecidos en cada aminación y tiolación

y se une en la adición 10. Esta adición en zig-zag se da, por ejemplo para el caso de las aminas, de forma alternada entre $-NHCH_3$ y $-H$. Lo anterior es probablemente debido a que este patrón de adición es más simétrico que si la adición hubiese ocurrido en el otro enlace 6,6 del hexágono inicial de adición. Este patrón de reactividad es consistente con los resultados encontrados y reportados por nosotros en un estudio teórico también con DFT de la adición de metilamina a C_{60} [20].

La Fig.4.7 muestra las energías de formación para los aductos más estables desde $n = 1 - 10$ en función de la cantidad de unidades de metilamina o metiltiol adicionadas al fullereno C_{60} . Como se ve en la figura, la adición de 10 unidades es tanto para aminas como para tioles la adición más estable energéticamente. Para la adición de 10 unidades de metilamina por ejemplo, la energía de formación es de $-18.70 \text{ kcal mol}^{-1}$ lo cual es más bajo en $11.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ que la segunda adición más estable (adición de 5 unidades). La razón del porque dicha adición es tan energéticamente favorable probablemente se deba a que la adición de 10 unidades produce un aducto con mayor simetría que el resto de los isómeros. La segunda adición más favorable energéticamente en ambos casos es la adición de 5 unidades, mientras que la adición de 1 unidad es la menos favorable. Al comparar las gráficas para ambos nucleófilos se concluye que en general la adición de metilamina produce aductos más estables energéticamente que la adición de metiltiol al C_{60} , lo cual se puede traducir a nivel experimental como una mayor facilidad del fullereno a la aminación que a la tiolación en fase gaseosa.

De acuerdo a los resultados reportados en la Tabla2 y Tabla3 del Anexo A el gap y por ende la dureza η de los aductos dentro de una adición muestran un comportamiento

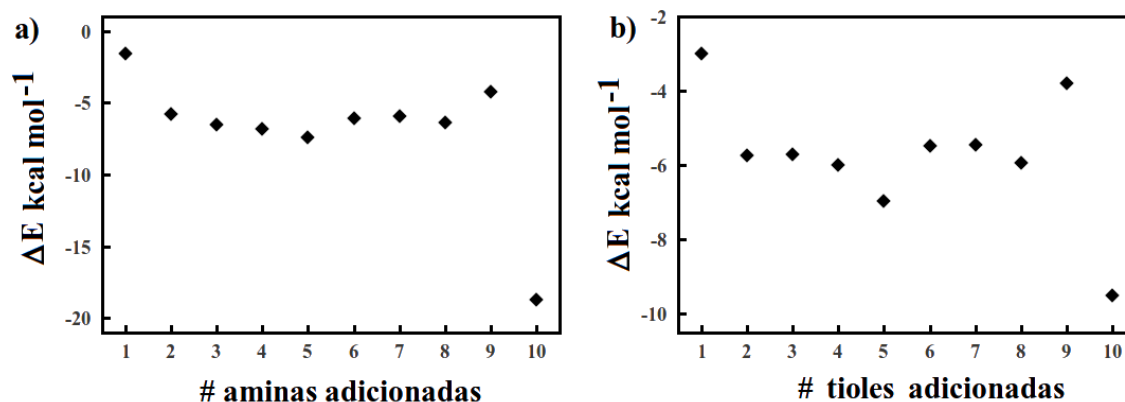


Figura 4.7: Energías de formación a 0 K para los aductos más favorecidos energéticamente en la adición de 1 a 10 unidades de (a) metilamina y (b) metiltiol al C_{60}

aleatorio que no coincide con la estabilidad energética indicada por la energía de formación. Un comportamiento evidente es que a medida que la cantidad de unidades de nucleófilo va aumentando, el gap de los aductos resultantes también aumenta. Lo anterior es consecuencia de que tanto el gap de la metilamina (8.54 eV) como el del metiltiol (7.2 eV) son muy altos y por ende un aumento de la cantidad de ambas moléculas amplía la brecha entre HOMO y LUMO en el aducto. Para ambos casos se cumple que la adición de 1 a 4 unidades “suaviza” al C_{60} ya que rebaja su gap y por ende η , mientras para la adición de 5 o más unidades, el gap del aducto $C_{60}Nn$ es mayor que el del fullereno, lo que indica que la adición de 5 o más unidades de metilamina o metiltiol “endurece” al C_{60} . Si tomamos en cuenta la teoría ácido-base duro-blando, se podría suponer que a medida que se aumenta el valor de n en el aducto $C_{60}Nn$ se hace un ácido más fuerte y por lo tanto más rápida y vigorosa será la posterior reacción de adición con metilamina y metiltiol (bases duras). Esto coincide con los resultados de la energía de formación según los cuales la primera adición es la menos favorecida mientras que la quinta y décima adición sean las más favorecidas energéticamente. Por último comparando los valores del gap, se concluye que en general los aductos obtenidos al adicionar metilamina tienen un gap más grande, es decir que son más estables (menos reactivos) que los obtenidos con las mismas unidades de metiltiol adicionadas al fullereno. Esto también concuerda con los resultados encontrados con la energía de formación e ilustrados en la Fig.4.7.

4.4.2.1. Análisis termoquímicos

Nuestro primer objetivo en esta parte es encontrar los aductos más estables termodinámicamente en cada adición. Como parámetro de estabilidad inicial usaremos por primera vez para estos sistemas, la entalpía de reacción. Como ya sabemos entre menor sea el valor de la entalpía, más exotérmica es la reacción y por lo tanto más estable termodinámicamente es el aducto obtenido.

Para obtener la entalpía de reacción es necesario hacer un cálculo de frecuencias, sin embargo debido al gran tamaño de los aductos obtenidos al adicionar 9 y 10 unidades de metilamina y metiltiol al C_{60} , el cálculo de frecuencias para ambas adiciones y con ambos

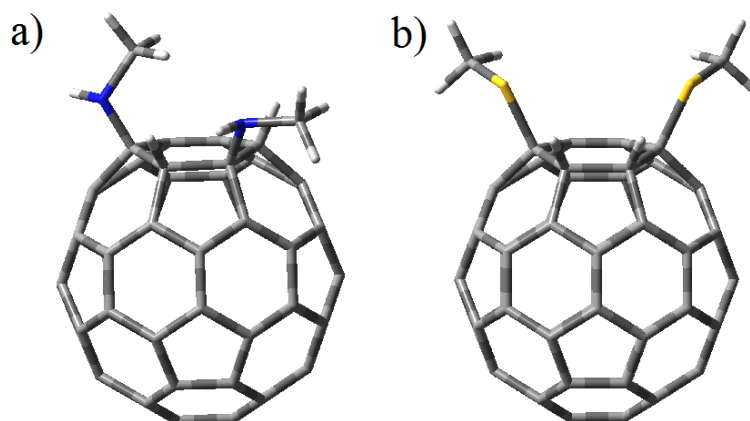


Figura 4.8: Diferencias en la adición de dos unidades de (a) metilamina y (b) metiltiol al C_{60}

nucleófilos no alcanzó la convergencia. De esta forma los análisis termoquímicos solo son obtenidos para la adición de 1 hasta 8 unidades de nucleófilo adicionados.

De la Tabla2 y Tabla3 del Anexo A, se observa que la entalpía de reacción muestra la misma tendencia en estabilidad que la energía de formación y disociación a 0K. Es decir, que el patrón de reactividad indicado en la Fig.4.6 mediante líneas repintadas es correcto tomando como criterio la estabilidad termodinámica indicada por la entalpía de reacción

En general el patrón de regioselectividad del fullereno C_{60} hacia la adición de metilamina y metiltiol fue el mismo, sin embargo las posiciones en las cuales se ubica el grupo $-SCH_3$ y $-H$ es inverso al que se ubican los grupos $-NHCH_3$ y $-H$ en la segunda adición. La Fig4.8 muestra la estructura mas favorecida energéticamente para la segunda adición de ambas especies. Mientras en la adición de metilamina el grupo $-NHCH_3$ y $-H$ se alternan posiciones, en la adición de tioles el $-H$ de la segunda adición se ubica al lado del H de la primer adición (reactivo). Tal vez esto se deba al efecto electrodonador del grupo $NHCH_3$ que hace que los carbonos contiguos queden parcialmente cargados negativamente favoreciendo la adición de H^+ , mientras que el grupo SCH_3 tiene un efecto débilmente electroatractor que hace que los carbonos contiguos queden parcialmente cargados positivamente restringiendo levemente la adición de H^+ en dicho carbono. A partir de la adición de tres unidades, el patrón de reactividad es exactamente el mismo para ambos nucleófilos.

Las estructuras optimizadas para los isómeros más favorecidos termodinámicamente en cada aminación y tiolación desde $n = 2$ hasta $n = 10$ unidades, se muestran en las Fig4.9 y Fig4.10, respectivamente. Los sitios preferentes en cada adición se encuentran siempre en los carbonos vecinos a donde han ocurrido las anteriores adiciones. La explicación de esta regioselectividad se debe a como ya se había dicho antes, un aumento de la localización de electrones los enlaces 6,6 del anillo donde ocurrió la adición inicial. Las estructuras optimizadas muestran como la adición ocurre como una cadena en forma de zig-zag que se ubica en el centro del fullereno y se une en la adición de 10 unidades.

Para responder nuestra pregunta inicial acerca de cual es el isómero obtenido cuando se hace la reacción experimental en fase gaseosa de metilamina y metiltiol con C_{60} se debe tener en cuenta tanto la estabilidad termodinámica como el comportamiento cinético de

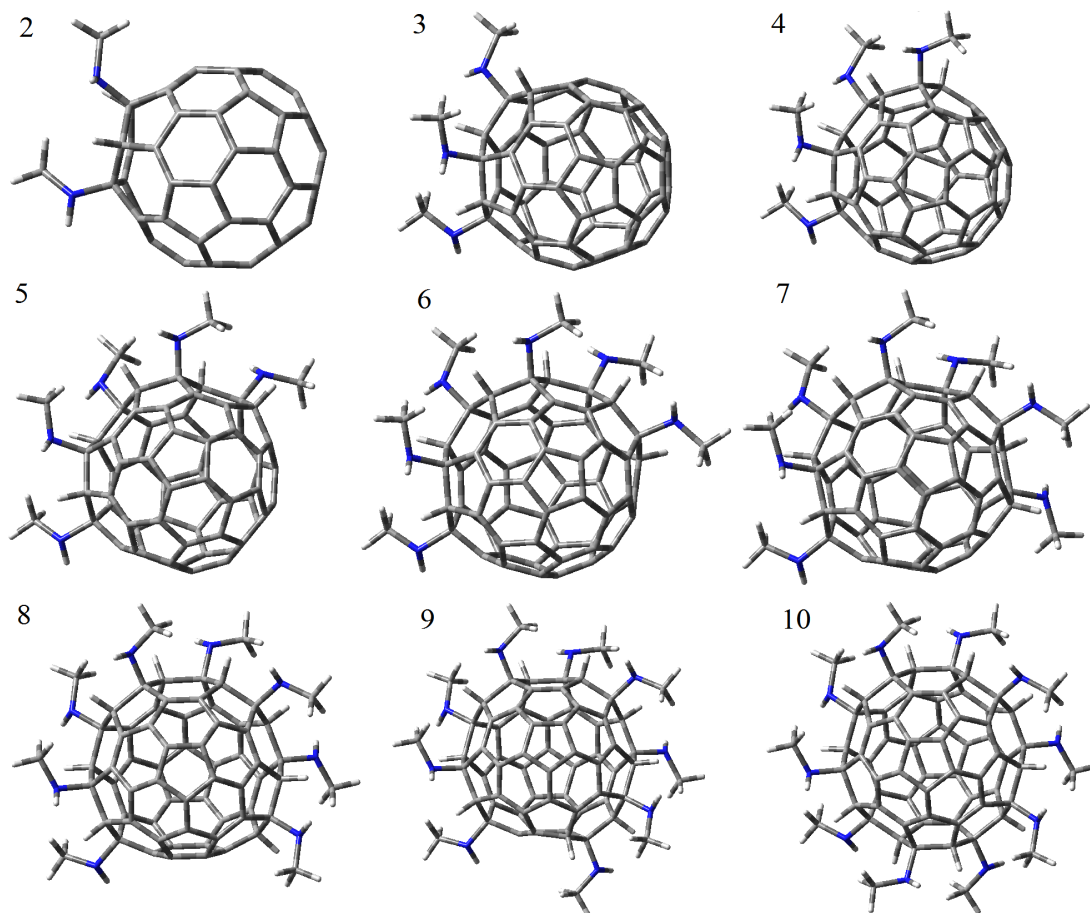


Figura 4.9: Estructuras optimizadas de los isómeros más estables energéticamente al adicionar de 2 a 10 unidades de metilamina al C_{60}

la reacción. Desafortunadamente en esta tesis no se obtuvo el comportamiento cinético de la formación de los aductos debido a la dificultad inherente con la relación de tamaño de nuestros sistemas y nivel de teoría. De esta forma solo nos basaremos en la estabilidad termodinámica para resolver dicha inquietud. La Fig.4.11 muestra los valores de la entalpía de reacción para los isómeros más favorecidos en la adición de 1 hasta 8 unidades de nucleófilo ¹. La única reacción endotérmica corresponde a la adición de una unidad tanto de metilamina como de metiltiol. Esto refuerza la idea plasmada anteriormente con el análisis de la energía de formación y el valor de la dureza η , según la cual la adición de una unidad es la reacción más difícil de todas las posibles adiciones. El comportamiento de ambas gráficas es muy similar mostrando inicialmente un decaimiento desde $n = 2$ hasta $n = 5$ y luego un posterior aumento hasta $n = 8$. La adición de 5 unidades es la reacción más exotérmica y por ende más estable en ambos casos. Luego la cuarta y octava adición son las que tienen las entalpías menores y por ende las que le sigue en estabilidad a la quinta adición. También, de acuerdo a la Fig.4.11 la adición de metilamina se da mediante reacciones más exotérmicas

¹Los isómeros obtenidos para la adición de 9 y 10 unidades de nucleófilo no se muestran debido a que no se alcanzó la convergencia en los cálculos de frecuencias

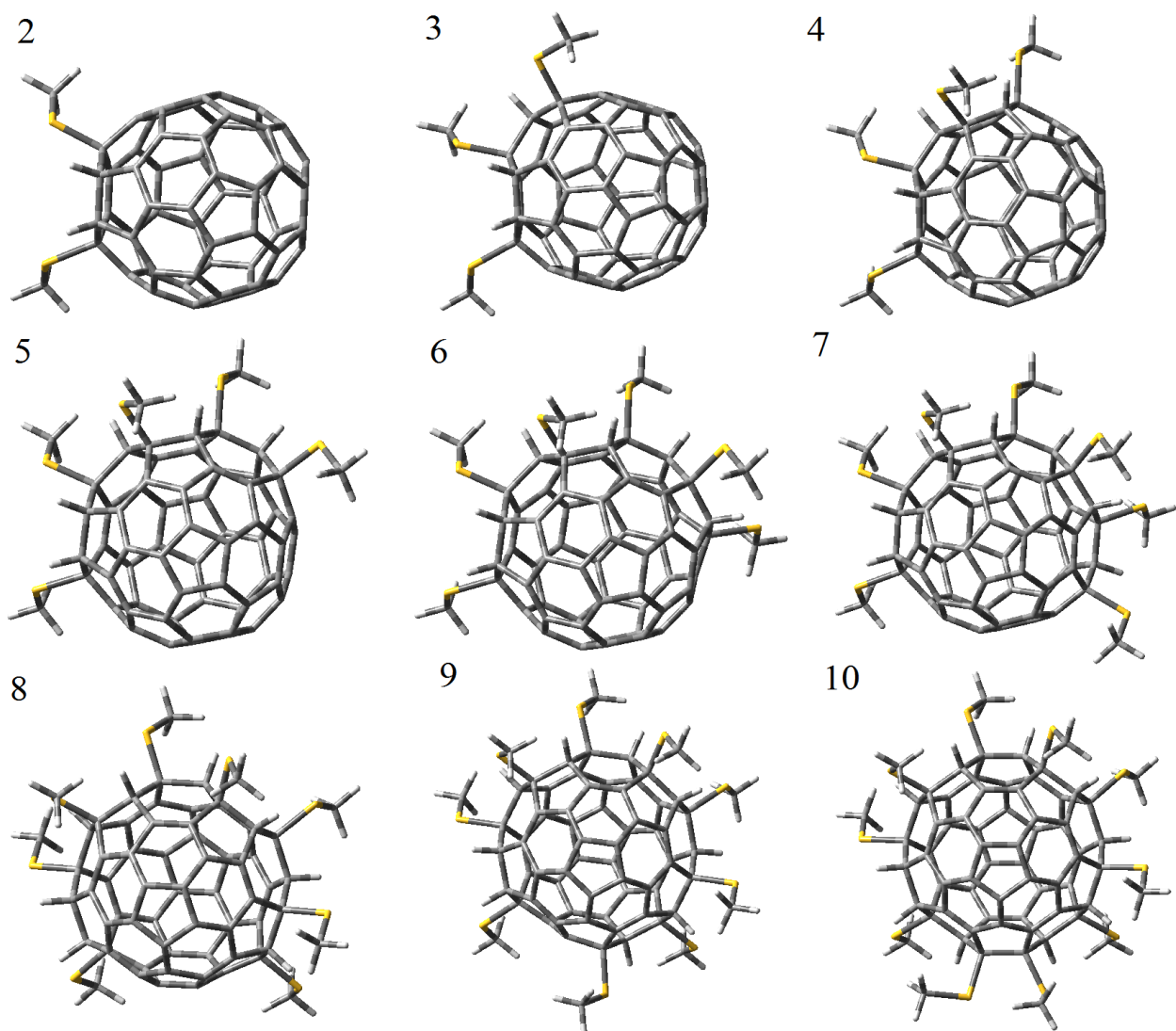


Figura 4.10: Estructuras optimizadas de los isómeros más estables energéticamente al adicionar de 2 a 10 unidades de metiltiol al C_{60}

que las que ocurren en la adición de tioles, con lo cual se concluye que es más fácil hacer una aminación que una tiolación en fase gaseosa al C_{60} . Esta conclusión concuerda con la obtenida a partir del análisis de la dureza y de las energías de formación a 0 K.

De otro lado el cambio de la energía libre de Gibbs nos da una indicación de la espontaneidad de una reacción. Los valores encontrados de ΔG_r para los aductos reportados en la Tabla2 y Tabla3 del Anexo A son todos positivos, indicando que tanto la adición de metilaminas como la de metiltiol al C_{60} es una reacción no espontánea. Propio de la relación entre entalpía y energía libre de Gibbs, el valor de ΔG_r para la adición de 5 unidades es el menor de todos los reportados en las tablas del Anexo A. Este resultado indica que la reacción en fase gaseosa debe tener una contribución extra para poder ocurrir. Sabemos que experimentalmente ambas reacciones ocurren solamente después de un largo calentamiento

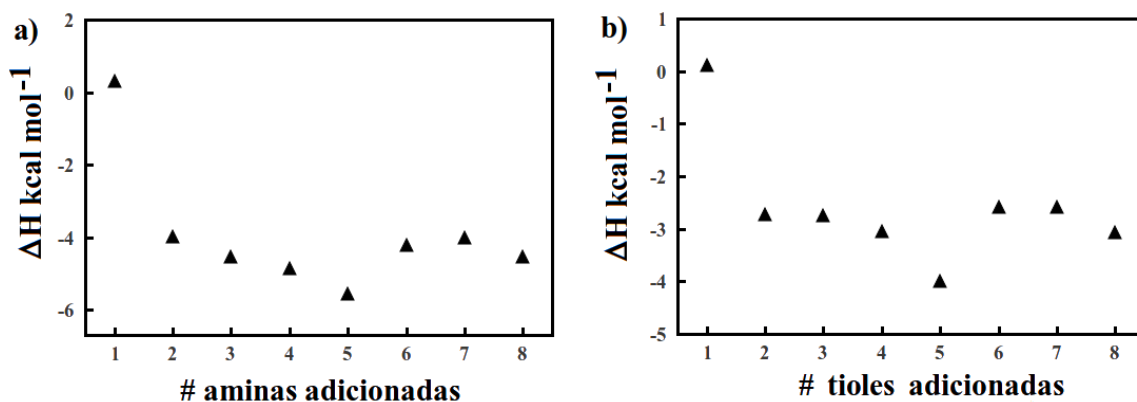


Figura 4.11: Entalpía de reacción a 298 K para los isómeros más favorecidos en la adición de 1 a 8 unidades de (a) metilamina y (b) metiltiol al C_{60}

por varias horas y a altas temperaturas, además de que los rendimientos experimentales de ambas adiciones son muy bajos. Ambas afirmaciones son consistentes con los valores de energía libre de Gibbs positivos que estamos obteniendo teóricamente.

En conclusión, los análisis termoquímicos muestran que la adición más estable termodinámicamente para el sistema $C_{60}Nn$ cuando se adicionan en fase gaseosa metilamina y metiltiol al C_{60} ocurre cuando $n = 5$. La estructura mas probable para dicho aducto es para el caso de metilamina representado en la Fig.4.9(5) y para la adición de metiltiol se muestra en la Fig.4.10(5). Sin embargo de acuerdo a los valores de ΔG_r , ambas reacciones no son procesos espontáneos, es decir que para que dichas reacciones ocurran debe existir una variable externa como la temperatura por ejemplo que favorezca la formación de los aductos.

4.4.2.2. Análisis por termodinámica estadística

Mediante el calculo de $\Delta F_{A(n+1)}(T)$ nosotros comparamos la espontaneidad de las reacciones en función de la temperatura y a medida que n aumenta. En forma general, el valor de $\Delta F_{A(n+1)}(T)$ (Ec.4.7) se obtiene comparando los valores de $F(T)$ para la adición con $n = X$ ($X= 1 - 10$) con el valor de $F(T)$ obtenido para la adición con $n = X - 1$. De acuerdo a lo anterior es claro que las comparaciones con la función de Helmholtz calculada por nosotros del ensamble canónico solo puede hacerse a primeros vecinos.

Los resultados obtenidos para el cambio de la función de Helmholtz con respecto a la temperatura (Ec.4.7) para todas las adiciones desde $n = 1 - 10$ unidades de metilamina y metiltiol adicionadas el fullereno C_{60} y a temperaturas desde 0 a 1000 K se muestran en la Tabla4 y Tabla5 del Anexo A, respectivamente. Estos valores fueron obtenidos mediante un programa hecho en fortran y diseñado para resolver la Ec.4.6.

La Fig.4.12 muestra el comportamiento de $\Delta F(T)$ en función de la temperatura, en un rango de 0 a 1000 K, para las adiciones con $n = 1 - 9$ unidades de metilamina adicionadas al C_{60} . Como se observa de la Tabla4 del Anexo A, los valores de $\Delta F(T)$ son tres veces mas bajos que los obtenidos por el promedio del resto de adiciones. Debido a lo anterior y para efectos visuales su valor no se muestra en la Fig.4.12.

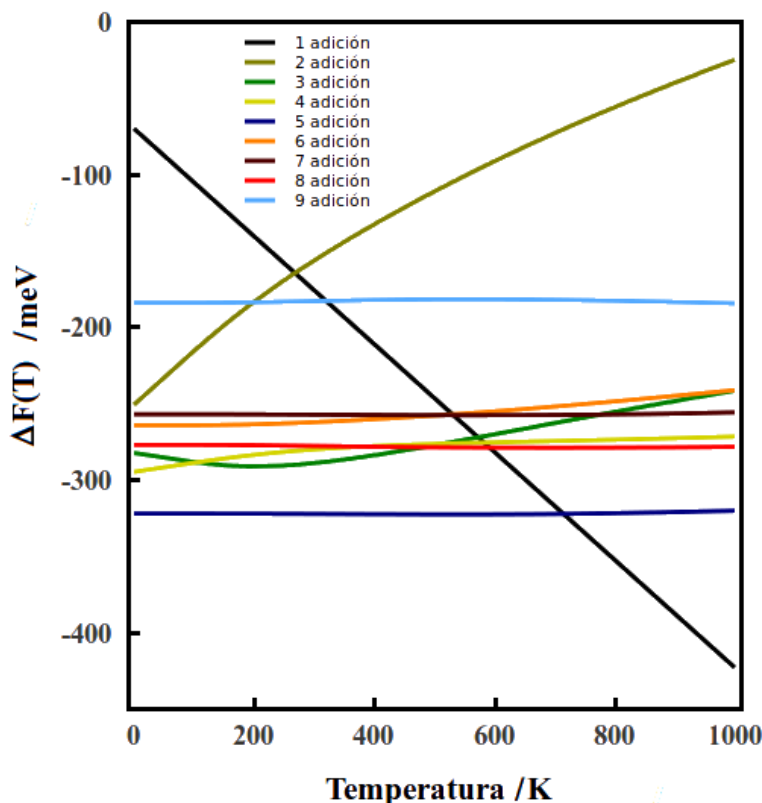


Figura 4.12: Cambio de la función de Helmholtz con respecto a la temperatura en un rango de 0 a 1000 K para las adiciones de 1 hasta 9 unidades de metilamina adicionadas al C_{60}

De acuerdo a la Fig.4.12 a 0 K la adición de 2 unidades es más espontánea que la de una unidad, sin embargo a medida que la temperatura va aumentando la adición de una unidad va volviéndose cada vez más espontánea, mientras que la adición de dos unidades se convierte en menos espontánea. A una temperatura de ≈ 250 K ambas adiciones tienen la misma probabilidad de producirse y después de esta temperatura la adición de una unidad se convierte en un proceso más espontáneo que la adición de 2 unidades. Los aductos obtenidos con la adición de 3 unidades de metilamina son siempre más probables a formarse que los obtenidos para la adición de 2 unidades, sus curvas nunca se traslapan por lo cual no existe bajo este criterio, una temperatura a la cual coexistan ambas adiciones. A 0 K, los aductos obtenidos cuando se adicionan 4 unidades son más probables a formarse que los obtenidos cuando se adicionan 3 unidades. A una temperatura de ≈ 100 y 500 K ambos grupos de adiciones tienen la misma probabilidad de formarse, después de 500 K son los aductos con $n = 4$ los que presentan una mayor espontaneidad a ocurrir. La diferencia en los valores de $\Delta F(T)$ para los aductos con $n = 4$ y $n = 5$ es muy grande, en promedio de 40 meV, es decir, que para todo T desde 0 a 1000 K siempre va a ser más espontáneo la adición de 5 unidades de metilamina que de cuatro. Lo mismo ocurre cuando comparamos la adición de 5 con la de 6 unidades, para todo T siempre los aductos obtenidos con $n = 5$ tienen

mas probabilidad de formarse. Las curvas para la adición de 6 y 7 unidades muestran que a temperaturas por debajo de 500 K son mas espontáneos la formación de los aductos con $n = 6$ que los obtenidos con $n = 7$, a una temperatura de ≈ 500 K coexisten ambos grupos de aductos y por encima de esta temperatura se invierten las tendencias mostrando que los aductos obtenidos con la adición de 7 unidades son más probables a formarse que los obtenidos con 6 unidades de metilamina adicionados. Al comparar las adiciones con $n = 7$ y $n = 8$, se concluye que para cualquier T de 0 a 1000 K, siempre se formara los aductos con $n = 8$. Lo mismo ocurre si se comparan las adiciones con 8 y 9 unidades, los aductos de 8 serán en este caso los de mayor probabilidad a formarse. Por último y aunque no se muestra en esta figura, los aductos obtenidos con 10 unidades de metilamina adicionados al C_{60} tienen de acuerdo a los valores de $\Delta F(T)$, una muy alta probabilidad de formarse en comparación a los aductos obtenidos con $n = 9$.

La Fig.4.13 muestra el comportamiento de $\Delta F(T)$ en función de la temperatura, en un rango de 0 a 1000 K, para las adiciones con $n = 3 - 9$ unidades de metiltiol adicionadas al C_{60} . Como se observa de la Tabla5 del Anexo A, los valores de $\Delta F(T)$ para las adiciones con $n = 1, 2$ y 10 son muchos mayores que los valores obtenidos para el resto de adiciones, por lo tanto estas curvas no se graficaron en la Fig.4.13.

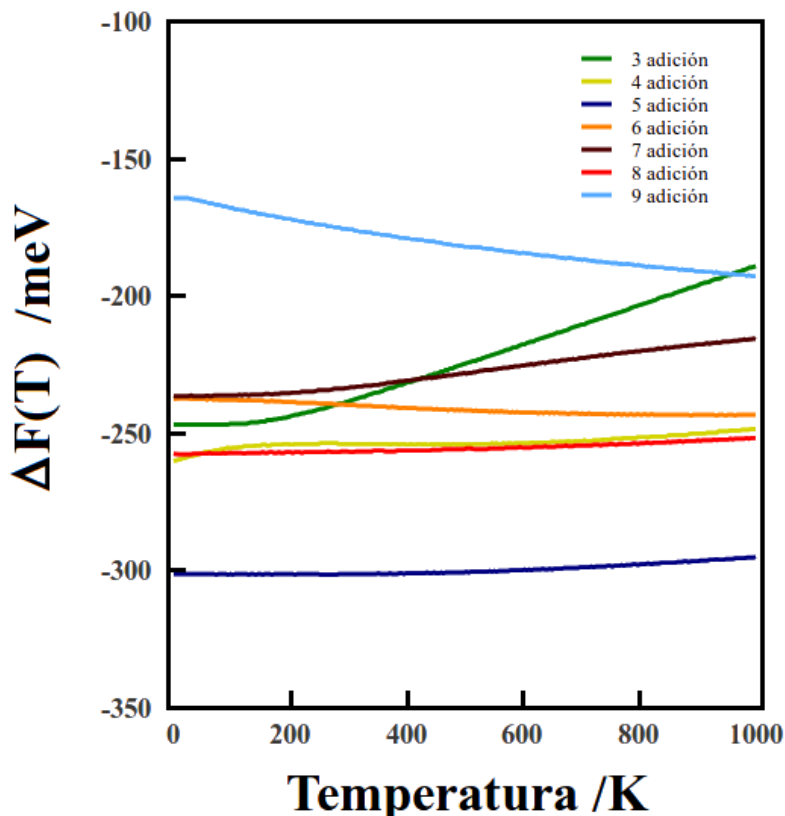


Figura 4.13: Cambio de la función de Helmholtz con respecto a la temperatura en un rango de 0 a 100 K para las adiciones de 3 hasta 9 unidades de metiltiol al C_{60}

Inicialmente observando los valores de la Tabla 5 se concluye que a $T = 0$ K la adición de 2 unidades de metilamina es más probable que la adición de una unidad, a 50 K ambos grupos de aductos coexisten y después de esta temperatura los aductos obtenidos con la adición de una unidad de metiltiol son mucho más propensos a formarse que los posibles aductos obtenidos en una segunda adición. Observando los valores de dicha tabla, los aductos obtenidos para la adición de 3 unidades de metiltiol son siempre más probables a ocurrir que los obtenidos en la adición de 2 unidades. De acuerdo a la Fig. 4.13, los aductos obtenidos en la adición con $n = 4$ son para todo T de 0 a 1000 K más probables a formarse que los aductos obtenidos con $n = 3$. Esto es un poco diferente al comportamiento mostrado en la adición de metilamina para ambas adiciones. Al comparar las adiciones con $n = 4$ y $n = 5$ se obtiene (al igual que lo ocurrido para metilamina) que los aductos obtenidos con $n = 5$ muestran una mayor espontaneidad a producirse a cualquier temperatura desde 0 a 1000 K que los obtenidos con $n = 4$. Lo mismo ocurre cuando se comparan con las adiciones de 6 unidades de metiltiol, donde se encuentra que dichos aductos tendrán menos probabilidad de formarse (a cualquier T) que los posibles aductos obtenidos con 5 unidades de metiltiol adicionados al C_{60} . Las curvas para $n = 6$ y $n = 7$ muestran que hasta una temperatura de ≈ 60 K, ambos aductos pueden coexistir puesto que tienen valores similares de $\Delta F(T)$, sin embargo a temperaturas mayores son los aductos con $n = 6$ los que tienen más probabilidad de formarse. En cuanto a los aductos obtenidos con 7 y 8 unidades adicionadas, se encuentra al igual que en el caso de la adición de metilamina, que para todo T dentro de esta figura siempre los aductos obtenidos con $n = 8$ tienen más espontaneidad a formarse que los aductos con $n = 7$. Los aductos con $n = 8$ también muestran mayor espontaneidad a formarse que los aductos con $n = 9$. Por último y al igual que en el caso de metilamina, se encuentra que los aductos producidos por la adición de 10 unidades de metiltiol son más probables a formarse que los obtenidos con $n = 9$.

Si suponemos un experimento donde de entrada se obligue al sistema a estar a una temperatura fija, podríamos usar el valor de $\Delta F(T)$ en ese punto para definir cual de los pasos de adición ocurriría con mayor espontaneidad. La Fig. 4.14 y Fig. 4.15 muestra una “fotografía instantánea” que nos permite ver el comportamiento de $\Delta F(T)$ a temperaturas fijas para la adición de metilamina y metiltiol al C_{60} . Las temperaturas en estas figuras fueron escogidas por nosotros por considerarlas de interés. Estas figuras muestran el comportamiento general para todos los aductos dentro de una adición, pero no dicen cual de los isómeros es el más estable, esta estabilidad se define con la entalpía de reacción (Fig. 4.11).

La Fig. 4.14 muestra cuando $T = 0$ K, una gráfica muy similar a la obtenida para la energía de formación en donde la adición de 5 unidades de metilamina es la más favorecida. Esto debe ser así debido a que $F = U - TS$ que a temperatura de 0 K se convierte en $F = U$, donde U es la energía interna que al sacar su cambio en la reacción se convierte en energía de formación calculada con la Ec. 4.2. Cuando $T = 298$ K, se observa que para $n = 1$, $\Delta F(T)$ decrece considerablemente, para $n = 2$ y $n = 4$ aumenta y para el resto su cambio es mínimo. Para esta temperatura, el grupo de posibles adiciones ocurridas cuando $n = 5$ siguen siendo las más probables ya que presentan el menor valor (negativo) para $\Delta F(T)$. A $T = 423$ K, que es la temperatura a la que experimentalmente ocurre la reacción, se encuentra nuevamente que la adición con $n = 5$ es la más probable a ocurrir. Para esta temperatura, la adición con $n = 1$ ocurre con mayor espontaneidad que con $n = 2$. Las adiciones con $n = 3, 4, 6, 7, 8$, y 9 sufren cambios mínimos en cuanto a su posición relativa

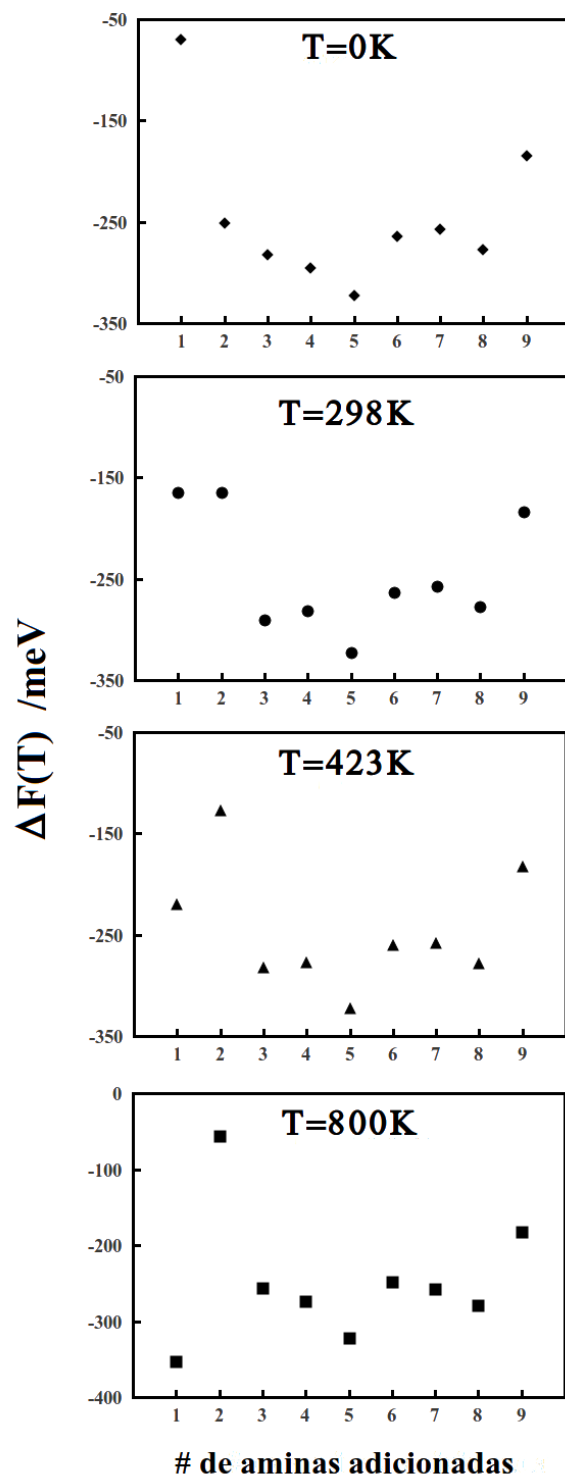


Figura 4.14: Comportamiento de $\Delta F(T)$ a temperaturas fijas, para la adición de 1 a 9 unidades de metilamina al C_{60}

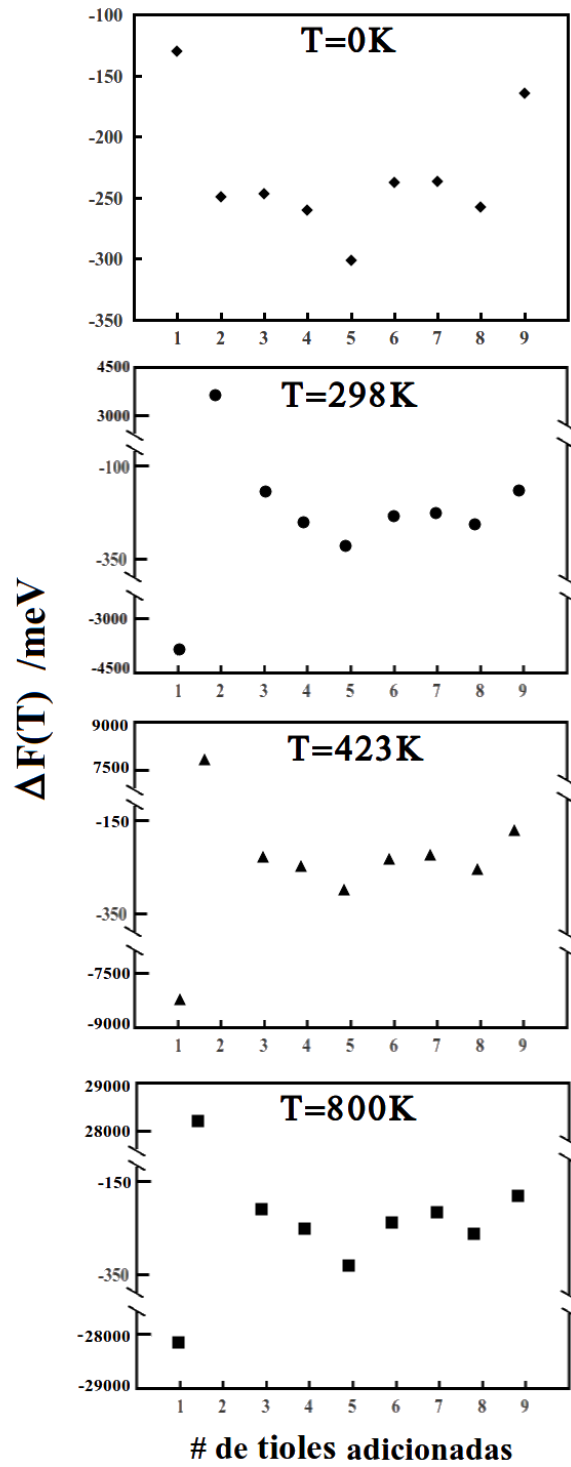


Figura 4.15: Comportamiento de $\Delta F(T)$ a temperaturas fijas, para la adición de 1 a 9 unidades de metiltiol al C_{60}

dentro de la curva comparados con otras temperaturas. Cuando $T = 800$ K, sorpresivamente se encuentra que la adición con $n = 1$ es la adición que ocurriría de forma más espontánea. Este resultado es muy interesante puesto que indica que si nuestro sistema de preparación experimental en fase gaseosa [17] lo ponemos a temperaturas muy altas podríamos obtener como producto mayoritaria la monoadición, claro esta hace falta ver que pasa con el control cinético de la reacción. A estas altas temperaturas, los productos obtenidos de la segunda adición son los menos probables de ocurrir y los aductos con $n = 5$ siguen siendo muy propensos a formarse. En cuanto a la adición cuando $n = 10$, que no se muestra en la Fig.4.14, se puede concluir comparando los valores de la Tabla4 que es la adición con valores de $\Delta F(T)$ mas bajos y por lo tanto el grupo de adiciones con mayor espontaneidad a ocurrir.

Por su parte la Fig.4.15 muestra el comportamiento de $\Delta F(T)$ a las temperaturas escogidas (0, 298, 423 y 800 K) para la adición de 1 hasta 9 unidades de metiltiol al C₆₀. A $T = 0$ K el comportamiento es casi análogo al encontrado para metilamina, donde la adición con $n = 1$ es la menos probable a ocurrir, mientras que el grupo de adiciones con $n = 5$ son las que en teoría ocurrirían con mayor espontaneidad. Para una temperatura de 298 K, se encuentra a diferencia de lo ocurrido con aminas que la adición con $n = 1$ es la que se presenta con mayor espontaneidad seguida del grupo de adiciones con $n = 5$. La adición con $n = 2$ muestra valores de $\Delta F(T)$ positivos indicando que todo el grupo de adiciones estudiados en esta etapa son procesos no espontáneos. A $T = 423$ y 800 K las tendencias son exactamente similares a las descritas anteriormente. Por su parte para la adición con $n = 10$ (no se muestra en la Fig.4.15), se encuentra comparando los valores de la Tabla5, que a 0 K es la adición que ocurriría de forma mas espontánea, pero a temperaturas de 70 K en adelante, pasa a ser el segundo grupo de adiciones con mayor tendencia a formarse después de la adición de una unidad de metiltiol al C₆₀.

En conclusión se encontró mediante el calculo de la función de Helmholtz derivada del ensamble canónico que para la adición de metilamina al C₆₀, los posibles aductos obtenidos con $n = 5$ y $n = 10$ se formarían de forma mas espontánea que el resto de adiciones para temperaturas menores a 800 K, a dicha temperatura es la adición con $n = 10$ seguida de la adición con $n = 1$ las que tienen presentan mayor espontaneidad a formarse. Para la adición de metiltiol por su parte, la adición con $n = 5$ y $n = 10$ son las mas propensas a ocurrir a temperaturas abajo de 60 K, para temperaturas superiores, es la adición con $n = 1$ la que ocurre de forma mas espontánea.

4.5. Conclusiones

Para la monoadición se encontró que la adición de una unidad de metilamina y metiltiol al C₆₀ no es favorable termodinámicamente ya que su entalpía de formación es positiva indicando una reacción endotérmica, además se encontró que ambas reacciones son procesos no espontáneos debido a que la energía libre de Gibbs calculada fue positiva en ambas reacciones. De darse dichas reacciones, la energía de formación (sin tener en cuenta la energía de deformación) y la energía de disociación indican que el sitio más probable de adición sería el enlace 6,6 del C₆₀. El segundo sitio más probable es que ocurra la adición 1,4 y por último el sitio menos probable donde ambas moléculas se pueden adicionar al

C_{60} es en un enlace 5,6. De otro lado cuando se tiene en cuenta la energía de formación incluyendo el término de energía de deformación, se obtienen valores repulsivos muy altos indicando que en estos sistemas la energía de deformación es uno de las barreras para que se presente la monoación.

Para la poliación se encontró tomando como criterio de estabilidad la energía de formación, calculada a 0 K y sin tener en cuenta la energía de deformación, que los aductos 1N-9H (9S-1H) y 60N-52H (60S-52H) (Fig.4.6) obtenidos para $n = 5$ y $n = 10$ unidades de metilamina (metiltiol) adicionadas al C_{60} , respectivamente, son los isómeros más favorecidos energéticamente para la adición en fase gaseosa de ambos nucleófilos al fullereno. También se estableció un patrón de reactividad para la poliación de ambos nucleófilos al C_{60} , según la cual la adición siempre ocurre en los enlaces 6,6 contiguos al enlace 6,6 inicial de adición. Esto se debe a que el enlace 6,6 del fullereno C_{60} es ligeramente más corto, es decir, tiene un mayor carácter de enlace doble que el enlace 5,6 y por lo tanto la adición nucleófila tiene mayor tendencia a ocurrir en el enlace 6,6. El patrón de reactividad para la adición de metilamina muestra que la adición se da de forma alternada, es decir -H, -NHCH₃ luego -H,-NHCH₃, luego -H, -NHCH₃, etc. Este patrón de adición se asemeja a una cadena en zig-zag que rodea por completo al fullereno y que se une cuando la adición completa 10 unidades. Esta adición en zig-zag también se da para la reacción con metiltiol, a excepción de cuando $n = 2$, ya que en este caso la adición ocurre con la secuencia -SHCH₃, -H luego -H, -SHCH₃, para $n > 2$ el patrón de reactividad de metiltiol es exactamente el mismo encontrado para metilamina.

Al comparar los valores de la energía de formación obtenidos con ambos nucleófilos se concluye que en general la adición de metilamina produce aductos más estables energéticamente que la adición de metiltiol al C_{60} , lo cual se puede traducir a nivel experimental como una mayor facilidad del fullereno a la aminación que a la tiolación en fase gaseosa. Esto concuerda con los valores de dureza, η , según los cuales al adicionar metilamina los aductos resultantes tienen una mayor dureza, es decir que son más estables (menos reactivos) que los obtenidos con las mismas unidades de metiltiol adicionadas al fullereno.

Los análisis termoquímicos para la poliación muestran que los aductos más estables termodinámicamente para el sistema $C_{60}Nn$ cuando se adicionan en fase gaseosa de 1 a 9 unidades de metilamina y metiltiol al C_{60} ocurre cuando $n = 5$. La estructuras más probables se muestran en la Fig.4.9(5) para metilamina y en la Fig.4.10(5) para metiltiol. Sin embargo de acuerdo a los valores de ΔG_r , ambas reacciones no son procesos espontáneos, es decir que para que dichas reacciones ocurran debe existir una variable externa, como la temperatura por ejemplo, que favorezca la formación de los aductos. Los resultados de entalpía de reacción a 298 K confirman la veracidad del patrón de reactividad mostrado para la adición de metilamina y metiltiol al C_{60} y obtenido gracias al análisis de las energías de formación a 0 K.

Por último mediante el cambio de la función de Helmholtz derivada del ensamble canónico se encontró que para la adición de metilamina al C_{60} , los posibles aductos obtenidos con $n = 5$ y $n = 10$ se formarían de forma más espontánea que el resto de adiciones para temperaturas menores a 423 K, que es la temperatura usada a nivel experimental para hacer las funcionalizaciones en fase gaseosa. En contraste, para la adición de metiltiol se encontró en el mismo intervalo de temperaturas, que los aductos obtenidos para la adición con $n = 1$ son los más favorables a formarse, seguidos de los aductos $n = 10$ y $n = 5$.

Bibliografía

- [1] M.T. Beck and G. Mandi, *Fullerene Sci. Technol.*, **1997**, 5, 291.
- [2] R. Taylor and D.R.M. Walton, *Nature*, **1993**, 363, 685.
- [3] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994.
- [4] C. Thilgen and F. Diederich, *Top. Curr. Chem.*, **1999**, 199, 135.
- [5] M.A. Yurovskaya and I.V. Trushkov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **2002**, 51, 367.
- [6] D. Pantarotto, N. Tagmatarchis, A. Bianco and M. Prato, *Mini Rev. Med. Chem.*, **2004**, 4, 805-814.
- [7] K.S. Iyer, M. Saunders, T. Becker, C.W. Evans and C.L. Raston, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16338-16339.
- [8] E. Martínez-Lorán, E. Alvarez-Zauco, V.A. Basiuk, E.V. Basiuk and M.J. Bizarro, *Nanosci. Nanotech.*, **2011**, 11, 5569-5573.
- [9] V. Meza-Laguna, E.V. Basiuk, E. Alvarez-Zauco, T.Y. Gromovoy, O. Amelines-Sarria, M. Bassiouk, I. Puente-Lee and V.A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2008**, 8, 3828-3837.
- [10] (a) A. Hirsch, Q. Li and F. Wudl, *Angew. Chem.*, 1991, 103, 1339 (b) F. Wudl, A. Hirsch, K.C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, H.E. Koch, G. Srdanov and H.M. Webb, *Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*, Eds. G.S. Hammond, V.J. Kuck, ACS Symp. Ser., 1992.
- [11] G.P. Miller, *C.R. Chimie*, **2006**, 9, 952-959.
- [12] R. Seshadri, A. Govindaraj, R. Nagarajan, T. Pradeep and C.N.R Rao, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 2069.
- [13] K.D. Kampe, N. Egger and M. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1174.
- [14] A.O. Troshina, P.A. Thoshin, A.S. Peregudov, V.I. Kozlovski and R.N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5569.
- [15] H. Isobe, N. Tomita and E. Nakamura, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 3663.
- [16] M.A. Cremonini, L. Lunazzi, G.J. Placucci, *Org. Chem.*, **1993**, 58, 4735-4738.
- [17] Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), V.A. Basiuk, V.P. Shabel'nikov, V.G. Golovaty, J.O. Flores and J.M. Saniger, *Carbon*, **2003**, 41, 2339-2346.
- [18] E.V. Basiuk, A.V. Basiuk, J.G. Bañuelos, J.M. Saniger-Blesa, V.A. Pokrovskiy, Y.T. Gromovoy, A.V. Mischanchuk and B.J. Mischanchuk, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 1588-1597.

- [19] T. Lin, W.D. Zhang, J. Huang and C.J. He, *Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13755-13760.
- [20] O. Amelines-Sarria and V.A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **2009**, 6, 73-79.
- [21] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 508.
- [22] J.C. Mixteco-Sánchez and R.A. Guirado-López, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 053204.
- [23] P.A. Denis and F. Iribarne, *Int. J. Quantum Chem.*, **2011**, 111, 4266.
- [24] (a) P. Ordejon, E. Artacho and J.M. Soler, *Phys Rev B: Condens Matter*, **1996**, 53, R10441; (b) J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon and D. Sanchez-Portal, *J Phys: Condens Matter*, **2002**, 14, 2745.
- [25] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.
- [26] (a) A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098; (b) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372.; (c) C. Lee, W. Yang and R.G. Parr., *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [27] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski and M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11623.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Gaussian 09, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [29] V. Schettino, M. Pagliai, L. Ciabini and G. Cardini, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 11192-11196.
- [30] A.P. Scott and L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16502-16513.
- [31] W.J. Hehre, L. Radom, P. Schleyer and J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [32] X. Wu and X. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2171.
- [33] W. Kohn, A.D. Becke and R.G. Parr, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 12974.
- [34] J.E. Huheey, E.A. Keiter and R.L. Keiter, *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*, 4th ed. Oxford University Press, New York, 1993.

- [35] P. Geerlings, F. De Proft and W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1793.
- [36] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
- [37] En este documento la convención para el diagrama de Schlegel es comenzar a nombrar desde un pentágono situado en el centro y de ahí seguir un camino que corresponde a una expansión en espiral.
- [38] J.H. Knox, *Molecular Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 1978.

Capítulo 5

Estudio teórico de la interacción no covalente de porfirinas con C₆₀

5.1. Introducción

Las interacciones no covalentes tienen una gran importancia dentro de los sistemas biológicos y dentro de la química. Estas interacciones son un tema de estudio y de interés en reconocimiento molecular [1], auto-ensambles [2] y en química supramolecular [3] entre otras. A diferencia de las interacciones covalentes, que ocurren a distancias inferiores a 2 Å donde sus densidades electrónicas se traslapan, las interacciones no covalentes pueden existir a distancias mucho más grandes, a veces más de 10 Å [4], lo cual implica la existencia de otros tipos de atracción que reciben el nombre de “interacciones intermoleculares débiles”.

La formación de un complejo mediante interacciones intermoleculares débiles es por lo general un equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión. Las interacciones atractivas se clasifican en cuatro componentes, electrostática, inducción (polarización), transferencia de carga y dispersión. Los tres primeros son en su mayoría de carácter local, pero la interacción de dispersión tiene un fuerte carácter no local. Esta interacción de dispersión también llamada fuerzas de London resulta de un instantáneo dipolo derivado del movimiento aleatorio de electrones de una molécula o átomo vecino. La dispersión es un efecto de correlación de electrones, por lo tanto, los métodos que ignoran la correlación electrónica se consideran inadecuadas [5]. La contribución repulsiva por su parte es dada por la interacción de intercambio que es producto del principio de exclusión de Pauli y se presenta cuando hay solapamiento de las nubes electrónicas. Esta interacción no solo es apreciable a distancias cortas, su contribución también se da a distancias largas de separación intermolecular aunque en menor cantidad. Existen otras interacciones débiles como enlaces de Hidrógeno y $\pi - \pi$, las primeras no se presentan en los sistemas de interés en esta tesis y las segundas son interacciones entre dos sistemas con electrones π , en estas interacciones se maximiza la dispersión (atractiva) y se minimiza la interacción de intercambio (repulsiva).

Entre la gran variedad de sistemas enlazados mediante interacciones débiles, los complejos entre porfirinas y metaloporfirinas con fullerenos han sido uno de los más estudiados en los últimos años, motivado principalmente por sus aplicaciones en celdas solares como se indicó en la sección 1.3. La formación de un sistema supramolecular entre fullerenos y

porfirinas es muy eficiente e instantánea [6, 7], sin embargo, parte de la naturaleza de dicha interacción es aún desconocida [8]. Es en este momento donde la química computacional se convierte en una poderosa herramienta la cual en principio puede ayudar a resolver gran parte de estas inquietudes.

Aunque la química teórica pueda contribuir a la comprensión de la naturaleza de la interacción no covalente entre porfirinas y fullereno, encontrar el mejor método de cálculo no es una tarea fácil debido a la dificultad inherente con el tamaño de los sistemas de estudio y además la dificultad que representa modelar sistemas unidos mediante interacciones débiles. El modelo teórico más sencillo es la mecánica molecular, en esta se usa un modelo de palitos y bolitas. El modelo de palitos y bolitas supone que las distribuciones electrónicas son fijas y aditivas por lo tanto, la mecánica molecular comienza a tener problemas a la hora de modelar sistemas conjugados extendidos. Aumentar el nivel de teoría implica calcular distribuciones electrónicas. Los métodos semiempíricos constituyen el segundo nivel de teoría. Como su nombre lo dice (“semi-empírico”), estos métodos contienen una parte basada en la teoría de HF y otra parte basada en datos obtenidos experimentalmente. La simplificación introducida en los modelos semiempíricos consiste en suponer que el comportamiento químico depende exclusivamente de la capa de valencia. El método de HF por su parte no tiene en cuenta la correlación electrónica y por ende efectos de dispersión. Este método a veces proporciona resultados iguales a los obtenidos mediante métodos semiempíricos, aunque a un costo computacional mayor. Los métodos post-HF como por ejemplo la teoría de perturbaciones a segundo orden de Møller-Plesset (MP2)¹, es un esquema que incluye correcciones de dispersión a largas distancias y aunque es relativamente exacto en el estudio de varios sistemas, es demasiado demandante computacionalmente razón por la cual solo puede ser usado en moléculas o complejos pequeños. Por otro lado, la teoría de funcionales de la densidad (DFT) es una alternativa atractiva ya que da una estimación de la energía de correlación a un costo relativamente modesto y además es capaz de modelar sistemas de muchos átomos [9]. Por todo lo anterior, la DFT es actualmente el modelo más ampliamente utilizado para el cálculo teórico de las propiedades de los sistemas porfirina-fullereno.

Varios estudios teóricos usando DFT se han hecho en los últimos años sobre los complejos de porfirinas-fullerenos enlazados de forma no covalente. El C₆₀ es el común denominador en todos estos cálculos como sistema modelo, sin embargo no ocurre lo mismo con la porfirina. Algunos estudios han tomado como modelo a la porfina y sus complejos metálicos [6, 10–14]. Los resultados obtenidos en éstos trabajos son variados, por ejemplo Boyd *et al.* obtuvieron usando el funcional de intercambio y correlación local VWN [15] en unión con el funcional de intercambio y correlación no local BLYP [16], distancias de separación fullereno-porfirina similares a las obtenidos por ellos mismos de forma experimental [6]. Shephard y colaboradores reportan que los funcionales BLYP y B3LYP [15–17] no predicen bien la separación de equilibrio entre porfirina y fullereno debido a la falta de corrección a la dispersión mientras los cálculos con MP2 sobreestiman dicha interacción dando energías de formación muy grandes y distancias de separación muy chicas [10]. Liao *et al.*, concluyen que a un nivel GGA-PBE se obtienen buenos resultados para la energía formación sin usar corrección al error de superposición de base (BSSE) y esto se lo atribuyen a una fortuita cancelación de errores [12]. Toivonen y colaboradores encontraron que el funcional PBE

¹MP2 significa en inglés second-order Møller-Plesset perturbation theory

da distancias de separación entre porfirina-fullereno más pequeñas y energías de formación más grandes que las obtenidas con B3LYP [14]. Por su parte en los trabajos reportados en nuestro grupo de investigación se encuentra que la presencia de un átomo metálico en el centro de la porfina favorece la formación del complejo porfina-fullereno [11, 13].

La porfina y sus complejos metálicos no es precisamente el modelo más adecuado para el estudio de éstos sistemas debido a que no existe una contraparte experimental con la cual comparar. La razón principal de que a nivel experimental no se use la porfina o sus complejos metálicos es que los procedimientos de síntesis son complicados y por consiguiente su precio comercial es muy alto [18]. En su lugar, en los trabajos experimentales se emplea comúnmente porfirinas sustituidas en la posición *meso*, como la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H₂TPP) y varios de sus complejos metálicos. Su ventaja principal es el bajo costo y la disponibilidad que se tiene de ellos a nivel comercial. De ahora en adelante nos referiremos a la porfirina H₂TPP y sus complejos metálicos como simplemente TPP².

Los complejo no covalentes de C₆₀ con TPP se han obtenido experimentalmente tanto en solución como en cristales [6, 7, 19, 20]. La principal característica estructural encontrada en las estructuras de difracción de rayos X, es que la curva π del C₆₀ y la superficie plana π de la porfirina tienen una distancia entre 2.6 a 3.0 Å. Esta distancia es inusualmente corta para un complejo de van der Waals (3.0 – 3.5 Å) ya que es mucho menor que la suma de los radios de vdW de C-C ó C-N. El grafito, las porfirinas y otros complejos suelen tener separaciones $\pi - \pi$ de 3.3-3.6 Å mientras en los sistema fullereno-fullereno dicha separación es típicamente de 3.2 Å [8]. Este pequeño contacto implica que las interacciones entre la curva y el plano $\pi - \pi$ en los complejos porfirina-fullereno es más fuerte que la interacción $\pi - \pi$ entre los dímeros de porfirinas y C₆₀, lo que explica la dimerización espontánea reportados para éstos sistemas [6, 7, 19, 20].

En particular, los estudios teóricos de los complejos TPP-C₆₀ se han llevado a cabo usando diferentes niveles de teoría como se resumen a continuación:

1. Métodos de mecánica molecular como los campos de fuerza universal (UFF)³ [6, 21–23]. En general, en estos estudios se obtuvieron geometrías similares a las obtenidas a partir de difracción de rayos X para los complejos de H₂TPP·C₆₀ y ZnTPP·C₆₀, sin embargo las energías de formación calculadas eran muy altas (21 a 57 kcal mol⁻¹) en comparación con las obtenidas experimentalmente para la entalpía de transferencia en el complejo ZnTPP·C₆₀ [24]. En estos trabajos se reporto que la contribución de las fuerzas vdW era aproximadamente 80 – 95 % del total de la energía de formación [6, 21].
2. Scaled Opposite Spin (SOS)-MP2 se utilizó para estudiar la díada H₂TPP·C₆₀ [8]. En primer lugar, los autores realizaron cálculos HF con la base ccpVTZ y encontraron una energía de asociación repulsiva (10.83 kcal mol⁻¹) lo cual era de esperarse debido a que en este método no se tiene en cuenta la correlación electrónica. En contraste cuando usaron SOS-MP2 con la misma base, ellos reportaron una energía de asociación de -42.38 kcal mol⁻¹. Los autores atribuyen esta diferencia a la ausencia en HF de efectos de correlación, sin embargo comparando con los valores experimentales [24] es más

²TPP de sus siglas en inglés, Tetra Phenyl Porphyrin

³UFF de sus siglas en inglés Universal Force Field

lógico concluir que SOS-MP2 y en general MP2 sobreestiman la energía de formación en éstos sistemas.

3. Por último, existen algunos reportes teóricos de los complejos TPP-C₆₀ que se hicieron mediante DFT y en todos estos se uso la aproximación GGA [25–27]. Para nuestro conocimiento no existen reportes donde se use la aproximación LDA para este sistema en particular. Dentro de GGA hay trabajos hechos con funcionales de intercambio y correlación puros como BP [27] y PBE [25, 27], funcionales híbridos como el famoso B3LYP [26] y solo un reporte muestra funcionales con corrección semiempírica a la dispersión [27].

La Tabla5.1 resume los resultados obtenidos con DFT para los sistemas TPP-C₆₀. Es bien sabido que los resultados de DFT pueden cambiar drásticamente dependiendo del funcional que se use, sin embargo en la Tabla5.1 se observan inconsistencias en los resultados obtenidos a pesar de que se uso el mismo funcional lo cual deja entrever que existe otra causa. Por ejemplo, en el cálculo de ZnTPP·C₆₀ a un nivel GGA-PBE/DZP (DZP, es una base doble numérica con polarización), Wang y colaboradores reportan una energía de formación atractiva de -16.25 kcal mol⁻¹ [25], mientras que Meng *et al.*, encontró una energía de formación repulsiva para este sistema de 0.79 kcal mol⁻¹ [27]. A pesar de esta gran diferencia en energía y por mas raro que parezca, las distancias de separación entre porfirinas y fullereno (M···C(C₆₀))⁴ encontradas en ambos trabajos fueron casi iguales, 2.72 y 2.91 Å, respectivamente. Es de destacar en los resultados mostrados en la Tabla5.1, que las distancias porfirina-fullereno coinciden casi en la mayoría de los reportes teóricos con los obtenidos experimentalmente (2.7-2.9 Å), lo cual es un poco extraño si se tiene en cuenta que los funcionales GGA puros no tienen correcciones a la dispersión y al intercambio a largas distancias y por ende no deberían dar buenos resultados para complejos unidos mediante interacciones débiles. Muchos de los autores han atribuido éstos inesperados buenos resultados a una fortuita cancelación de errores [27], entendiéndose que los errores cometidos son principalmente tres, la ausencia de una corrección al BSSE y la falta de correcciones a la dispersión y al intercambio a largas distancias. Cuando dicha cancelación de errores no es completa, los resultados obtenidos con DFT pueden producir resultados erróneos [28, 29]. Teniendo en cuenta lo anterior, es lógico suponer que las inconsistencias mostradas anteriormente se deban principalmente a que la cancelación de errores en los trabajos resumidos en la Tabla5.1 fue incompleta en muchos de ellos, lo cual dio como resultados valores de energía con hasta dos ordenes de magnitud de diferencia. Debe hacerse énfasis en que todos los reportes anteriores calculan la energía de formación sin tener en cuenta la energía de deformación (Ec.2.45).

El primer punto en discusión, la corrección al BSSE es bien soportado teóricamente en los cálculos de energía de formación que utilicen el método de supermolécula (sección2.2.2). La experiencia demuestra que ya en bases triple-z con polarización, la corrección al BSSE reduce hasta en 10 % la energía de formación total obtenida de un calculo de campo auto-consistente [30]. El BSSE aumenta cuando se utilizan pequeñas bases y es casi despreciable sólo cuando se utilizan conjuntos de funciones base muy grandes, sin embargo en los estudios

⁴M···C(C₆₀) es la distancia de separación entre el centro de la porfirina y el carbono más cercano del C₆₀

Tabla 5.1: Resumen de trabajos teóricos reportados con DFT sobre los complejos de TPP-C₆₀

Complejo	Nivel de Teoría	M · · · C(C ₆₀) (Å)	E_{for} (kcal mol ⁻¹)	E_{for}^{CP} (kcal mol ⁻¹)	Referencia
H ₂ TPP·C ₆₀	PBE/DZP	2.76	-17.33	-	[25]
ZnTPP·C ₆₀		2.72	-16.25	-	
H ₂ TPP·C ₆₀	B3LYP/3-21G	3.10	3.22	-	[26]
H ₂ TPP·C ₆₀	BP/TZP	2.90	-0.11	-0.26	[27]
	PBE/TZP	2.91	0.09	-0.04	
	BP/DZP	2.78	0.54	-0.19	
	PBE/DZP	2.78	0.79	0.09	
	BP/TZP + E _{disp}	2.75	0.74	0.60	
	PBE/TZP + E _{disp}	2.75	0.97	0.83	
	BP/DZP + E _{disp}	2.60	1.62	0.81	
	PBE/DZP + E _{disp}	2.44	2.02	1.08	
ZnTPP·C ₆₀	BP/TZP	2.90	-0.17	-0.20	
	PBE/TZP	2.90	0.05	0.01	
	BP/DZP	2.91	0.45	-0.16	
	PBE/DZP	2.91	0.66	0.08	
	BP/TZP + E _{disp}	2.88	0.60	0.57	
	PBE/TZP + E _{disp}	2.88	0.82	0.78	
	BP/DZP + E _{disp}	2.71	1.37	0.63	
	PBE/DZP + E _{disp}	2.71	1.61	0.89	

de los complejos TPP-C₆₀ es difícil usar una base tan grande debido al tamaño de éstos sistemas y por ende el uso del BSSE es casi obligatorio. En segundo lugar y como ya se dijo en la sección 2.1.6.1 y 2.1.6.2, los funcionales GGA puros no tienen correcciones ni de dispersión ni de intercambio a largas distancias lo cual evita que los resultados obtenidos con ellos sean confiables.

Meng *et al.*, utilizó el método DFT-D [31] para estudiar los sistemas TPP-C₆₀, sus resultados fueron reportados con y sin corrección al BSSE [27]. Los autores concluyen que éste método no dio buenos resultados para algunos de sus sistemas de estudio. Además, encontraron que los cálculos con funcionales puros GGA con bases pequeñas y sin tener en cuenta ni dispersión ni la corrección al BSSE, dan resultados equivalentes a los obtenidos con DFT-D usando una base más grande TZP (TZP es una base triple numérica con polarización). Ellos atribuyen los buenos resultados obtenidos con su primer método, a la cancelación de errores entre la falta de dispersión y corrección al BSSE. Sin embargo, en los complejos TPP-C₆₀ hay otras interacciones que no fueron considerados por Meng *et al.*, tales como la repulsión a largas distancias producida por la interacción de intercambio. Varios autores sugieren que la inclusión del intercambio de largo alcance y las interacciones

de dispersión es importante para la representación equilibrada de diversos tipos de interacciones débiles [28, 32]. Sin embargo, para nuestro conocimiento, ninguna investigación ha reportado estudios de los complejos porfirinas-fullerenos con ambas correcciones. De acuerdo a todo lo anterior en esta tesis se proponen diferentes objetivos con el fin de mejorar y solucionar parte de los problemas expuestos hasta el momento en el estudio teórico de los complejos de TPP-C₆₀.

5.2. Objetivos

En este trabajo se muestra por primera vez un estudio mediante DFT de los sistemas no covalentes formados entre tetrafenilporfirinas y fullereno C₆₀ usando funcionales con corrección a la energía de intercambio a largas distancias con y sin la adición de correcciones semiempíricas a la energía de dispersión. Nuestro objetivo principal es encontrar un funcional o funcionales en DFT que reproduzca lo más cercano posible las geometrías experimentales encontradas por difracción de rayos X[6, 19, 20] y después obtener las energías de formación aplicando la corrección al error de superposición de base con el fin de encontrar la viabilidad en términos de dichas energías de que se de la formación de los complejos tetrafenilporfirina con C₆₀ en fase gaseosa. Otros objetivos más específicos son:

1. Estudiar los sistemas TPP-C₆₀ usando DFT dentro de la aproximación LDA, lo cual para nuestro conocimiento no ha sido reportado hasta el momento para éstos sistemas. Nuestra motivación principal para hacer dicho estudio proviene de los reportes que muestran que con LDA se obtienen geometrías similares a las experimentales para sistemas enlazados de forma no covalentes sin necesidad de usar correcciones a la dispersión ni al intercambio a largas distancias.
2. Debido a que algunos reportes muestran que usando DFT dentro de la aproximación GGA se obtienen buenos resultados tanto en energía como en parámetros estructurales para los sistemas TPP-C₆₀ sin necesidad de usar CP y correcciones a la dispersión y al intercambio a largas distancias, nosotros decidimos comprobar dicha afirmación mediante el uso de tres de los funcionales más usados en GGA, sin usar ningún tipo de corrección. Para esto usamos una única estructura de partida e hicimos una completa optimización sin ningún tipo de restricción en el cálculo.
3. Comparar los resultados obtenidos con LDA y GGA, sin usar ningún tipo de corrección, con las estructuras de difracción de rayos X y los valores de energía reportados en la literatura. De esta forma concluir cual de las dos aproximaciones funciona mejor y verificar si la cancelación de errores es tal que pueda despreciarse las correcciones antes nombradas y aun así obtener buenos resultados.
4. Proponer y describir un nuevo método más exacto de medición de las distancias de separación entre porfirinas y fullerenos, que facilite la comparación entre estructuras obtenidas por métodos teóricos.
5. Estudiar mediante funcionales híbridos (B3LYP) y por primera vez mediante funcionales híbridos meta-GGA desarrollados en el grupo de Thrular (como el M05-2X)

los sistemas TPP-C₆₀ con y sin corrección al BSSE. Comparar con los resultados obtenidos por LDA y GGA y con los datos reportados experimentalmente.

6. Usar por primera vez funcionales con corrección al intercambio a largas distancias (mediante el esquema LC [33]) para estudiar los sistemas porfirina-fullereno. Comparar nuestros resultados con los datos reportados experimentalmente y con los obtenidos por otros funcionales para saber la exactitud de nuestro calculo.
7. Hacer una comparación directa de los valores obtenidos con el funcional BLYP solo y dentro del esquema LC con el objetivo de cuantificar las interacciones de intercambio a largas distancias en los cálculos de optimización de geometría de los sistemas TPP-C₆₀.
8. Comparar los resultados obtenidos usando DFT con el esquema LC y con la corrección semiempírica a la dispersión. De esta forma se pretende concluir cual de las dos interacciones es predominante en los sistemas TPP-C₆₀ y por ende cual de las dos metodologías debe ser la aplicada a este tipo de sistemas.
9. Teóricamente el uso de un funcional con ambos esquemas, DFT-LC y DFT-D, debería dar los mejores resultados para la descripción de los sistemas TPP-C₆₀. En este sentido nuestro objetivo es comprobar esta hipótesis mediante el uso por primera vez de un funcional que agrupe ambos esquemas (ω B97X-D)
10. Después de encontrar un funcional que describa bien el sistema TPP-C₆₀ en términos geométricos y energéticos, nuestro objetivo será calcular (teniendo en cuenta la corrección al BSSE) la energía de los orbitales de frontera, lo cual puede dar una idea de los procesos de transferencia que ocurren en éstos sistemas.

5.3. Metodología teórica

Para estudiar los complejos no covalentes entre fullerenos y porfirinas se uso como modelo el fullereno C₆₀ ya que es el más estable y abundante de todos los fullerenos y por ende el más usado en los reportes experimentales de éstos complejos. Del lado de las porfirinas se usaron como modelos la *meso*-tetrafenilporfirina (H₂TPP) y 3 de sus complejos metálicos (Ni, Co y Zn). Varias de estas porfirinas se han usado a nivel experimental en la formación de complejos con el fullereno C₆₀ lo cual es de especial relevancia en nuestro trabajo puesto que nos permite hacer comparación directa de nuestros resultados. La Fig.5.1(a) muestra la estructura molecular de la *meso*-tetrafenilporfirina (H₂TPP) de la cual por simple sustitución de los 2 H del centro del anillo pirrol por Ni y Co se obtiene dos de sus complejos metálicos NiTPP y CoTPP. La Fig.5.1(b) muestra la estructura de la díada ZnTPP·Py (ZnTPP = zinc(II) *meso*-tetrafenilporfirina, Py = piridina). El objetivo de usar esta díada en vez de la simple porfirina es hacer un modelo más realista de interacción con el C₆₀.

Para hacer una efectiva comparación de cada funcional y método usado, los cálculos de cada complejo se hicieron partiendo de una única estructura en donde la separación entre porfirina y fullereno fue de 3 Å en todos los casos. Los resultados obtenidos para los complejos H₂TPP·C₆₀, CoTPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀ fueron comparadas con las estructuras

experimentales obtenidas por difracción de rayos X [6, 19, 20]. En todos los cálculos se usó teoría de funcionales de la densidad para encontrar la geometría de equilibrio de mínima energía de cada uno de los complejos. En los cálculos de optimización no se usó ningún tipo de aproximación extra a las normalmente usadas por DFT para evitar resultados sesgados y permitir una comparación “limpia” de nuestros resultados.

Se usaron diferentes funcionales que van desde el primer escalón de la escalera de Jacob hasta funcionales muy cercanos al quinto escalón. Como una primera parte del trabajo, se estudió los complejos TPP-C₆₀ con funcionales pertenecientes al primer y segundo escalón de la escalera de Jacob. Dentro de LDA estos funcionales fueron el PWC [34] y VWN [15] mientras en GGA se utilizaron los funcionales PBE [35], PW91 [34] y BLYP [16]. Como ninguno de los anteriores funcionales tiene corrección a la energía de dispersión o intercambio a largas distancias, la corrección al BSSE no fue hecha con el objetivo de verificar si la cancelación de errores entre estas magnitudes da buenos resultados como se ha predicho en la literatura [27]. La segunda parte del trabajo involucró el uso de funcionales del cuarto escalón de la escalera de Jacob y funcionales con correcciones a la dispersión y el intercambio a largas distancias, los resultados en esta parte se presentan con y sin corrección al BSSE. Los funcionales usados fueron el B3LYP [15–17] (híbrido) y M05-2X [36] (meta-GGA híbrido) pertenecientes al cuarto escalón de la escalera de Jacob. Para corregir la interacción de dispersión se usó el funcional B97-D [31] que tiene corrección semiempírica a dicha interacción, mientras para corregir las interacciones de intercambio a largas distancias se utilizó los funcionales LC-BLYP [16, 33] y CAM-B3LYP [37] dentro del esquema LC. Por último se usó el funcional ω B97X-D [38] el cual contiene corrección semiempírica a la dispersión y corrección al intercambio a largas distancias usando el esquema LC.

Los cálculos para la primera parte fueron realizados usando el paquete DMol3 [39] que está implementado en el Materials Studio Modeling 3.1 package de Accelrys, Inc. El DMol3 tiene como ventaja principal el uso de funciones de base numéricas, las cuales son más exactas que una gaussiana del mismo tamaño. Estas funciones describen el orbital numéricamente como valores sobre una red esférica polar centrada sobre el átomo en estudio. Nótese la diferencia con los orbitales gaussianos, los cuales se describen como funciones

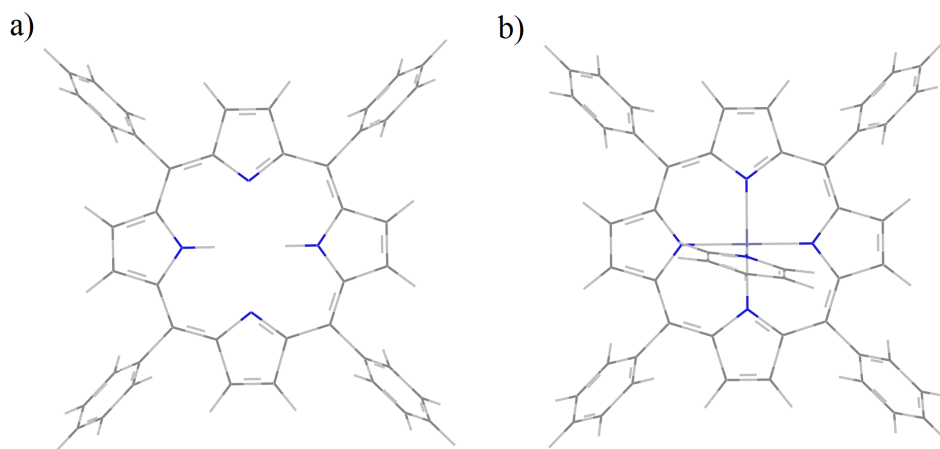


Figura 5.1: Estructura de (a) H₂TPP y (b) ZnTPP·Py

analíticas con forma gaussiana. Como conjunto de base se usó una DNP que es una base doble numérica (todos los electrones fueron tratados) con polarización, la cual adiciona funciones p sobre los átomos de H y funciones d sobre los átomos diferentes al H [40]. Los parámetros de convergencia fueron escogidos como finos, es decir, el cambio de energía, la fuerza máxima y el máximo desplazamiento entre cada ciclo de optimización son 10^{-5} Hartree, 0.002 Hartree/Å y 0.005 Å, respectivamente. La tolerancia de la auto-consistencia fue escogida como fina. Esto es importante puesto que indica la exactitud con que las ecuaciones convergen. Para la segunda parte se usó el programa Gaussian 09 [41] el cual tiene implementado funcionales híbridos, meta-GGA-híbridos y los funcionales con DFT-D y DFT-LC. Las aproximaciones y base usada (6-31g(d,p)) fueron las mismas especificadas en la sección 5.3. Los cálculos con DMol3 se hicieron en computadoras personales ubicadas en el ICN (Instituto de Ciencias Nucleares) y pertenecientes a nuestro grupo de investigación, mientras los cálculos con Gaussian 09 se hicieron en la supercomputadora de la UNAM, kanbalam y en clúster del ICN.

Para la primera parte de nuestro trabajo que consiste en el estudio de los sistemas TPP-C₆₀ mediante funcionales GGA y LDA puros sin usar corrección al intercambio, dispersión y al BSSE, se reporta la energía de formación calculada usando la Ec.2.45. De acuerdo a esta ecuación, la energía de deformación no se está tomando en cuenta. Se hizo de esta forma para poder comparar nuestros resultados con los reportados teóricamente por otros autores, ya que todos estos autores usan la Ec.2.45 para calcular la energía de formación [25–27]. Para la segunda parte de nuestro trabajo usamos funcionales que ningún autor ha usado hasta el momento para el estudio de los sistemas porfirina-fullereno, por lo tanto en este caso calculamos la energía de formación teniendo en cuenta la energía de deformación (Ec.2.47), lo cual es teóricamente más correcto que usar la Ec.2.45.

Existe un solo reporte experimental (hasta donde sabemos) que mide usando cromatografía líquida de alta eficacia⁵, la entalpía de transferencia de C₆₀ sobre una fase estacionaria de ZnTPP-sílice. El valor obtenido por ellos depende mucho de la fase móvil (solvente) usado, es así como reportan una entalpía de transferencia de -2.2 , -2.4 , -1.4 y -1.5 kcal mol⁻¹ cuando se usa disulfuro de carbono, clorobenceno, p-xileno y tolueno respectivamente como fase móvil [24]. Esto demuestra que dichas mediciones dependen fuertemente del solvente usado. Sin embargo nuestros cálculos teóricos aplican para dímeros TPP-C₆₀ en fase gaseosa, por lo tanto nuestros resultados de energía no pueden ser directamente comparados con éstos valores experimentales. En este sentido, nuestros resultados podrían ofrecer a un experimentalista información de las energías de formación esperadas en fase gaseosa para éstos dímeros.

5.4. Resultados y discusión

Estos resultados se dividen en dos partes, inicialmente se estudiarán los sistemas TPP-C₆₀ mediante funcionales GGA y LDA puros y luego se usarán funcionales híbridos y con correcciones de dispersión y/o intercambio a largas distancias. Al final obtendremos un funcional que describe bien el sistema porfirina-fullereno y lo usaremos para describir las propiedades esperadas para éstos sistemas cuando se preparen en fase gaseosa.

⁵HPLC de sus siglas en inglés High-performance liquid chromatography

5.4.1. Estudio de los complejos TPP-C₆₀ mediante funcionales LDA y GGA puros

En esta parte se estudiaron los sistemas H₂TPP·C₆₀, NiTPP·C₆₀, CoTPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀ usando funcionales LDA y GGA puros sin usar la corrección al error de superposición de base. Existen varios criterios de diferente importancia que pueden ser considerados para comparación de parámetros estructurales. El criterio más importante y crítico en cálculos teóricos con DFT y sobre el cual nos enfocaremos, es la distancia de separación entre TPP y C₆₀, ya que se sabe que DFT presenta problemas al momento de describir enlaces no covalentes. Las dos mediciones más reportadas tanto teórica como experimentalmente para describir dicha separación son la distancia de separación entre el metal ó distancia media entre los 2 H del anillo pirrol de la porfirina al carbón o carbonos más cercano del fullereno C₆₀. Normalmente esta distancia se representa como $M \cdot \cdot C(C_{60})$ (M=metal ó distancia media entre los 2 H del anillo pirrol de la porfirina), pero nosotros la representaremos de forma más adecuada como $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$. La otra distancia (usada principalmente por los reportes experimentales) es la distancia de separación entre el o los nitrógenos de la porfirina con el carbón o carbonos más cercano del fullereno C₆₀, dicha cantidad se denota como $N \cdot \cdot C(C_{60})$, pero nosotros la representaremos como $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$. Nótese que escribimos ambas cantidades como promedios ya que en muchos de los casos el centro de la porfirina esta alineado con un enlace 6,6 ó 5,6 del C₆₀ (que fue el comportamiento más presentado en nuestros sistemas) y entonces la distancia de separación se toman como el valor medio de separación para ambos carbonos. En los casos donde esto no ocurre se toma las distancias directamente desde el carbono del C₆₀ más cercano a la porfirina para lo cual no se necesita promediar valores. En los reportes experimentales existen autores que solo reportan el valor más corto y no el promedio, por lo tanto siempre que hagamos comparaciones haremos énfasis en la forma como se obtuvieron las distancias.

La Tabla5.2 muestra los resultados de las energías de formación (E_{for}) y las distancias promedios de separación $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ ⁶ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ obtenidos mediante los funcionales LDA y GGA puros. Los valores de energía de formación se calcularon sin tener en cuenta la deformación de los monómeros ni la corrección al BSSE (Ec.2.45). Mediante comparación de las distancias de separación y energías de formación reportadas en esta Tabla5.2 con los correspondientes valores experimentales y teóricos reportados por otros grupos, nos disponemos a escoger el mejor funcional que describe los sistemas TPP-C₆₀.

5.4.1.1. Comparación de parámetro estructurales

Comparación entre valores obtenidos por métodos teóricos

Inicialmente una comparación de nuestros resultados reportadas en la Tabla5.2 para los 5 funcionales estudiados, nos muestra una clara tendencia en donde con el funcional BLYP se obtienen las distancias de separación TPP-C₆₀ mas grandes de todos los funcionales, con PBE y PW91 se obtienen distancias intermedias y con los funcionales usados en LDA se obtienen las distancias más cortas.

⁶Los valores obtenidos para H₂TPP·C₆₀ son promedios de la distancia de separación de los carbonos del fullereno con los 2 H del anillo pirrol de la porfirina.

Tabla 5.2: Resultados obtenidos en el estudio teórico de los complejos de TPP-C₆₀ con DFT usando funcionales LDA y GGA puros sin tener en cuenta el BSSE. Todos los cálculos fueron hechos con DMol3 con una base DNP. El valor $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ son las distancias promedio entre el metal y nitrógeno de la porfirina con el carbono o carbonos del C₆₀ más cercanos a la TPP. Los valores obtenidos para H₂TPP·C₆₀ son promedios de la distancia de separación de los carbonos del fullereno con los 2 H del anillo pirrol de la porfirina.

Complejo	Funcional	$\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ (Å)	$\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ (Å)	E_{for} (kcal mol ⁻¹)
H ₂ TPP·C ₆₀	PWC	2.70	2.98	-19.0
	VWN	2.70	2.98	-19.0
	PW91	3.26	3.50	-3.2
	PBE	3.31	3.54	-2.2
	BLYP	3.81	4.03	2.3
CoTPP·C ₆₀	PWC	2.19	2.70	-30.1
	VWN	2.19	2.70	-30.1
	PW91	3.06	3.32	-4.0
	PBE	3.18	3.40	-3.2
	BLYP	3.75	3.91	1.9
NiTPP·C ₆₀	PWC	2.42	2.97	-19.7
	VWN	2.42	2.97	-21.6
	PW91	2.95	3.44	-4.1
	PBE	3.08	3.64	-3.1
	BLYP	4.89	5.09	0.4
ZnTPP·Py·C ₆₀	PWC	2.97	2.95	-20.6
	VWN	2.97	2.95	-20.6
	PW91	3.55	3.47	-3.7
	PBE	3.60	3.51	-2.8
	BLYP	3.99	4.07	2.2

Con el funcional BLYP se obtiene en promedio para las distancias de separación M · · C(C₆₀) un rango de valores de 3.81-4.89 Å para los 4 dímeros. Estos valores se alejan mucho de los obtenidos con los otros funcionales. Por ejemplo para el complejo de NiTPP·C₆₀, la distancia M · · C(C₆₀) obtenida con el funcional BLYP es de 4.89 Å lo cual difiere mucho del promedio obtenido con los otros funcionales (2.72 Å) para esta misma distancia. Para la distancia N · · C(C₆₀) se obtiene con el funcional BLYP un rango de valores entre 3.91-5.09 Å, lo cual se aleja mucho de los valores obtenidos con los otros funcionales. Destaca el valor de 5.09 Å obtenido para el complejo de NiTPP·C₆₀ ya que esta distancia es muy grande y poco

realista para un sistema con interacciones $\pi - \pi$ como el de porfirina-fullereno. Con base en lo anterior los datos obtenidos con BLYP pueden ser marcados como estadísticamente dudosos dentro de nuestros resultados.

Los funcionales PBE y PW91 dan resultados similares para ambas distancias de separación. Para el funcional PBE los valores para $M \cdot \cdot C(C_{60})$ y $N \cdot \cdot C(C_{60})$ están en el rango de 3.08-3.60 Å y 3.40-3.51 Å, respectivamente, mientras los obtenidos con PW91 están entre 2.95-3.55 Å y 3.32-3.50 Å respectivamente. Como se observa, los valores son similares aunque los obtenidos con PW91 son ligeramente menores que los obtenidos con PBE. Es de resaltar que mientras para el funcional BLYP ambos rangos de distancias abarcaban intervalos de ≈ 1 Å, para el funcional PBE y PW91 este valor es en promedio 0.2 y 0.4 Å respectivamente. Es decir, que los funcionales PBE y PW91 dan valores más consistentes que los obtenidos con BLYP donde un cambio en el átomo central de la porfirina produce resultados drásticamente diferentes para las distancias de separación entre porfirinas y fullereno (ver resultados con BLYP de $\bar{d}_{(C_{60}--N)}$ con los complejos NiTPP·C₆₀ y CoTPP·C₆₀)

Nuestros resultados obtenidos al nivel PBE/DNP para el complejo H₂TPP·C₆₀ contrastan con los obtenidos por Wang *et al.*[25] y Meng *et al.*[27] obtenidos a un nivel PBE/DZP que es muy similar al usado por nosotros (se diferencia en que nosotros usamos bases numéricas y ellos bases tipo Slater). Nosotros encontramos una distancia $\bar{d}_{(C_{60}--M)}$ de 3.31 Å, mientras ellos reportan un valor de 2.76 Å y 2.78 Å respectivamente. La razón de esta diferencia puede deberse a que las bases tipo Slater normalmente son más exactas que las bases numéricas. Sin embargo, también puede deberse a que ellos usaron algún tipo de convergencia suave en sus cálculos o fijaron algunos átomos mientras hacían la optimización de geometría. De otro lado en el estudio de la tríada ZnTPP·Py·C₆₀ obtuvimos una distancia $\bar{d}_{(C_{60}--M)}$ de 3.60 Å a un nivel PBE/DNP, mientras que Meng *et al.* reportaron para la díada ZnTPP·C₆₀ que dicha distancia fue de 2.91 Å a un nivel PBE/DZP[27]. Al igual que lo sucedido con la anterior díada, en este caso nosotros tampoco tenemos una respuesta a la gran diferencia entre sus y nuestros valores. Lo que si podemos asegurar es que nuestro modelo (tríada) es más realista que el modelo usado por Meng y colaboradores (díada) para los complejos de C₆₀ con ZnTPP.

De otro lado, los funcionales PWC y VWN usados dentro de LDA y reportados por primera vez para éstos sistemas dan distancias de separación en el rango de 2.19-2.97 Å y 2.70-2.98 Å para $\bar{d}_{(C_{60}--M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}--N)}$ respectivamente. Estos valores son menores para todos los sistemas que los obtenidos con los funcionales puros GGA. Es de destacar que los valores de $\bar{d}_{(C_{60}--M)}$ obtenidos para los 4 dímeros varían mucho más de lo que cambian los valores obtenidos de $\bar{d}_{(C_{60}--N)}$, esto nos lleva a concluir que tal vez en la primer distancia se este midiendo conjuntamente alguna otra propiedad del sistema como su deformación por ejemplo, sin embargo esta cantidad no permite extraer dicha información por lo cual es necesario una nueva forma de medición de distancias de separación porfirina-fullereno que nos de más información del sistema.

Comparación con estructuras experimentales

El próximo paso es comparar nuestras estructuras teóricas con las obtenidas experimentalmente mediante difracción de rayos X[6, 19, 20]. Desafortunadamente esto no se hizo para el dímero NiTPP·C₆₀ ya que no se encontró su contraparte experimental. Antes de

empezar los análisis se debe tener en cuenta que nuestros modelos aplican para un dímero TPP-C₆₀ enlazado de forma no covalente y obtenido en fase gaseosa (lo cual no ha sido reportado hasta el momento, pero como veremos en el siguiente capítulo si se puede lograr en fase gaseosa mediante sublimación de las tetrafenilporfirinas a películas delgadas de C₆₀ previamente preparadas y caracterizadas). Los dímeros experimentales con los cuales haremos nuestras comparaciones fueron preparados en solución y luego cristalizados. Mucho del disolvente usado para su fabricación pudo ser extraído pero otras moléculas de disolvente quedaron metidas dentro de la red del cristal formado por la tetrafenilporfirina y el fullereno C₆₀. Como resultado de estas moléculas de disolvente y del empaquetamiento propio de un cristal, los dímeros TPP-C₆₀ que estamos usando como patrón experimental van a presentar distancias de separación fullereno-porfirina ligeramente menores a las que se esperaría para un dímero TPP-C₆₀ preparado en fase gaseosa sin el uso de solvente y no provenientes de una estructura cristalizada. Por lo tanto aunque estas estructuras experimentales nos sirven con fines de medición de la exactitud de nuestro método teórico, una concordancia exacta de ambos valores no es nuestro objetivo.

Para poder hacer una comparación se debe tener claridad sobre los resultados reportados experimentalmente, la Tabla 5.3 muestra a manera de resumen, los valores de M···C(C₆₀) y N···C(C₆₀) reportados por difracción de rayos X.

Como se observa de la Tabla 5.3, las distancias de separación porfirina-fullereno varían dependiendo del solvente usado en su preparación. Ninguno de los valores reportados en esta tabla son promedios, los que están como X-Y indican un intervalo dentro del cual se encuentran sus valores, los valores solos indican la distancia más corta de separación entre el fullereno y la porfirina y los valores en parejas corresponden a una porfirina cuyo centro se ubica por encima de un enlace 6,6 ó 5,6 del C₆₀ y por lo tanto hay dos valores para cada carbono.

El primer dímero que analizaremos será el H₂TPP·C₆₀. Comparando los resultados de la Tabla 5.2 con los reportados experimentalmente en la Tabla 5.3, se deduce que solamente los funcionales PWC y VWN usados dentro de la aproximación LDA reproducen con alta

Tabla 5.3: Distancias M···C(C₆₀) y N···C(C₆₀) obtenidas por difracción de rayos X para los sistemas H₂TPP·C₆₀, CoTPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀

Complejo	M···C(C ₆₀) (Å)	N···C(C ₆₀) (Å)	Referencia
H ₂ TPP·C ₆₀ · 3C ₆ H ₅ CH ₃	2.70, 2.77, 2.75 y 2.98	3.09	[6]
H ₂ TPP·2C ₆₀ · 3C ₆ H ₆	2.82 y 2.74	3.02	[19]
H ₂ TPP·2C ₆₀ · 4C ₆ H ₆	-	2.96	[19]
(CoTPP) ₂ ·C ₆₀ ·2.5C ₆ H ₄ Cl ₂	2.69 y 2.80	2.95-3.37	[19]
	2.69 y 3.11	-	[19]
2Py·CoTPP·C ₆₀ ·Cp ₂ Fe·C ₇ H ₈	2.82 y 3.07	-	[19]
2Py·ZnTPP·C ₆₀ ·Cp ₂ Fe·C ₇ H ₈	3.08	-	[19]
(ZnTPP) ₂ ·BPy·2C ₆₀ ·(C ₆ H ₅ CH ₃) ₄	3.19-3.31	3.06-3.17	[20]

exactitud las distancias de separación $M \cdot \cdot C(C_{60})$ y $N \cdot \cdot C(C_{60})$ reportadas experimentalmente. Sin embargo, teniendo en cuenta que nuestra modelación se hace para sistemas en fase gaseosa (libre de solventes) y que en dicha fase las distancias de separación son un poco mayores, se puede concluir que ambos funcionales están ligeramente sobreestimando la interacción porfirina-fullereno ya que producen distancias de separación un poco más pequeñas de lo esperado. Los funcionales PBE y PW91 producen distancias de separación que son en promedio 0.5 Å mayores que las experimentales. Debido a la diferencia se puede concluir que ambos funcionales subestiman la interacción porfirina-fullereno y por eso sus distancias de enlace son más grandes que las experimentales. Por último se confirma al menos para este dímero que el funcional BLYP es el que peores resultados da, produciendo distancias de separación 1 Å mayores que las experimentales. En resumen, el orden ascendente de exactitud de los funcionales usados para modelar el sistema $H_2TPP \cdot C_{60}$ es $BLYP < PBE = PW91 < PWC = VWN$.

Contrariamente a los resultados obtenidos para el dímero $H_2TPP \cdot C_{60}$, para el complejo $CoTPP \cdot C_{60}$ el funcional PW91 es el que reproduce mejor las distancias experimentales. Ambos valores de las distancias de separación obtenidas con este funcional caen dentro del rango de los valores experimentales. El segundo funcional en dar mejores resultados es el PBE, el cual produce valores ligeramente por encima de los reportados experimentalmente como se esperaría para un hipotético dímero de $CoTPP \cdot C_{60}$ preparado en fase gaseosa. Los funcionales PWC y VWN das distancias de separación muy pequeñas indicando una sobreestimación de la interacción entre ambas moléculas. Nosotros proponemos que dicha sobreestimación se ve fuertemente influenciada por el metal central de la porfirina (Co), ya que en el sistema $H_2TPP \cdot C_{60}$ dicha sobreestimación era mínima. Los resultados obtenidos con BLYP vuelven a ser muy pobres, con distancias de separación ≈ 0.7 Å por encima de los valores experimentales indicando una clara subestimación de este funcional a la interacción entre $CoTPP$ y C_{60} . En conclusión para el complejo $CoTPP \cdot C_{60}$, el orden de exactitud de los funcionales es $BLYP < PWC = VWN < PBE < PW91$

Por último para la tríada $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$ nosotros obtuvimos por comparación con los datos experimentales de la Tabla 5.3, que los funcionales PWC y VWN son los que dan resultados más cercanos a los experimentales aunque con valores por debajo de éstos lo cual no es muy alentador si pensamos en estructuras en fase gaseosa. Siguiendo la tendencia, el funcional PW91 da distancias de separación $M \cdot \cdot C(C_{60})$ más pequeñas que las obtenidas con PBE y por eso en este caso PW91 reproduce con mayor exactitud los valores experimentales. La diferencia de los resultados obtenidos con estos dos funcionales con los datos experimentales es de 0.3 Å en promedio, lo cual es menor que el reportado para el dímero $H_2TPP \cdot C_{60}$. Esto tal vez pueda ser causa de la presencia del Zn en la porfirina o del mayor realismo del sistema medido, una tríada en vez de una díada. El funcional BLYP al igual que para los anteriores dos sistemas, es el que peores resultados produce comparados con los experimentales. Sus resultados son 0.8 Å mayores a los experimentales. Para este complejo otro parámetro que puede ser tomado en cuenta es la distancia de separación entre el Zn y la piridina (Py). Experimentalmente este valor es de 2.14 Å mientras que nuestros resultados son 2.09, 2.22, 2.23 y 2.31 con los funcionales PWC (VWN), PW91, PBE y BLYP respectivamente. Aquí las diferencias entre valores teóricos y experimentales son mínimas, sin embargo al igual que para las otras dos distancias de separación el orden de exactitud es $BLYP < PBE = PW91 < PWC = VWN$.

En conclusión se encontró que los funcionales PWC y VWN son los que en promedio reproducen mejor las distancias de separación TPP-C₆₀ pero siempre con distancias de enlace más pequeñas que las experimentales indicando una sobreestimación de la interacción de ambas moléculas. Después encontramos los funcionales PW91 y PBE ambos con distancias siempre mayores a las experimentales y por último el funcional BLYP el cual da distancias de separación muy grandes indicando una subestimación de la interacción entre porfirina y fullereno.

Nosotros también comparamos para los sistemas H₂TPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀ la geometría de la porfirina dentro del complejo obtenida con nuestros cálculos teóricos con la reportada experimentalmente. Desafortunadamente dicha comparación fue imposible de hacer con el C₆₀ ya que las estructuras de rayos X que usamos para nuestra comparación no mostraban distancias ni ángulos de enlace bien definidos para el fullereno, lo cual dificultó una exacta comparación. Como criterio de comparación usamos dos cantidades, una es el cuadrado del coeficiente de correlación (R^2). Para obtener este valor, se hicieron gráficas de distancias y ángulos de enlace tomando como eje de las abscisas los valores experimentales y como eje de las ordenadas nuestros valores teóricos obtenidos con cada uno de los funcionales y se procedió a linealizarlas mediante el método de mínimos cuadrados (Fig.5.2 y 5.3). Los posibles valores de R^2 oscilan entre 0 a 1 de esta forma entre más se acerque dicho valor a 1, más exacto son los datos predichos por nuestros funcionales. La otra cantidad que usamos fue la raíz cuadrada media de la desviación (RMSD)⁷. El RMSD se usa frecuentemente para medir las diferencias entre los valores predichos por un modelo o un estimador y los valores realmente observados, de esta forma entre más pequeño sea su valor, más exacto es el método teórico con el que se está comparando. Matemáticamente el RMSD se define como:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{1,i} - x_{2,i})^2}{n}}. \quad (5.1)$$

La Fig.5.2 y Fig.5.3 muestran las gráficas de correspondencia de las distancias y ángulos de enlace para las porfirinas H₂TPP y ZnTPP·Py obtenidas teóricamente mediante optimización de geometría con las obtenidas experimentalmente, respectivamente.

Para la porfirina H₂TPP cuando tomamos como criterio de comparación el valor de R^2 , se obtiene que los funcionales GGA reproducen mejor los valores experimentales que los LDA, aunque esta diferencia es pequeña es un poco más notorio en las distancias de enlace que en los ángulos. Cuando se toma como criterio de comparación el RMSD, se obtiene para las distancias de enlace el siguiente orden ascendente de exactitud: PWC=VWN<BLYP<PBE<PW91, es decir que los funcionales en GGA bajo este criterio reproducen mejor las distancias de enlace dentro de la porfirina que los funcionales LDA. Para los ángulos de enlace se obtiene BLYP<PWC<PBE<VWN<PW91. En general se encontró que los funcionales GGA y en especial el PW91 describen mejor las distancias y ángulos de enlace dentro de la porfirina de lo que lo hacen los funcionales LDA, lo cual contrasta con lo obtenido para las distancias intermoleculares (usaremos este término para indicar separación entre TPP y C₆₀) en las cuales el comportamiento fue contrario.

⁷RMSD de sus siglas en inglés Root-Mean-Square Deviation

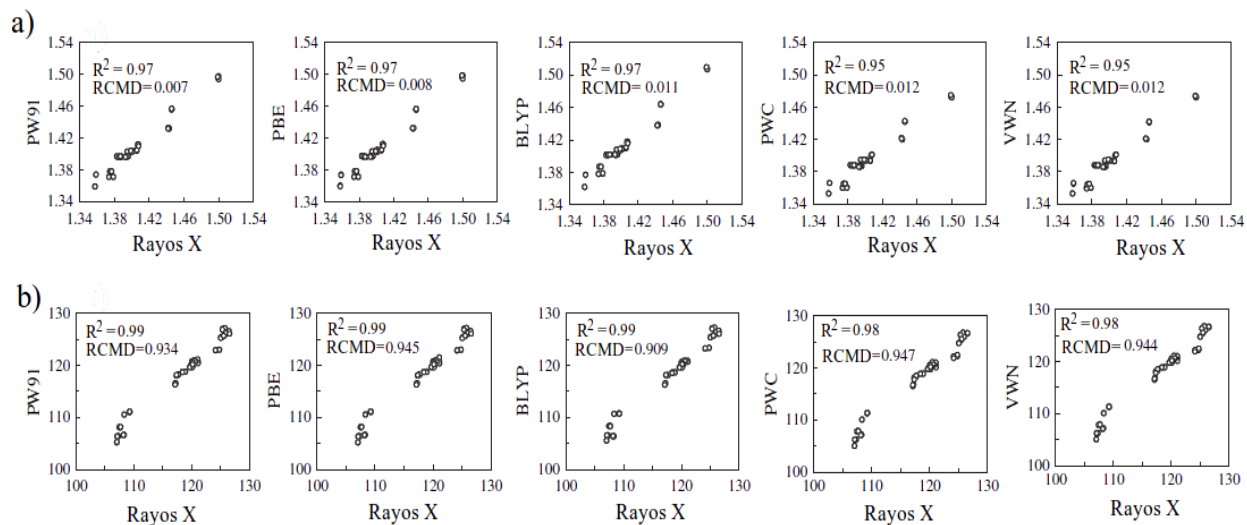


Figura 5.2: Gráfica de correspondencia de las (a) distancias y (b) ángulos de enlace de la porfirina H_2TPP obtenidos por nosotros mediante DFT (con su geometría dentro del complejo) y la reportada experimentalmente. R^2 es el cuadrado del coeficiente de relación y RMSD la raíz cuadrada media de la desviación

Por su parte para la porfirina $ZnTPP \cdot Py$ se obtienen el mismo valor de R^2 en el análisis de distancias de enlace ($R^2 = 0.99$) y el mismo valor de R^2 cuando se hace la comparación de ángulos de enlace ($R^2 = 0.98$), con lo cual es imposible definir bajo este criterio que método es más exacto. Cuando se hace las comparaciones usando el RMSD se obtiene para las distancias de enlace el siguiente orden as-

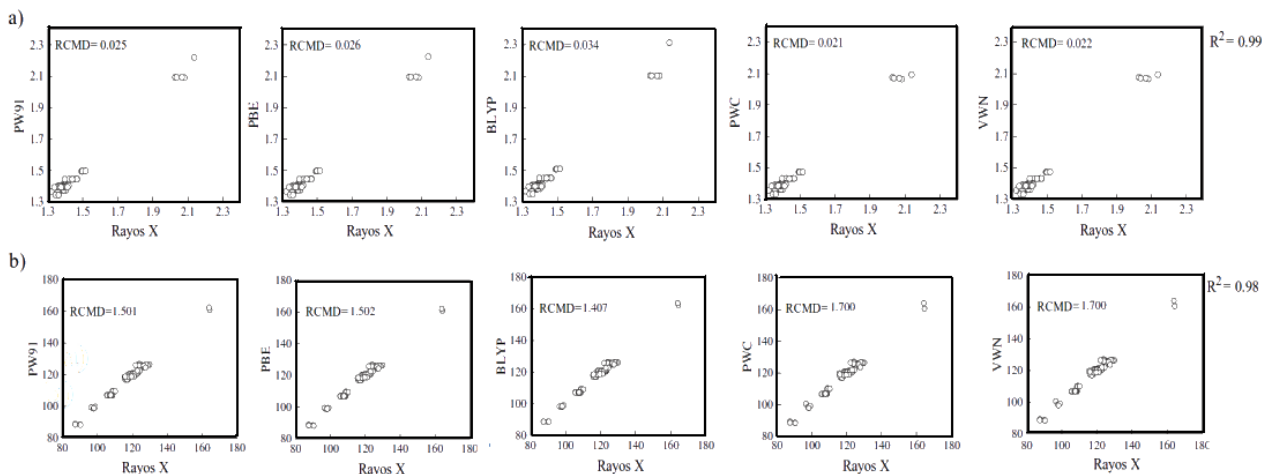


Figura 5.3: Gráfica de correspondencia de las (a) distancias y (b) ángulos de enlace de la porfirina $ZnTPP \cdot Py$ obtenidos por nosotros mediante DFT (con su geometría dentro del complejo) y la reportada experimentalmente.

cedente de exactitud BLYP<PBE<PW91<VWN<PWC y para los ángulos de enlace <PW91=VWN<PBE<PW91<BLYP. Resalta que para esta porfirina las distancias de enlace sean mejor descritas por los funcionales LDA que por los GGA, sin embargo la explicación se debe a la influencia que sobre el valor de RMSD tiene la distancia de separación entre ZnTPP y Py, la cual como ya se mostró anteriormente es mejor descrita por los funcionales LDA. También es de resaltar que el funcional BLYP que venia dando los peores resultados para las distancias de separación TPP-C₆₀, es el que mejor resultado ofrece para los ángulos de enlace. Haciendo un análisis general de ambas porfirinas se puede concluir que los funcionales GGA ligeramente describen mejor las distancias y ángulos de enlace intramoleculares que los funcionales LDA, sin embargo esta diferencia es muy pequeña y por lo tanto también se puede decir que los funcionales LDA describen bien dichas cantidades. Lo anterior era de esperarse puesto que DFT describe muy bien los sistemas covalentes.

En conclusión se ha obtenido hasta el momento en el estudio por DFT de los sistemas TPP-C₆₀ que las distancias y ángulos de enlace intramoleculares son mejor descritos por los funcionales GGA, mientras que las distancias intermoleculares son los funcionales LDA los que dan resultados más exactos.

5.4.1.2. Comparación de energía de formación

Con respecto a los valores de energía de formación reportados en la Tabla5.2, a simple vista se identifica que los datos obtenidos con los funcionales LDA sobreestiman dicha energía mostrando valores entre -20 hasta -30 kcal mol⁻¹, mientras los resultados con el funcional BLYP son el caso opuesto. En este caso las energías de formación dan valores repulsivos muy altos indicando poca afinidad de TPP hacia C₆₀ lo cual experimentalmente se ha demostrado ser incorrecto.

De otro lado, los funcionales PBE y PW91 dan energías en el rango de -2 hasta ≈ -4 kcal mol⁻¹ lo cual podría ser en principio un buen resultado si se toma como referencia los valores experimentales reportados para estos sistemas (sección5.3)[24]. Nuestros resultados de energía de formación obtenidos al nivel PBE/DNP para los complejos H₂TPP·C₆₀ (-2.2 kcal mol⁻¹) y ZnTPP·Py·C₆₀ (-2.8 kcal mol⁻¹) no concuerdan con los obtenidos por Meng *et al.* [27] a un nivel PBE/DZP en el estudio de los complejos H₂TPP·C₆₀(0.8 kcal mol⁻¹) y ZnTPP·C₆₀ (0.4 kcal mol⁻¹). Lo anterior es muy extraño si se tiene en cuenta que Meng y colaboradores reportaron distancias de separación pequeñas similares a las experimentales. En un cálculo mediante DFT se obtienen distancias de separación intermoleculares pequeñas siempre y cuando el funcional que se este usando prediga interacciones fuertes entre ambas especies. Sin embargo, en el trabajo de Meng *et al.* se obtienen distancias pequeñas y energías de formación positivas indicando poca interacción entre la porfirina y el fullereno. Una posibilidad para esta contradicción, aunque remota, puede ser que la cancelación de errores propia de no tomar en cuenta el BSSE ni correcciones a la dispersión o intercambio a largas distancias afecto de forma diferentes los dos cálculos, aquí hay que tener en cuenta que ellos usaron el programa ADF [42] mientras que nosotros el programa DMol3, aunque la teoría es la misma en ambos programas los algoritmos usados son diferentes y eso pudo conllevar a que la cancelación de errores influyera de forma diferente sobre cada cálculo.

En cuanto a la influencia del átomo metálico se observa para las tres díadas reportadas en la Tabla5.2 que los funcionales PWC, VWN, PW91 y PBE muestran energías de formación

con el siguiente orden creciente $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60} < \text{NiTPP}\cdot\text{C}_{60} < \text{CoTPP}\cdot\text{C}_{60}$. Lo anterior nos permite concluir que el átomo central es crucial para que la interacción entre porfirinas y fullerenos sea más fuerte. En el caso de la tríada $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$ las energías de formación fueron ligeramente mayores que las obtenidas para el dímero $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$, lo cual concuerda con nuestra conclusión inicial de que el átomo central aumenta la fuerza de interacción entre ambas moléculas.

En conclusión las energías de formación obtenidas con los funcionales VWN y PWC sobreestiman la interacción dando valores atractivos muy altos, el funcional BLYP en cambio subestima dicha interacción produciendo valores repulsivos altos y los funcionales PBE y PW91 dan energías de formación razonables de acuerdo a los resultados experimentales. Uniendo este resultado con el obtenido para el análisis de las distancias de enlace, se concluye que ninguno de los funcionales puros dentro de GGA y LDA usados en este trabajo dan una buena descripción de los sistemas TPP-C₆₀. Los funcionales PWC y VWN predicen buenas geometrías pero fallan para describir energías de formación, el funcional BLYP predice malas geometrías y malas energías y los funcionales PBE y PW91 aunque dan buenas energías de formación, no reproducen bien las distancias intermoleculares entre porfirinas y fullerenos. Decir que la cancelación de errores para los funcionales PBE y PW91 fue efectiva de tal forma que a pesar de no considerar correcciones al BSSE, a la dispersión y al intercambio a largas distancias se obtuvieron buenos resultados tanto estructurales como energéticos no sería del todo acertado de acuerdo a los resultados que obtuvimos nosotros en esta parte del trabajo. Este punto lo retomaremos hasta el final, cuando podamos comparar éstos resultados con los obtenidos por funcionales más completos que tienen en cuenta las correcciones mencionadas anteriormente.

5.4.1.3. Estudio de la tríada $\text{C}_{60}\cdot\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$

En las estructuras experimentales obtenidas para los complejos TPP-C₆₀ la porfirina se encuentra siempre en la mitad entre dos fullerenos. Los sistemas estudiados hasta el momento solo contemplan uno solo fullereno, sin embargo otra metodología un poco más realista sería simular el sistema con dos fullerenos y una porfirina en una estructura tipo emparedado. Con este objetivo en mente nosotros simulamos usando los mismos funcionales de la Tabla 5.2, la tríada $\text{C}_{60}\cdot\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$. Un resumen completo de los valores obtenidos para cada funcional se muestra en la Fig. 5.4. A pesar de ser un sistema más realista los resultados tienen la misma tendencia que los mostrados para las díadas. Los funcionales PWC y VWN producen geometrías similares a las obtenidas por difracción de rayos X mientras que el funcional BLYP es el que peor reproduce las distancias experimentales. Comparando con los valores de la Tabla 5.2 se observa que las energías de formación son de aproximadamente el doble de magnitud que las obtenidas para la díada del mismo complejo. La variación en las distancias de separación es mínima para cada funcional respecto de los resultados obtenidos para la díada, por lo tanto nosotros concluimos que usar dos fullerenos y una porfirina como modelo de estudio no mejora los resultados, en cambio aumenta el tiempo de computo reduciendo la relación costo-beneficio que tanto se busca en los métodos teóricos.

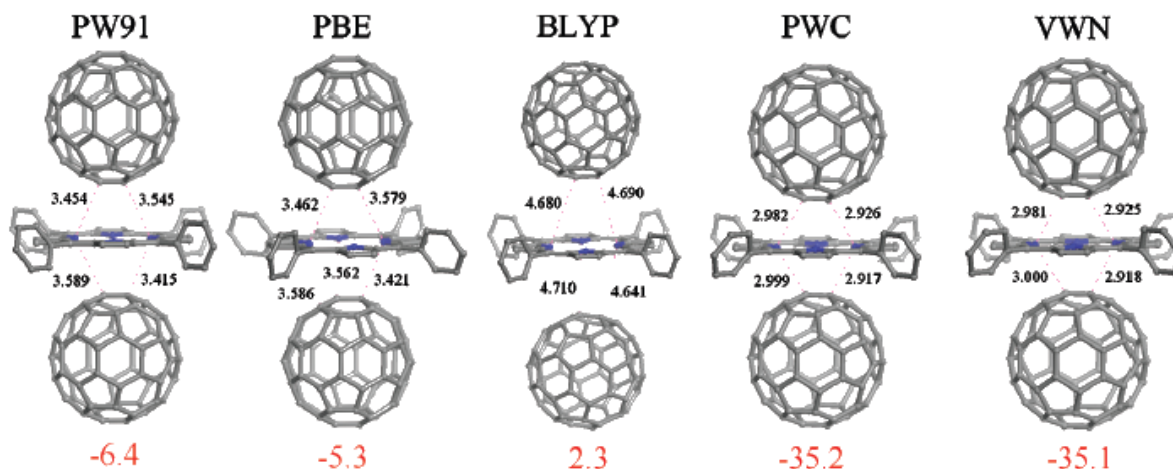


Figura 5.4: Geometrías optimizadas para $C_{60}\cdot H_2TPP\cdot C_{60}$ mediante funcionales LDA y GGA puros. Se hace énfasis en las distancias de separación C_{60} -N. Las energías de enlace se ponen en la parte de inferior de cada complejo en rojo.

5.4.2. Estudio de los complejos TPP- C_{60} mediante funcionales híbridos y con corrección a la dispersión e intercambio a largas distancias

Los dos sistemas modelos escogidos en esta parte fueron los complejos de $H_2TPP\cdot C_{60}$ y $ZnTPP\cdot Py\cdot C_{60}$ ya que pueden ser directamente comparados con las estructuras obtenidas por difracción de rayos X. Se usaron los funcionales B3LYP, M05-2X, B97-D, LC-BLYP, CAM-B3LYP y ω B97X-D. Los resultados se mostraran con y sin corrección al BSSE. Antes de mostrar los resultados obtenidos en esta parte, nosotros proponemos dos nuevas formas de calcular la separación de los complejos entre fullerenos y porfirinas enlazados de forma no covalente.

5.4.2.1. Nuevas formas de calcular distancia de separación entre porfirina y fullereno

El primer método consiste en calcular la distancia de separación entre los *centros de masa* de cada molécula (d_{cm}), de esta forma se consigue un resultado que no se basa en promedios como ha sido el caso hasta el momento.

El centro de masas de una molécula (\mathbf{r}_{cm}) se define en forma vectorial como:

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_i}{\sum_i m_i} \quad (5.2)$$

donde \mathbf{r}_i es la posición de cada uno de los átomos y m_i sus masas atómicas. En este caso, las masas atómicas son C = 12.0107, H = 1.00794, N = 14.0067 y Zn = 65.409 en unidades de g/mol.

Expresado en componentes, el centro de masa es:

$$r_j = \frac{\sum_i m_i r_{ij}}{\sum_i m_i}, \quad j = x, y, z. \quad (5.3)$$

La distancia de separación entre los centros de masa de la porfirina y el fullereno se obtiene calculando el modulo del vector con extremos en cada centro de masa:

$$d_{cm} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \quad (5.4)$$

El segundo método que proponemos permite calcular, usando análisis vectorial, la distancia de separación entre el C_{60} y el metal de la metaloporfirina o el punto medio de los hidrógenos centrales del H_2TPP (d_{fp}). La Fig.5.5 muestra a manera de ilustración la proyección vectorial para el sistema porfirina-fullereno. Aquí A , representa el punto sobre el que se proyecta el Zn de la porfirina $ZnTPP \cdot Py$ (o el punto medio de los hidrógenos centrales del H_2TPP) sobre el vector \overrightarrow{AB} que une los centros de masa del fullereno y la porfirina. El punto B es el centro de masa del C_{60} , D es el centro de masa de la TPP y el punto C indica la posición del Zn (para la porfirina $ZnTPP \cdot Py$) ó el punto medio de los hidrógenos centrales (para la porfirina H_2TPP). Todos los puntos tienen coordenadas A_j , B_j , C_j y D_j con $j = x, y, z$

$$\mathbf{a} = \overrightarrow{AB} \quad y \quad \mathbf{b} = \overrightarrow{AC} \quad (5.5)$$

con componentes

$$a_j = B_j - A_j \quad y \quad b_j = C_j - A_j \quad (5.6)$$

De acuerdo a la definición de proyección vectorial, la distancia d de la Fig.5.5, a la cual de ahora en adelante llamaremos d_{conc} ya que su valor nos da una indicación de la concavidad de la porfirina con respecto al fullereno, se obtiene con la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} d_{conc} &= b \cos \varphi \\ &= \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{a} \\ &= \frac{a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z}{\sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}} \end{aligned} \quad (5.7)$$

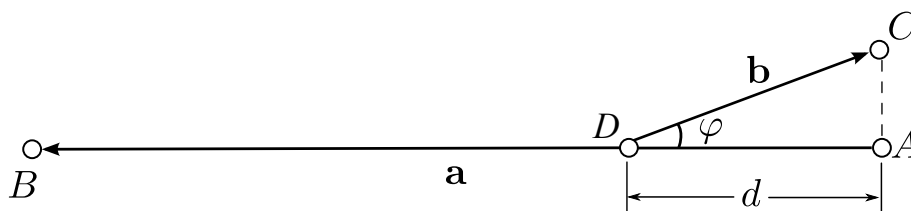


Figura 5.5: Esquema de la proyección vectorial usada para el calculo de la distancia entre el C_{60} y el átomo central de la porfirina

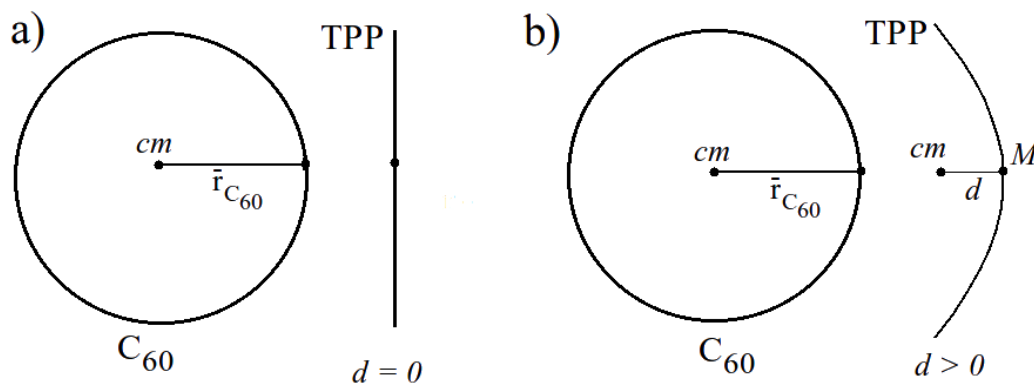


Figura 5.6: Medición de la concavidad de las porfirinas con respecto al C_{60} , (a) porfirina plana y (b) porfirina cóncava hacia el fullereno.

en donde $a = |\mathbf{a}|$ y $b = |\mathbf{b}|$.

La distancia d_{conc} representa la distancia del centro de masas de la porfirina (punto D de la Fig.5.5) a la posición del átomo de zinc o al punto medio entre los hidrógenos centrales de la porfirina, proyectada sobre el vector entre los centros de masas de ambas moléculas (punto A de la Fig.5.5). Esta distancia es intrínseca de nuestro método y tiene una gran importancia por sí sola ya que permite obtener una medida cuantitativa de la concavidad (o planaridad) de la TPP con respecto al C_{60} dentro de la estructura del complejo optimizado. Como se muestra en la Fig.5.6, un valor de $d_{conc} = 0$ implica una porfirina completamente plana, mientras un valor de $d_{conc} > 0$ describe una porfirina cóncava hacia el C_{60} . Mientras mayor sea el valor de d_{conc} , mayor es la concavidad de la porfirina. Claro está, un valor negativo de d_{conc} indicaría una porfirina convexa con respecto al C_{60} .

Otro dato que se necesita saber para calcular la d_{fp} , es el radio promedio del fullereno, para lo cual usamos la siguiente expresión:

$$\bar{r}_{C_{60}} = \frac{1}{60} \sum_{i=1}^{60} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}^{C_{60}}|. \quad (5.8)$$

Para esta ecuación, \mathbf{r}_i es la posición de cada uno de los átomos de carbono y $\mathbf{r}_{cm}^{C_{60}}$ es el centro de masas del fullereno C_{60} . Uniendo los conceptos anteriormente descritos finalmente se obtiene la expresión para calcular la distancia de separación entre el fullereno y el metal ó punto medio de los hidrógenos de la porfirina como:

$$d_{fp} = d_{cm} + d_{conc} - \bar{r}_{C_{60}} \quad (5.9)$$

5.4.2.2. Análisis de distancias de separación

La Tabla5.4 muestra un resumen de los diferentes parámetros estructurales obtenidos en la optimización de geometría de los dos complejos con cada uno de los 6 funcionales usados.

Tabla 5.4: Parámetros estructurales de los complejos $H_2TPP \cdot C_{60}$ y $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$ obtenidas por optimización de geometría usando diferentes funcionales dentro de la DFT. Se uso una base 6-31G(d,p) en todos los cálculos.

Complejo	Funcional	Distancias de separación Å					
		d_{cm}	d_{conc}	d_{fp}	$\bar{d}_{(C_{60}-M)}^a$	$\bar{d}_{(C_{60}-N)}$	$d_{(Zn-Py)}$
$H_2TPP \cdot C_{60}$	B3LYP	6.75	0.07	3.27	3.42	3.71	-
	M05-2X	5.92	0.29	2.67	2.78	3.05	-
	B97-D	5.62	0.51	2.57	2.69	2.97	-
	LC-BLYP	6.12	0.19	2.80	2.91	3.17	-
	CAM-B3LYP	6.47	0.09	3.03	3.18	3.44	-
	ω B97X-D	5.74	0.44	2.65	2.77	3.02	-
$ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$	B3LYP	6.97	0.06	3.48	3.62	3.46	2.20
	M05-2X	6.36	0.12	2.94	3.10	3.02	2.13
	B97-D	6.13	0.25	2.82	3.0	2.94	2.15
	LC-BLYP	6.51	0.10	3.10	3.25	3.14	2.11
	CAM-B3LYP	6.82	0.06	3.35	3.49	3.36	2.16
	ω B97X-D	6.23	0.23	2.92	3.09	3.00	2.14

Comparación entre valores obtenidos por métodos teóricos

Los resultados de la Tabla 5.4 muestran que en general todos los funcionales producen distancias de separación relativamente similares entre si, a diferencia de lo ocurrido con los valores reportados en la Tabla 5.2 en donde las distancias variaban mucho dependiente del funcional usado. Si se toma en cuenta solo los valores d_{fp} , $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ de la Tabla 5.4 se observa una tendencia en los resultados, los funcionales B97-D, ω B97X-D y M05-2X que tienen correcciones a la dispersión son los que producen las distancias de separación más pequeñas, el funcional LC-BLYP que tiene solamente corrección al intercambio a largas distancias es el que produce distancias intermedias y los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP, de los cuales el primero no tiene ningún tipo de corrección y el CAM-B3LYP usa las ecuaciones del funcional B3LYP y le añade un término de corrección al intercambio, son los que producen las distancias de separación más grandes. Es de resaltar, que las estructuras optimizadas con B3LYP y CAM-B3LYP fueron las únicas en las cuales el centro de la porfirina no se ubicaba encima de un enlace 6,6 del C_{60} . Esta diferencia se ilustra en la Fig. 5.7 para la díada $H_2TPP \cdot C_{60}$ modelada mediante los funcionales CAM-B3LYP y LC-BLYP.

Las comparaciones de nuestros datos con otros reportes teóricos solo se puede hacer para el funcional B3LYP ya que el estudio de los sistemas $TPP \cdot C_{60}$ no ha sido reportado hasta el momento con el resto de funcionales mostrados en la Tabla 5.4. Zakharova y colaboradores reportaron el estudio por DFT del complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$ a un nivel B3LYP/3-21G [26]. Ellos encontraron un valor de 3.1 Å para la separación entre el borde del C_{60} y el anillo plano de la porfirina. Ellos en su artículo no explican exactamente como obtuvieron esta distancia y

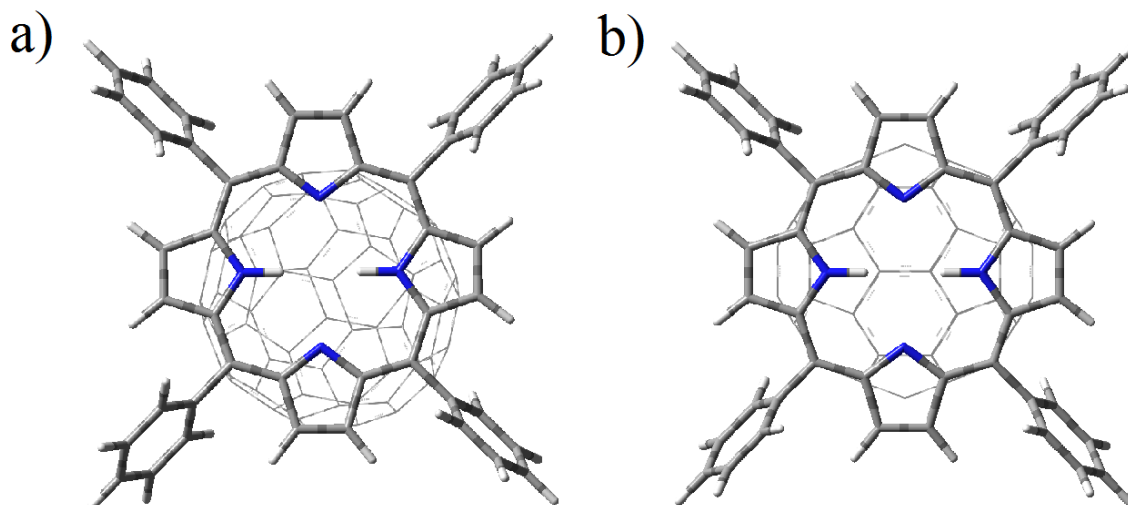


Figura 5.7: Alineación de la porfirina sobre el C_{60} para la estructura optimizada del complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$ obtenida con el funcional (a) CAM-B3LYP y (b) ω B97X-D.

si es o no un promedio. Nosotros podríamos suponer que dicha distancia es más o menos similar a la que nosotros nombramos como $\bar{d}_{(C_{60}--M)}$ y para la cual obtuvimos un valor de 3.42 Å usando el mismo funcional pero con una base más grande 6-31G(d,p) comparada a la base que ellos usaron de 3-21G. De ser así es difícil explicar como ellos encontraron una distancia de separación más pequeña que la nuestra ya que nuestro nivel de teoría es mayor que el usado por el grupo de Zakharova y por lo tanto nuestras distancias deben ser más pequeñas (se deben acercar más a los valores experimentales). Sin embargo debido a la poca claridad que ellos dan en su artículo sobre como se obtuvo la distancia de separación fullereno-porfirina es mejor no hacer conclusiones ya que no estamos seguros si estamos comparando mediciones similares.

Buscando similitudes entre los datos reportados en la Tabla 5.2 y Tabla 5.4, podemos decir que para el complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$ los valores obtenidos con el funcional B97-D, ω B97X-D y M05-2X son similares a los obtenidos con PWC y VWN. Los resultados obtenidos con LC-BLYP y CAM-B3LYP no tienen un equivalente en la Tabla 5.2, mientras que los resultados obtenidos con el funcional B3LYP a pesar de que son altos, no son tan grandes como los reportados en la Tabla 5.2 con el funcional BLYP. Para el complejo $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$ los resultados obtenidos con el funcional B97-D son similares a los obtenidos con PWC y VWN y los resultados con B3LYP son relativamente similares a los obtenidos con PBE. Debido a la similitud en ambos complejos de los resultados obtenidos con B97-D con los resultados obtenidos con PWC y VWN, se puede deducir que tal vez este funcional sobreestima la interacción entre $TPP \cdot C_{60}$ al igual que lo hacen los funcionales PWC y VWN.

Es de destacar la gran diferencia que existe entre los valores obtenidos con el funcional BLYP y con el funcional LC-BLYP. En realidad son los mismos funcionales solo que el segundo usa el método de corrección al intercambio a largas distancias propuesto por Iikura y colaboradores [33]. Para el complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$ se obtuvo con BLYP para $\bar{d}_{(C_{60}--M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}--N)}$ valores de 3.81 y 4.03 Å respectivamente, mientras para el funcional LC-BLYP

dichos valores fueron 2.91 y 3.17 Å respectivamente. Si restamos términos obtenemos para ambas distancias una diferencia de 0.9 Å, es decir que el uso de la corrección LC mejora las geometrías sustancialmente para este complejo. Para la tríada ZnTPP·Py·C₆₀ por su parte, dicha diferencia es de 0.8 Å para ambas distancias. Lo anterior es una prueba contundente del gran efecto que sobre la formación de los complejos porfirina-fullereno tiene la energía de intercambio.

Comparación con estructuras experimentales

Anteriormente habíamos comparado nuestros datos teóricos con las estructuras obtenidas por difracción de rayos X tomando como criterio las distancias $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$, sin embargo para hacer una comparación mas a fondo, se calculo la distancia d_{fp} para dos de las estructuras experimentales mostradas en la Tabla 5.3, H₂TPP·2C₆₀·3C₆H₆[19] ($d_{fp} = 2.68$ Å) y (ZnTPP)₂·BPy·2C₆₀·(C₆H₅CH₃)₄[20] ($d_{fp} = 3.04$ Å) que nos fueron proporcionadas por sus respectivos autores. La cantidad d_{cm} y d_{conc} involucran los efectos de la concavidad de la porfirina y por lo tanto serán analizados más adelante

Los resultados obtenidos con el funcional B3LYP fallan al reproducir las tres distancias de separación en cuestión. La diferencia entre el valor experimental y el valor teórico ($D_{(exp-teor)}$) para la distancia d_{fp} tiene un valor de -0.6 y -0.4 Å para el dímero H₂TPP·C₆₀ y la tríada ZnTPP·Py·C₆₀, respectivamente. El signo negativo indica que los valores reportados por el funcional B3LYP son más grandes que los reportados experimentalmente. Una comparación de los dos valores nos indica que existe menos error cuando se modela con el funcional B3LYP la metaloporfirina (ZnTPP·Py·C₆₀) que cuando se modela la porfirina sin metal. De otro lado, los valores de $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ son 3.42 Å y 3.71 Å respectivamente para el complejo H₂TPP·C₆₀. Estos valores son ≈ 0.6 Å más grandes que sus contrapartes experimentales. Mientras para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀ se encuentra un valor de 3.62 y 3.46 Å para las distancias $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$, respectivamente. Estos valores se alejan en promedio ≈ 0.4 Å de los resultados experimentales. De acuerdo a los anteriores resultados, se puede concluir que el funcional B3LYP no describe bien los sistemas TPP·C₆₀. El funcional B3LYP ha dado buenos resultados para muchos sistemas orgánicos covalentes hasta llegar al punto de convertirse en el funcional predilecto hace algunos años, sin embargo en los sistemas de vdW como el nuestro, las distancias de separación que se obtienen no reproducen los datos experimentales. La posible explicación se puede encontrar al ver la construcción que tiene el funcional B3LYP y que se usa en el programa Gaussian 09 (Ec. 2.29). Este funcional tiene un componente de energía de intercambio de HF (energía repulsiva) en su formulación, sin embargo dicho componente es solo un porcentaje del intercambio total que se mide en este funcional. Para sistemas enlazados covalentemente dicha aproximación funciona muy bien, sin embargo para complejos de vdW se necesita que a grandes distancias de separación de los dos monómeros, el intercambio se describa 100 % con HF cosa que no ocurre en el funcional B3LYP. Como resultado de lo anterior la estructura de mínima energía del complejo H₂TPP·C₆₀ obtenida mediante el funcional B3LYP se encuentra a distancias de separación muy grandes.

El funcional CAM-B3LYP por su parte, hace una mejora reduciendo las distancias de separación TPP·C₆₀ casi de forma sistemática. Para el sistema H₂TPP·C₆₀ dicha reducción es de ≈ 0.25 Å, mientras para la tríada ZnTPP·Py·C₆₀ es de ≈ 0.12 Å. Por ejemplo,

$D_{(exp-teor)} = -0.35$ y -0.31 para $H_2TPP \cdot C_{60}$ y $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$ respectivamente. Estas mejoras en las distancias de separación para ambos complejos se debe a que dicho funcional introduce una función de error estándar (*fee*) que permite describir el intercambio a largas distancias mediante HF y a cortas distancias usa el intercambio de DFT. De esta forma la energía de interacción queda mejor descrita, lo cual se refleja en que las estructuras optimizadas obtenidas con este funcional muestran distancias de separación TPP-C₆₀ más pequeñas y cercanas a las experimentales. Sin embargo, a pesar de esta mejora los resultados obtenidos aun se separan de los experimentales. Para el complejo sin metal, los valores obtenidos con el funcional CAM-B3LYP son en promedio ≈ 0.4 Å mayores a los experimentales, mientras para la porfirina con Zn los valores teóricos son ≈ 0.3 Å mayores a los experimentales. Si pensamos en complejos preparados en fase gaseosa, tal vez estos resultados reproduzcan con exactitud las distancias de separación, sin embargo a falta de un valor experimental lo anterior debe tomarse como una simple especulación.

Con el funcional B97-D el cual tiene corrección semiempírica a la dispersión, se obtienen valores muy cercanos a los experimentales aunque con distancias de separación ligeramente menores. Para el complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$ la distancia d_{fp} muestra una $D_{(exp-teor)} = 0.11$ Å. Este valor positivo implica que las distancias de separación obtenidas con este funcional son más cortas que las reportadas experimentalmente. El valor de $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ es 2.69 y 2.97 respectivamente los cuales entran en el extremo más inferior del intervalo de valores experimentales para ambas cantidades. Para el complejo $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$, se obtiene para d_{fp} una $D_{(exp-teor)} = 0.22$ Å. A diferencia de lo que ocurre para el funcional B3LYP y CAM-B3LYP donde el valor de $D_{(exp-teor)}$ para la metaloporfirina era menor, para el funcional B97-D este resultado es mayor indicando tal vez que en el complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$ la interacción de dispersión tiene una mayor relevancia en la formación del complejo que la que tiene en $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$. Para $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ se obtiene para la metaloporfirina valores de 3.0 y 2.94 Å respectivamente los cuales no entran dentro del rango de valores experimentales quedando un poco por debajo. El funcional B97-D no tiene una componente fuerte de intercambio como los funcionales híbridos y mucho menos tiene corrección al intercambio a largas distancias por el método LC como el funcional CAM-B3LYP, su ventaja radica en que permite corregir la energía de dispersión a largas distancias, la cual a diferencia del intercambio es de carácter atractivo. Es por eso que en la optimización de geometría el mínimo de energía se alcanza a distancia de separación más pequeñas.

El funcional ω B97X-D hace una corrección semiempírica a la dispersión por el método DFT-D y tiene una construcción similar al funcional B97-D (de hecho se basa en este), sin embargo este funcional hace una corrección a la energía de intercambio a largas distancias mediante el método LC, con lo cual las distancias de separación porfirina-fullereno se disminuyen hasta tener una concordancia casi exacta con las estructuras cristalinas experimentales. Para el complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$ la distancia d_{fp} muestra una $D_{(exp-teor)} = 0.03$ Å que se puede decir que concuerda casi exactamente con la experimental. De otro lado, el valor de $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ es 2.77 y 3.02 respectivamente, los cuales caen en el valor medio del rango de valores experimentales y para el caso de las distancias de separación $N \cdot \cdot \cdot C(C_{60})$ el valor obtenido teóricamente concuerda exactamente con el 3.02 Å experimental obtenido para la estructura $H_2TPP \cdot 2C_{60} \cdot 3C_6H_6$ [19]. Por lo tanto, bajo estos dos criterios se puede concluir que el funcional ω B97X-D describe de forma exacta la geometría de la díada $H_2TPP \cdot C_{60}$. Para el complejo $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$ se obtiene un valor de $D_{(exp-teor)} = 0.12$ Å,

el cual al igual que con el funcional B97-D, es más alto que el obtenido para la porfirina sin metal. Como antes el valor positivo de esta diferencia indica que los valores experimentales son más pequeños que los teóricos y si extrapolamos a sistemas preparados en fase gaseosa podemos concluir bajo este criterio que los resultados obtenidos con el funcional ω B97X-D no son del todo satisfactorios. Los valores para $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ son 3.09 y 3.00 respectivamente. Comparando con los datos experimentales de la Tabla 5.3, se observa que las distancias entre metal y fullereno están dentro del rango de valores experimentales, mientras las distancias entre nitrógenos de la porfirina y fullereno están un poco por debajo de los valores experimentales. En general se concluye que al igual que como sucede con el par de funcionales B3LYP y CAM-B3LYP, la corrección al intercambio a largas distancias por el método LC mejora sustancialmente los resultados obtenidos con ω B97X-D en comparación a los obtenidos con el funcional B97-D, esto es una clara muestra de la importancia que tiene la energía de intercambio a largas distancias en la formación de los complejos porfirina-fullereno, lo cual es un factor que hasta el momento nadie había tenido en cuenta en el estudio teórico de estos complejos. Algunos de los valores teóricos obtenidos con este funcional dan por debajo de los experimentales. Lo anterior es consecuencia directa de la corrección semiempírica de dispersión que se hace sobre este funcional y que al parecer esta sobreestimada produciendo mínimos de energía a distancias menores que las experimentales. Esta sobreestimación es más evidente para el funcional B97-D donde todas las distancias teóricas obtenidas están por debajo de los valores experimentales.

Para el funcional meta-GGA híbrido M05-2X desarrollado por el grupo de Truhlar y colaboradores se obtuvieron resultados muy satisfactorias en cuanto a geometrías se refiere. Se obtuvo un valor de $D_{(exp-teor)} = 0.01$ y los valores de $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ fueron 2.78 y 3.05 Å respectivamente para la díada $H_2TPP \cdot C_{60}$. Estos últimos valores están en la mitad del rango de valores experimentales mostrados en la Tabla 5.3. Mientras que el valor de 0.01 Å obtenido para $D_{(exp-teor)}$ nos permite concluir que éste funcional describe con una alta exactitud los resultados experimentales para la díada $H_2TPP \cdot C_{60}$. Para el complejo $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$ se obtiene un valor de $D_{(exp-teor)} = 0.1$ Å que es muy pequeño implicando una buena exactitud del funcional. Para $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ se obtuvieron valores de 3.10 y 3.02 Å respectivamente. El primero de estos datos se ubica dentro de los valores experimentales, mientras que el segundo está ligeramente por debajo de estos. Es decir, que al igual que con el otro complejo, para la metaloporfirina el funcional M05-2X reproduce con una gran exactitud las distancias porfirina-fullereno experimentales.

El último funcional que analizaremos es el LC-BLYP, el cual usa ecuaciones similares a las del funcional BLYP pero aumentando el término a la corrección al intercambio a largas distancias mediante el esquema LC. En este funcional no se usa corrección alguna para la dispersión. Nuestros resultados muestran que los valores de $D_{(exp-teor)}$ son -0.12 y -0.06 Å para el complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$ y $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$ respectivamente. Estos valores indican una concordancia casi exacta con los valores experimentales, sin embargo a diferencia de lo ocurrido con los funcionales ω B97X-D y M05-2X donde también sus resultados mostraban una gran exactitud, los resultados con LC-BLYP dan valores negativos indicando que las distancias teóricas son mayores que las experimentales como debería ocurrir para un complejo en fase gaseosa. Para $\bar{d}_{(C_{60}-M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}-N)}$ se obtuvieron valores de 2.91 y 3.17 Å respectivamente para el complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$. El primer valor está dentro del rango de valores experimentales mientras el segundo es ligeramente superior a los datos experimen-

tales. Para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀ los valores para $\bar{d}_{(C_{60}--M)}$ y $\bar{d}_{(C_{60}--N)}$ son 3.25 y 3.14 Å los cuales están dentro del rango superior de los valores experimentales. Este tal vez no es el funcional que más se acerca a los datos de las estructuras cristalinas experimentales ya que M05-2X y ω B97X-D reproducen mejor éstas distancias, sin embargo si podría ser el funcional que más se acerque a las distancias de los complejos TPP-C₆₀ en fase gaseosa, ya que como se ha dicho antes las distancias para éstos dímeros deben ser ligeramente mayores a las obtenidas en las estructuras cristalinas.

En general para los dos complejos estudiados se encontró que los tres funcionales que usan corrección a la dispersión (B97-D, M05-2X y ω B97X-D), dan distancias de separación porfirina-fullereno ligeramente menores o iguales en ciertos parámetros (M05-2X y ω B97X-D) a las reportadas para las estructuras de rayos X experimentales. Esto puede deberse tal vez a que los métodos con corrección de dispersión sobreestiman la interacción de dispersión produciendo distancias de separación pequeñas. Por su parte se encontró que cuando se aplican funcionales con corrección al intercambio a largas distancias (CAM-B3LYP y LC-BLYP) los resultados se mejoran mucho comparado a sus contrapartes sin corrección (B3LYP y BLYP). Las distancias de separación porfirina-fullereno obtenidas con estos funcionales son ligeramente más grandes que las experimentales lo cual es más acorde con los resultados esperados para complejos preparados en fase gaseosa.

Por último para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀ se puede también comparar la distancia obtenida experimentalmente entre el Zn de la porfirina y el nitrógeno de la piridina $d_{(zn--py)}$ con los obtenidos teóricamente por nosotros (Fig.5.1). El valor experimental del complejo (ZnTPP)₂·BPy·2C₆₀·(C₆H₅CH₃)₄ [20] es $d_{(zn--py)} = 2.14$ Å. Como se observa en la Tabla5.4, el funcional ω B97X-D reproduce el valor exacto, los funcionales M05-2X, B97-D, CAM-B3LYP y LC-BLYP reproducen con una alta exactitud dicho valor, mientras el funcional B3LYP es el que peor lo reproduce con una diferencia de 0.06 Å que en verdad es una muy buena aproximación.

Debido a que no tenemos un dato experimental en fase gaseosa para los sistemas TPP-C₆₀, por ahora solo podemos dar una indicación de la exactitud de los funcionales basados en la comparación con las estructuras cristalinas preparadas en solución. Restringiéndonos exclusivamente a la comparación con dichas estructuras, encontramos que el orden ascendente de exactitud con que nuestros funcionales reproducen las distancias de separación experimentales de TPP-C₆₀ es, B3LYP<CAM-B3LYP<B97X-D<LC-BLYP< ω B97X-D=M05-2X. Sin embargo, si tenemos en cuenta que nuestros cálculos teóricos modelan dímeros en fase gaseosa y que los dímeros obtenidos en fase gaseosa deben tener distancias de separación porfirina-fullereno un poco mayores a las obtenidas para sistemas preparados en solución y cristalizadas con presencia de pequeñas cantidades de solvente, se puede definir un nuevo escalafón de exactitud de los funcionales el cual solo aplica para complejos TPP-C₆₀ preparados en fase gaseosa, como B3LYP<CAM-B3LYP<B97X-D< ω B97X-D<M05-2X<LC-BLYP que se diferencia del anterior escalafón en que el funcional LC-BLYP pasa del tercer al primer lugar de exactitud.

Determinación de la concavidad de las porfirinas en los complejo TPP-C₆₀

Como anticipamos anteriormente, ahora nos centramos en el análisis de los valores d_{cm} y d_{conc} reportados en la Tabla5.4. En la Fig.5.8 se muestra su comportamiento para los

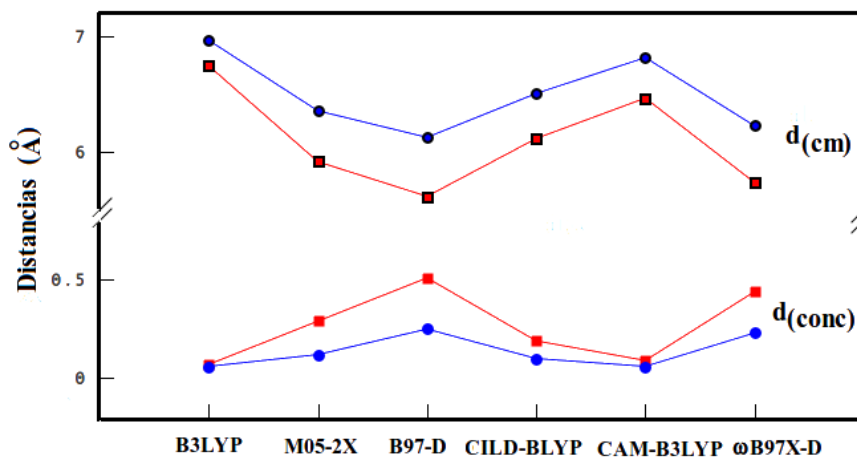


Figura 5.8: Gráfica de d_{cm} y d_{conc} en función de cada complejo. Las figuras de arriba corresponden a d_{cm} , mientras las de abajo a d_{conc} . La línea de color rojo son para el complejo H₂TPP·C₆₀ y las de color azul para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀

dos complejos y para cada uno de los funcionales usadas para esta segunda parte. Los valores de d_{cm} para ambos complejos muestran el siguiente orden ascendente de separación porfirina-fullereno, B97-D < ω B97X-D < M05-2X < LC-BLYP < CAM-B3LYP < B3LYP, que si nos fijamos bien en la tendencia de las otras distancias, encontramos que siguen el mismo orden de separación propuesto anteriormente. Sin embargo si hacemos la comparación con las estructuras experimentales ya no se obtiene lo mismo que con las otras tres distancias. La distancias de separación d_{cm} (calculadas por nosotros) para las estructuras experimentales H₂TPP·2C₆₀·3C₆H₆ [19] y (ZnTPP)₂·BPy·2C₆₀·(C₆H₅CH₃)₄ [20] fueron 6.14 y 6.62 Å, respectivamente. Comparando los dos valores anteriores con los reportados en la Tabla 5.4 se obtendría un orden de exactitud de nuestros funcionales como B3LYP < B97X-D < ω B97X-D < CAM-B3LYP < M05-2X < LC-BLYP para el complejo H₂TPP·C₆₀ y B97-D < ω B97X-D < B3LYP < M05-2X < CAM-B3LYP < LC-BLYP para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀ los cuales son diferentes a los obtenidos como conclusión en la anterior sección.

La razón del anterior comportamiento se debe a que al calcular la distancia entre los centros de masas no se esta tomando en cuenta la concavidad que sufre la porfirina cuando forma el complejo con el fullereno C₆₀. Como se observa en la Fig. 5.8, los valores de d_{conc} muestran un comportamiento opuesto a su contraparte d_{cm} , es decir, donde d_{cm} tiene valores pequeños d_{conc} muestra valores grandes. De acuerdo a la Fig. 5.8 se pueden dividir los resultados de la concavidad para ambos complejos en tres grupos siendo los de concavidad más baja los resultados obtenidos con los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP, los de concavidad intermedia los funcionales M05-2X y LC-BLYP y los de una alta concavidad los resultados obtenidos con los funcionales B97-D y ω B97X-D. La Fig. 5.9 muestra a modo de ejemplo las geometrías optimizadas de H₂TPP·C₆₀ para los funcionales B97-D ($d_{conc} = 0.51$) y B3LYP ($d_{conc} = 0.07$), donde se ve como la estructura obtenida con el funcional B97-D muestra una mayor concavidad que la obtenida con B3LYP.

De acuerdo a nuestros resultados teóricos, en un dímero TPP-C₆₀ preparado en fase

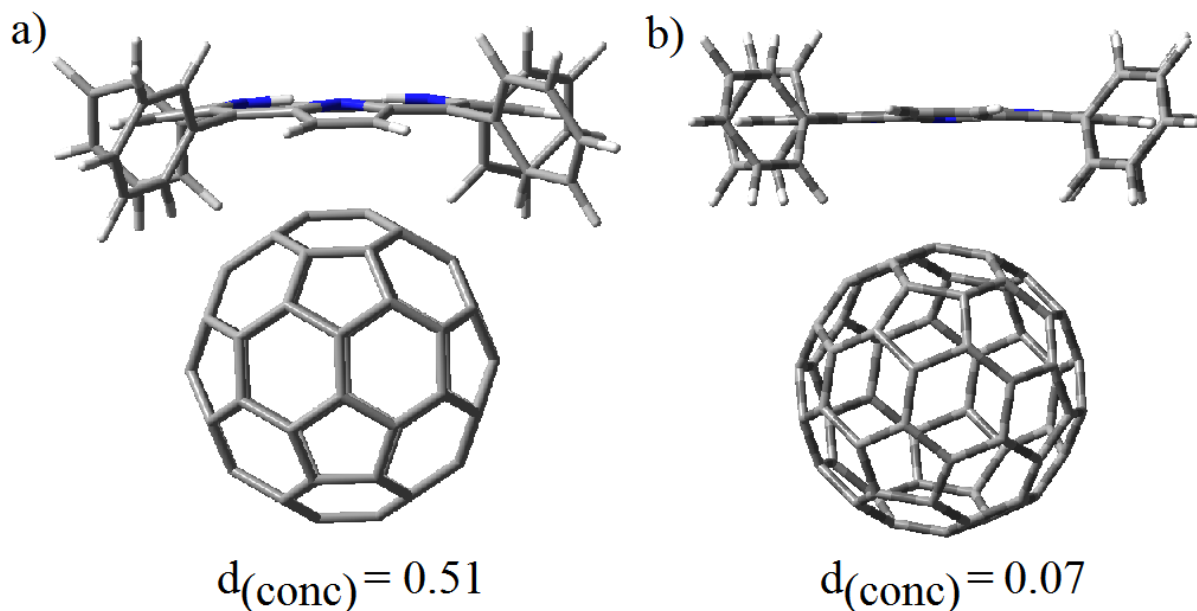


Figura 5.9: Geometrías optimizadas para el complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$ obtenidas con los funcionales (a) B97-D y (b) B3LYP

gaseosa la TPP tendrá siempre una concavidad hacia el C_{60} como era de esperarse gracias a la fuerte atracción entre ambas moléculas. Sin embargo en las estructuras cristalina experimentales como las usadas en esta tesis para comparación, la porfirina siente interacciones provenientes del disolvente, de las otras porfirinas y de otros fullerenos cercanos y todo esto conlleva a que no presenten la natural concavidad hacia el C_{60} . Esto queda demostrado al observar que para el complejo $(ZnTPP)_2 \cdot BPy \cdot 2C_{60} \cdot (C_6H_5CH_3)_4$ el valor de d_{conc} calculado por nosotros fue negativo (-0.05), indicando una porfirina convexa en torno al C_{60} . En fase gaseosa es lógico que las porfirinas tengan una concavidad hacia el fullereno y no una convexidad con respecto a este. Debido a que no existen complejos en fase gaseosa, nosotros por ahora no podemos decir cual de los funcionales representa mejor la concavidad de la TPP, esto será resuelto después de hacer el análisis de energías.

5.4.2.3. Análisis de energías

Un estudio detallado de las energías obtenidas para los dos complejos con cada uno de los funcionales se muestra en la Tabla 5.5. En esta tabla se reportan los valores de energía de deformación ($E_{def}(A)$ y $E_{def}(B)$) para cada monómero, donde A representa al C_{60} y B a la porfirina. Se muestra también el valor de la suma de ambas deformaciones ($\Delta E_{def}(AB)$) y las energías de formación sin corrección al BSSE (ΔE_{for}^{def}) y con corrección al BSSE (ΔE_{for}^{CP}). Nótese que en estas dos últimas ecuaciones se está teniendo en cuenta la energía de deformación. Por último se muestra el valor de la energía producida por el error de superposición de base (δ^{BSSE}).

Tabla 5.5: Parámetros estructurales de los complejos $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$ y $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$ obtenidas por optimización de geometría usando diferentes funcionales dentro de la DFT. Se uso una base 6-31G(d,p) en todos los cálculos. Se ponen los valores de las estructuras de rayos X para efectos de comparación

Complejo	Funcional	Energías calculadas kcal mol ⁻¹					
		$E_{def}(A)$	$E_{def}(B)$	ΔE_{def}	ΔE_{for}^{def}	δ^{BSSE}	ΔE_{for}^{CP}
$\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$	B3LYP	0.07	0.83	0.91	-0.89	4.60	2.81
	M05-2X	0.17	1.03	1.21	-12.91	6.46	-7.66
	B97-D	0.08	2.87	2.95	-29.03	8.66	-23.32
	LC-BLYP	0.08	0.44	0.52	-8.89	7.28	-2.13
	CAM-B3LYP	0.01	0.14	0.15	-4.27	5.79	1.36
	ω B97X-D	0.32	1.81	2.13	-29.56	7.14	-24.54
$\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$	B3LYP	0.05	0.0	0.05	-1.96	5.58	3.64
	M05-2X	0.16	0.65	0.81	-15.70	7.53	-8.98
	B97-D	0.12	2.72	2.84	-33.79	10.31	-26.32
	LC-BLYP	0.08	0.53	0.61	-9.92	8.28	-2.24
	CAM-B3LYP	0.08	0.0	0.08	-5.03	6.46	1.34
	ω B97X-D	0.33	2.07	2.40	-32.10	8.42	-26.08

Energías sin corrección al BSSE

Para el complejo $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$ se obtuvo que las energías de deformación del C_{60} son en promedio 0.12 kcal mol⁻¹, mientras que para la porfirina (H_2TPP) dicho valor es de 1.18 kcal mol⁻¹, es decir un orden de magnitud más que la deformación sufrida por el fullereno. Para el complejo $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$ la energías de deformación promedio para el C_{60} son de 0.13 kcal mol⁻¹ y para $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}$ de 1.49 kcal mol⁻¹.⁸ Se puede comprobar por simple inspección de los valores de deformación para el complejo $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$ que en todos los funcionales la energía de deformación de la porfirina es un orden de magnitud mayor que la obtenida para el fullereno, mientras que para la tríada $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$ las diferencias entre $E_{def}(A)$ y $E_{def}(B)$ varían mucho dependiendo del funcional. Para los funcionales B97-D y ω B97X-D las porfirinas tienen una energía de deformación dos ordenes de magnitud mayores que para el fullereno, mientras que para los funcionales M05-2X y LC-BLYP dicha diferencia es en ambos casos de 0.45 kcal mol⁻¹. Esta diferencia se debe principalmente a la concavidad que sufre la estructura de la porfirina cuando esta dentro del complejo en comparación a su estructura plana cuando esta aislada. De acuerdo a lo anterior, se extrapola que debe existir una relación entre d_{conc} y $E_{def}(B)$, lo cual se evidencia a modo de ejemplo con los valores obtenidos con el funcional B97-D. Con dicho funcional se obtuvo el valor más alto de d_{conc} para el complejo $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$, lo cual concuerda con el valor más

⁸En este promedio no se tuvo en cuenta el valor obtenido con el funcional B3LYP y CAM-B3LYP debido a que son dudosos

alto obtenido para $E_{def}(B)$ con el mismo funcional B97-D. Observando los datos obtenidos para d_{conc} de la Tabla 5.4 y los valores de $E_{def}(B)$ de la Tabla 5.5 se puede concluir que para ambos complejos a mayor valor de d_{conc} , mayor valor de $E_{def}(B)$, el orden ascendente que siguen estas dos cantidades es CAM-B3LYP < LC-BLYP < B3LYP < M05-2X < ω B97X-D < B97-D para el complejo H₂TPP·C₆₀ y LC-BLYP < M05-2X < ω B97X-D < B97-D para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀. Esta relación es muy importante puesto que nos permite obtener mediante parámetros geométricos cuantificables una relación directa con la energía de deformación de la porfirina dentro del complejo. También se puede concluir que en los sistemas TPP-C₆₀ la deformación del fullereno se puede despreciar ya que es muy pequeña comparada con la de la porfirina, además que la deformación de la porfirina es principalmente debida a la concavidad que ésta presenta hacia el C₆₀.

En el anterior análisis se omitieron los resultados obtenidos con los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP en el complejo ZnTPP·Py·C₆₀. Esto se debe a que la energía de deformación de la porfirina con ambos funcionales es cero, lo cual es muy dudoso como se explica en el siguiente análisis. Nuestra optimización de geometría de la porfirina ZnTPP·Py con ambos funcionales nos dio un mínimo global el cual comprobamos mediante la ausencia de frecuencias negativas en el posterior análisis vibracional que hicimos para esta especie. Al ser un mínimo global cualquier interacción con otra especie la debe levemente deformar sacándola del mínimo de energía en que se encontraba y aumentando su energía. De acuerdo a este análisis es muy poco probable que la energía de la porfirina dentro del complejo sea igual a la obtenida para la porfirina aislada. Nótese también que para el complejo H₂TPP·C₆₀ se obtuvo la menor distancia d_{conc} cuando este se calculó usando el funcional B3LYP, sin embargo como se ve de la Tabla 5.5 la energía de deformación de la porfirina obtenida con este funcional no es la menor como debería ocurrir según lo explicado en el párrafo anterior. Este comportamiento tiene dos posibles explicaciones, la primera es que la relación encontrada por nosotros entre d_{conc} y $E_{def}(B)$ no sea verdadera y que los resultados que la sustentan sean solo una afortunada coincidencia, lo cual es muy poco probable. La otra posible explicación y por la cual nos inclinamos nosotros es que al igual que en el caso del complejo ZnTPP·Py·C₆₀ donde $E_{def}(B)$ dió sospechosamente cero, para el complejo H₂TPP·C₆₀ los resultados obtenidos para la energía de deformación de la porfirina H₂TPP, también sean dudosos. Todo lo anterior indica que los sistemas TPP-C₆₀ enlazados de forma no covalente no son bien descritos con el funcional B3LYP. Con respecto a los resultados obtenidos con el funcional CAM-B3LYP, estos también son un poco dudosos, porque como se sabe la forma del funcional B3LYP y CAM-B3LYP son muy similares y por lo tanto es entendible que si los resultados obtenidos con el funcional B3LYP son malos, los obtenidos con el funcional CAM-B3LYP también lo serán aunque en menor proporción gracias a la corrección al intercambio a largas distancias.

Concentrándonos en las energías de formación de la Tabla 5.5 se observa que estas varían demasiado dependiente del funcional que se use, así encontramos valores en el rango de -0.89 hasta -33.79 kcal mol⁻¹. Todos los funcionales producen energías de formación negativas indicando que la formación del complejo H₂TPP·C₆₀ es favorecido energéticamente en fase gaseosa. Debido a que no existen valores experimentales para las energías de formación de los dímeros TPP-C₆₀ en fase gaseosa, la exactitud de nuestros resultados de energía debe ser predicha principalmente con base en la exactitud de cada funcional para reproducir las geometrías experimentales y la comparación con los valores de entalpía de transferencia de

C₆₀ sobre una fase estacionaria de ZnTPP-sílice [24].

El funcional B3LYP muestra los valores de ΔE_{for}^{def} más bajos de entre todos los funcionales usados. Para el complejo H₂TPP·C₆₀ su valor es de -0.89 kcal mol⁻¹, mientras para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀ su valor es de -1.96 kcal mol⁻¹. No discutiremos estos resultados debido a que de acuerdo a nuestro análisis anterior ambos valores son dudosos. Para el funcional CAM-B3LYP se obtiene -4.27 y -5.03 kcal mol⁻¹ para los complejos H₂TPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀, respectivamente. El segundo de éstos valores es como se explico anteriormente muy dudoso debido a que la energía de deformación de la porfirina fue cero. El valor obtenido para el complejo H₂TPP·C₆₀ es similar a los obtenidos experimentalmente y como se vio en la sección 5.4.2.2 los valores teóricos de las distancias de separación TPP-C₆₀ estaban ≈ 0.4 Å por encima de los valores experimentales, de acuerdo a los anterior se podría decir que este valor de la energía de formación es confiable, sin embargo las fallas del funcional B3LYP y el CAM-B3LYP descritas en el párrafo anterior obligan a tomar con mucha reserva las anteriores conclusiones.

Para el funcional B97-D se obtienen energías de formación atractivas muy altas, -29.03 y -33.79 kcal mol⁻¹ para los complejos H₂TPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀, respectivamente. Estos valores se alejan mucho de los reportes experimentales (-1.4 a -2.4 kcal mol⁻¹), además como se mostró en la sección 5.4.2.2 las distancias de separación entre TPP y C₆₀ eran menores que las obtenidas para las estructuras experimentales. Con el funcional ω B97X-D, el cual mostraba una alta exactitud para reproducir las distancias entre TPP y C₆₀, se obtienen valores de energía igual de grandes que las obtenidas con el funcional B97-D. Para el complejo H₂TPP·C₆₀ se obtiene un valor para la energía de formación de -29.56 kcal mol⁻¹ que es más grande y negativo que el obtenido para el funcional B97-D indicando una mayor tendencia de formación del complejo y a la vez alejándose mas de los reportes experimentales (valores experimentales están en el rango de -1.4 a -2.4 kcal mol⁻¹). Esto es diferente al comportamiento encontrado en la sección 5.4.2.2, en donde gracias al uso del esquema LC en el funcional ω B97X-D (con respecto al funcional B97-D), las distancias de separación porfirina-fullereno eran aumentadas y se acercaban más a las distancias experimentales. Sin embargo, lo anterior tiene una explicación muy sencilla y es que mientras para el funcional B97-D se obtiene que $\Delta E_{def} = 2.95$ kcal mol⁻¹, para el funcional ω B97X-D dicho valor es $\Delta E_{def} = 2.13$ kcal mol⁻¹, es decir 0.82 kcal mol⁻¹ menor que el obtenido para B97-D. Esta es la razón por la cual el valor de ΔE_{for}^{def} para el funcional B97-D es menor en 0.53 kcal mol⁻¹ al obtenido con el funcional ω B97X-D. Para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀ se obtiene una energía de formación menor a la obtenida con el funcional B97-D como era de esperarse, su valor sigue siendo muy alto (-32.10 kcal mol⁻¹) comparado con los reportes experimentales. Lo anterior es una indicación que los métodos con corrección a la dispersión no son los mas adecuados en este tipo de sistemas.

Los reportes experimentales muestran que las porfirinas son espontáneamente atraídas hacia el C₆₀ en solución y como veremos en el siguiente capítulo esto también ocurre en fase gaseosa. De acuerdo a lo anterior las energía de formación obtenidas con el funcional M05-2X de -12.91 y -15.70 kcal mol⁻¹ para los complejos H₂TPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀, respectivamente, podrían ser en principio unos valores muy cercanos a lo que se esperaría encontrar en complejos TPP-C₆₀ preparados en fase gaseosa. Si a esto sumamos el hecho de que este funcional reproduce bien las geometrías experimentales podríamos decir hasta esta parte del trabajo, que los resultados con el funcional M05-2X son satisfactorios para estudiar

los complejos TPP-C₆₀. Cabe anotar que para este funcional las energías de deformación son en promedio de 1 kcal mol⁻¹, lo cual no influye mucho en la tendencia mostrada por las energías de formación.

Por su parte los resultados obtenidos con el funcional LC-BLYP producen energías de formación de -8.89 y -9.92 kcal mol⁻¹ para los complejos H₂TPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀, respectivamente. Estos valores son menores a los obtenidos con el funcional M05-2X ya que el funcional LC-BLYP no tiene correcciones a la dispersión. Debido a que al parecer para este tipo de complejos las interacciones de dispersión parecen no ser tan relevantes a tal punto que los métodos que la corrigen sobreestiman su valor, se puede concluir que los resultados para el funcional LC-BLYP son confiables. Además como se mostró en la sección 5.4.2.2, el funcional LC-BLYP da distancias de separación muy cercanas a los esperado para complejos TPP-C₆₀ preparados en fase gaseosa. Las energías de deformación son en promedio 0.55 kcal mol⁻¹ lo cual no influye mucho en los resultados reportados para la energía de formación.

Con los resultados obtenidos con el funcional LC-BLYP se puede cuantificar la cantidad de energía corregida por el método LC. Para esto comparamos el valor de energía de formación obtenida con el funcional BLYP (Tabla 5.2) con su contraparte obtenida con el funcional LC-BLYP. Nótese que la ecuación 2.45 con la que se calculo la energía de formación para el funcional BLYP no tiene en cuenta la energía de deformación por lo tanto debemos recalcular el valor de energía de formación para el funcional LC-BLYP sin la energía de deformación. Si restamos a ΔE_{for}^{def} el valor de ΔE_{def} reportado en la Tabla 5.5 para el funcional LC-BLYP, obtenemos la energía de formación de este funcional sin tomar en cuenta la deformación. El valor obtenido para LC-BLYP fue de -8.37 y -9.31 kcal mol⁻¹ para los complejos H₂TPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀ respectivamente, mientras con el funcional BLYP se obtuvo, siguiendo el mismo orden, energías de formación de 2.3 y 2.2 kcal mol⁻¹. Comparando ambas cantidades concluimos que la corrección a la interacción de intercambio a largas distancias es de -10.67 kcal mol⁻¹ para el complejo H₂TPP·C₆₀ y de -11.51 kcal mol⁻¹ para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀. Estas energías son muy altas demostrando que la energía de intercambio es la interacción dominante para los sistemas TPP-C₆₀ en comparación a la interacción de dispersión.

La Fig. 5.10 muestra las curvas de energía potencial para ambos complejos calculadas con los seis funcionales usados en esta parte del trabajo. Para hacer estas curvas, se hicieron cálculos de punto simple sobre las estructuras previamente optimizadas y se varió la distancia entre porfirina y fullereno tomando como parámetro de separación la distancia d_{fp} . La energía en cada punto de la curva se calculo usando la Ec. 2.50. Con esta ecuación se obtiene la energía de interacción en cada R sin tomar en cuenta la energía de deformación. Las separaciones entre porfirina y fullereno a las cuales se hicieron los cálculos de punto simple fueron 2.0, 2.2, 2.4, 2.6, 2.8, 3.0, 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 4.0 y 4.4 Å. En esta figura se observa que el funcional B3LYP y CAM-B3LYP son los que producen las curvas a energías más positivas casi repulsivas para ambos complejos. Los funcionales LC-BLYP y M05-2X producen curvas muy similares aunque con el funcional M05-2X esta curva es más profunda mientras que los funcionales B97-D y ω B97X-D producen las curvas más profundas indicando una fuerte interacción entre porfirina y fullereno

Energías con corrección al BSSE

Hasta el momento solo hemos analizados energías de formación sin la corrección al BSSE,

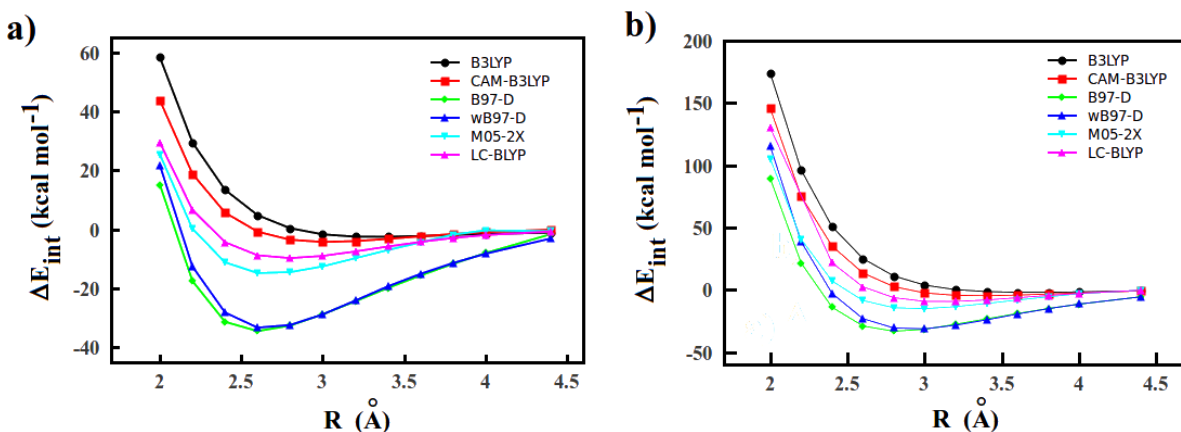


Figura 5.10: Curvas de energía potencial, sin tener en cuenta la corrección al BSSE, calculados para los complejos (a) $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$ y (b) $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$. Se tomo a d_{fp} como parámetro para medir la distancias de separación porfirina-fullereno y se uso la Ec.2.50 que aplica para cualquier R

pero como veremos en esta sección dicha corrección tiene valores grandes de energía y por lo tanto influye mucho en los resultados obtenidos.

Lo primero a destacar observando la Tabla5.5, son los altos valores de energía obtenidos para la corrección al BSSE (δ^{BSSE}). Para el complejo $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$ se obtienen valores de δ^{BSSE} entre 4.60 a 8.66 kcal mol⁻¹ y un valor promedio de 6.65 kcal mol⁻¹, mientras para el complejo $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$ se obtiene un rango de valores entre 5.58 a 10.31 kcal mol⁻¹ y un promedio de 7.76 kcal mol⁻¹. Los valores obtenidos de δ^{BSSE} para la metaloporfirina (tríada) son mas grandes debido al mayor tamaño del sistema.

Al tomar en cuenta el BSSE los valores de las energías de formación para los funcionales B3LYP y CAM-B3LP se convierten en positivos para ambos complejos indicando poca afinidad entre TPP y C₆₀, lo cual contradice los reportes experimentales que muestran que estos complejos se forman con mucha facilidad. Estas energías confirman por completo que los sistemas porfirina-fullereno enlazados no covalentemente no se pueden describir mediante los funcionales B3LYP y CAM-B3LP.

El funcional B97-D presenta para ambos complejos los mayores valores para δ^{BSSE} de todos los funcionales mostrados en la Tabla5.5, como consecuencia las energías de formación rebajan sustancialmente a -23.32 y -26.32 kcal mol⁻¹ para los complejos $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$ y $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$ respectivamente. A pesar de esta disminución, las energías de formación siguen siendo altas para estos sistemas si tomamos como punto de referencia los valores experimentales. Esto nos permite confirmar nuestra asunción inicial acerca de que en el funcional B97-D se sobreestima la energía de dispersión. Podemos concluir que el funcional B97-D no es el mas adecuado para estudiar los sistemas TPP-C₆₀ ya que dan distancias de separación ligeramente por debajo de las experimentales y además presentan energías de formación con CP con valores más abajo de lo esperado.

Los resultados obtenidos con el funcional $\omega\text{B97X-D}$ son muy similares a los obtenidos con el funcional B97-D. Los valores de δ^{BSSE} son los segundos mas altos reportados en la Tabla5.5. Las energías de formación con CP al igual que como ocurre para el funcional

B97-D rebajan bastante gracias a los grandes valores de δ^{BSSE} . La energía de formación obtenida para el funcional H₂TPP·C₆₀ es -24.54 kcal mol⁻¹ indicando una fuerte interacción entre porfirina y fullereno, de hecho es el funcional que predice la mas alta interacción de los 6 funcionales usados en esta parte. Para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀ la energía de formación con CP es -26.08 kcal mol⁻¹ la cual es también muy alta comparada con los datos experimentales. Ya con todos los resultados recolectados para los funcionales B97-D y ω B97X-D podemos concluir viendo los valores de energía de formación y distancias de separación obtenidos que el método de corrección semiempirica a la dispersión DFT-D no es el más adecuado en este tipo de sistemas ya que claramente sobreestima la energía de dispersión produciendo distancias de separación pequeñas y energías de formación muy negativas y altas. El hecho de que este método sobreestime la energía de dispersión es un indicativo de que para los sistemas TPP-C₆₀ la interacción de dispersión no es tan fuerte y tal vez no necesita ser corregida.

Con el funcional M05-2X se obtienen energías de formación con CP de -7.66 y -8.98 kcal mol⁻¹ para los sistemas H₂TPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀, respectivamente. Estas energías se acercan a las experimentales y muestran que las porfirinas y fullerenos tienen una alta tendencia a formar complejos no covalentes entre ellos como se ha reportado experimentalmente. Como vimos en la sección 5.4.2.2, el funcional M05-2X reproduce con una alta exactitud las distancias entre TPP y C₆₀ reportadas experimentalmente lo cual da una alta credibilidad a los resultados obtenidos de la energía de formación. Por último este funcional respeta la correlación de fuerzas dentro de estos sistemas, haciendo correcciones al intercambio y a la dispersión. Hay que tener en cuenta que el funcional M05-2X no usa el esquema LC ni la corrección semiempirica a la dispersión DFT-D, en su lugar usa una doble cantidad de intercambio no local (2X implica $\chi_x = 0.56$ y 0.54 respectivamente[43]) y usa una no-dinámica energía de correlación (ver Ec.2.41) la cual aplica cuando el sistema se encuentra alejado a grandes distancias, y una correlación dinámica dada normalmente por los funcionales en DFT que aplica a cortas distancias. Además este funcional esta altamente parametrizado para interacciones no covalentes. Debido a que las energías de formación con CP y las distancias de separación fullereno-porfirina de los sistemas TPP-C₆₀ obtenidas con este funcional son mejores que las obtenidas con los funcionales B97-D y ω B97X-D, nosotros concluimos que la no-dinámica energía de correlación usada por el funcional M05-2X es un mejor método para corregir la interacción de dispersión en estos sistemas que el método DFT-D.

Por último para el funcional LC-BLYP que fue escogido por nosotros como el que daba las distancias de separación entre TPP y C₆₀ más similares a las esperadas en un complejo en fase gaseosa, se obtienen energías de formación con CP menores a las obtenidas con el funcional M05-2X. A diferencia de los resultados con los otros complejos, las energías de formación obtenidas con LC-BLYP de -2.13 kcal mol⁻¹ (H₂TPP·C₆₀) y -2.24 kcal mol⁻¹ (ZnTPP·Py·C₆₀) están dentro del rango de los valores experimentales reportados para éstos sistemas. Este funcional usa el método LC para corregir la interacción de intercambio pero no tiene corrección a la dispersión, sin embargo sus resultados concuerdan muy bien con los resultados experimentales. Esto confirma aun mas que la interacción de dispersión para los sistemas TPP-C₆₀ es muy pequeña y por lo tanto puede no ser corregida.

La Fig.5.11 muestra las curvas de energía potencial calculadas usando la corrección al BSSE por el método CP. Al igual que para la Fig.5.10, dichas curvas se construyeron

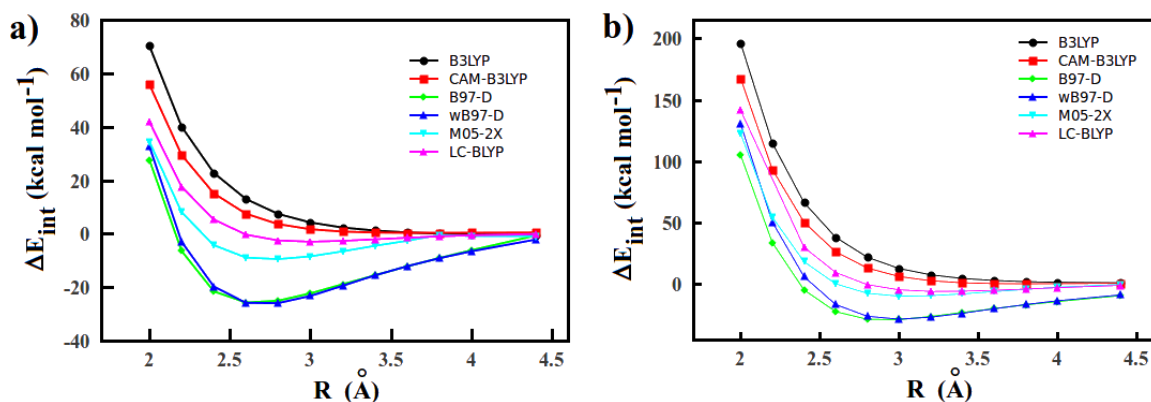


Figura 5.11: Curvas de energía potencial teniendo en cuenta la corrección al BSSE, calculados para los complejos (a) $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$ y (b) $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$. Se toma a d_{fp} como parámetro para medir la distancias de separación porfirina-fullereno y se uso la Ec.2.58 que aplica para cualquier R.

mediante cálculos de punto simple sobre las estructuras previamente optimizadas, solo que en este caso se calculo para cada distancia la corrección por el método CP al BSSE (δ^{BSSE}). Las distancias que se tomaron para hacer las curvas fueron las mismas utilizadas en la Fig.5.10. Se uso la ecuación Ec.2.50 para calcular la energía de interacción. Con esta ecuación se obtiene la energía de interacción (en cualquier R) con la corrección al BSSE por el método CP. Debido a que δ^{BSSE} es siempre un valor positivo que se suma a la energía de interacción, todas las curvas de la Fig.5.11 muestran valores de energía con mayor carácter repulsivo que sus contrapartes (en el mismo R) de la Fig.5.10, por ejemplo, las curvas para los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP pasan a ser casi repulsivas. Otra de las diferencias importantes con respecto a las curvas sin corrección al BSSE, es que el R de mínima energía esta corrido para todos los funcionales hacia la izquierda, es decir a R mas pequeños. Esto se debe a que el valor positivo de δ^{BSSE} hace que la energía de interacción disminuya (en sentido atractivo), de esta forma para encontrar el equilibrio, el fullereno y la porfirina deben acercarse mas.

En conclusión se encontró que los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP son los menos adecuados para estudiar los sistemas porfirina-fullereno ya que producen energías de formación con CP positivas indicando poca afinidad entre TPP y C_{60} lo cual contradice los reportes experimentales. Los funcionales B97-D y $\omega\text{B97X-D}$ debido a que usan el método DFT-D sobreestiman la energía de dispersión dando valores de energía de formación con CP muy altos. Por último los dos mejores y únicos funcionales que dan valores de energía de formación con CP confiables son los obtenidos por M05-2X y LC-BLYP. Escoger cual de los dos funcionales es mejor es una tarea difícil ya que el funcional M05-2X reproduce con una alta exactitud las distancias de separación fullereno-porfirina de los complejos TPP- C_{60} obtenidos en solución, mientras que el funcional LC-BLYP es el que más se acerca a las estructuras experimentales que se esperarían de estos complejos en fase gaseosa.

Después de identificar que M05-2X y LC-BLYP son los dos funcionales que mejor predicen las geometrías y energías de formación de los complejos TPP- C_{60} , nos proponemos a encontrar información de interés sobre éstos sistemas, como el gap, HOMO y LUMO. Antes

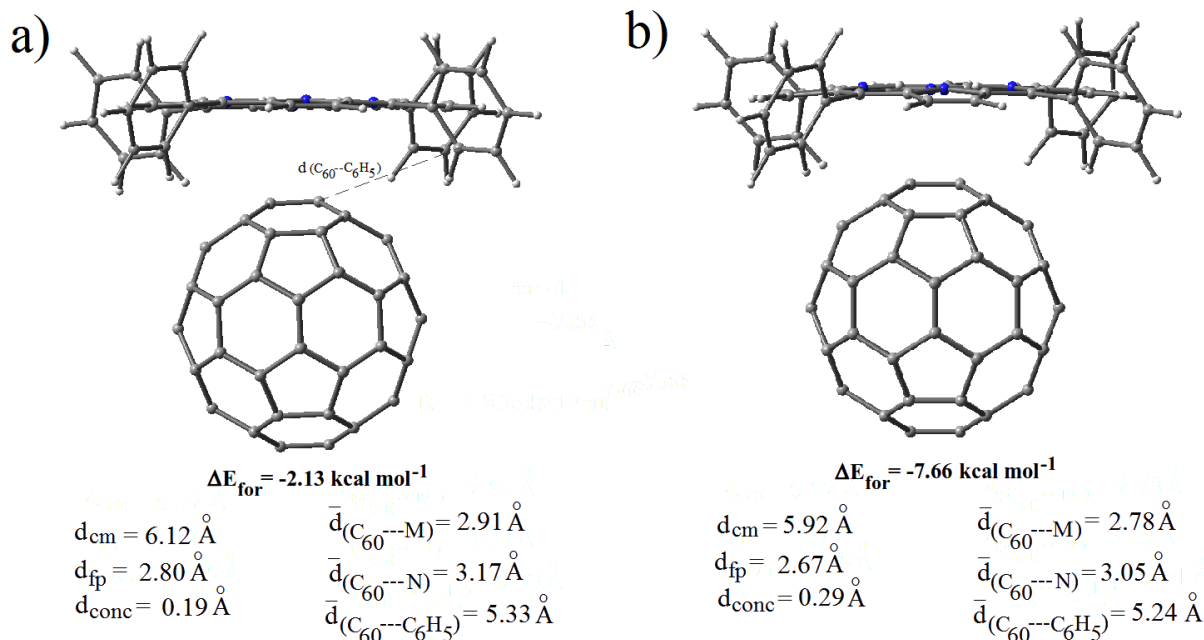


Figura 5.12: Predicción de las estructuras más probables con sus parámetros geométricos y valores de energía de formación que se obtendrían para la díada $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$ en fase gaseosa. Estas estructuras corresponden a la geometrías optimizadas con los funcionales (a) LC y (b) M05-2X

de esto, mostramos en la Fig5.12 y Fig5.13 las dos posibles estructuras que se esperarían encontrar de acuerdo a las geometrías optimizadas obtenidas con M05-2X y LC-BLYP para una díada $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$ y una tríada $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$ preparadas en fase gaseosa, respectivamente.

5.4.2.4. Estudio de los orbitales moleculares para los complejos $\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$

Las energías de algunos de los orbitales de frontera encontrados con los funcionales LC-BLYP y M05-2X para las porfirinas H_2TPP , $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}$, fullereno C_{60} y los complejos $\text{H}_2\text{TPP}\cdot\text{C}_{60}$ y $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}$ se resumen en la Tabla5.6.

De acuerdo a los datos reportados en esta tabla, el gap HOMO-LUMO de la porfirina H_2TPP es de 6.53 y 4.28 eV obtenidos con los funcionales LC-BLYP y M05-2X, respectivamente. Estos valores no reproducen con exactitud el gap experimental de $\approx 1.9 \text{ eV}$ [44]. Esto no es de extrañar puesto que se sabe que DFT a veces no predice las energías de los orbitales moleculares con exactitud [45], sin embargo nos permite ver tendencias. El gap obtenido para la tríada $\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}$ es de 6.18 y 4.29 eV, que es muy similar al obtenido para la porfirina H_2TPP . Para el fullereno C_{60} cuyo gap experimental esta entre 1.6-1.9 eV (ver siguiente capítulo), se obtiene un valor de 7.02 y 4.65 eV con el funcional LC-BLYP y M05-2X, respectivamente. Los valores del gap obtenidos para las porfirinas y el fullereno son muy similares y muestran que ambos son semiconductores. Nótese que aunque nuestro valor teórico para el C_{60} esta alejado del experimental, los resultados de la Tabla5.6 obte-

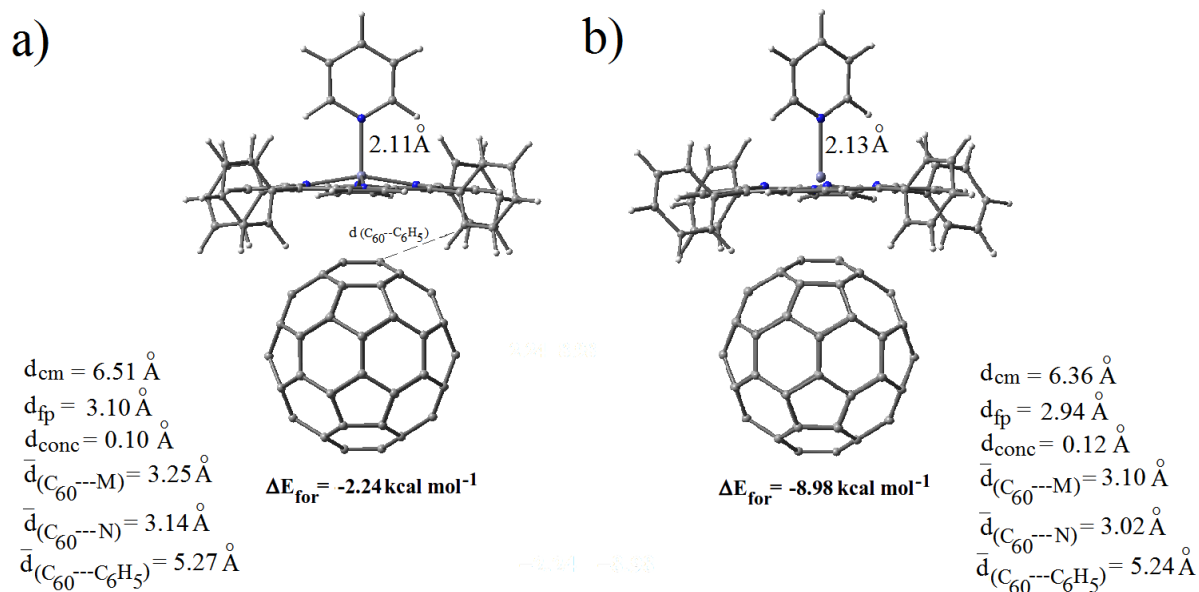


Figura 5.13: Predicción de las estructuras más probables con sus parámetros geométricos y valores de energía de formación que se obtendrían para la triada ZnTPP·Py·C₆₀ en fase gaseosa. Estas estructuras corresponden a las geometrías optimizadas con los funcionales (a) LC y (b) M05-2X

nidos con los dos funcionales muestran la degenerancia de los cinco orbitales del HOMO y de tres del LUMO como era de esperarse para esta molécula. Comparando los valores experimentales y teóricos se observa que los funcionales LC-BLYP y M05-2X tienen 4.5 y 2.4 eV respectivamente de error en promedio al momento de describir el gap experimental. Es claro que con el funcional M05-2X se obtienen valores más cercanos a los experimentales.

Para el complejo H₂TPP·C₆₀ se obtiene un gap de 5.91 eV con el funcional LC-BLYP y de 3.53 eV con M05-2X. Ambos valores son menores que los obtenidos para el fullereno o la porfirina, lo cual implica que la unión no covalente de ambas moléculas produce un sistema más conductor, lo cual se comprueba experimentalmente en el siguiente capítulo. Si tenemos en cuenta los errores de ambos funcionales podríamos decir que el gap experimental para el sistema H₂TPP·C₆₀ debería estar entre 1-1.5 eV. Por su parte para el complejo ZnTPP·Py·C₆₀ los valores de gap son 5.55 y 3.35 eV obtenidos con los funcionales LC-BLYP y M05-2X, respectivamente. En la Fig. 5.14 se muestra gráficamente la forma de los orbitales HOMO y LUMO para las dos porfirinas, el C₆₀ y para los dos complejos (vista superior y de costado). El HOMO para ambos complejos se encuentra principalmente localizado sobre la porfirina lo cual se debe a que los valores de energía del HOMO para las porfirinas y los complejos son muy similares. El LUMO por el contrario se encuentra para ambos complejos localizado principalmente sobre el fullereno por la similitud en energías. Esta combinación entre el HOMO y LUMO de la porfirina y el fullereno para formar los orbitales moleculares de los complejos, es la que permite que haya una disminución en el gap y por ende una mayor conductividad.

Tabla 5.6: Energía de algunos de los orbitales de frontera calculados con LC-BLYP y M05-2X para las porfirinas H₂TPP, ZnTPP·Py, del C₆₀ y de los complejos H₂TPP·C₆₀ y ZnTPP·Py·C₆₀

Orbital	Funcional LC-BLYP (Ha)					Funcional M05-2X (Ha)				
	H ₂ TPP	ZnTPP·Py	C ₆₀	H ₂ TPP·C ₆₀	ZnTPP·Py·C ₆₀	H ₂ TPP	ZnTPP·Py	C ₆₀	H ₂ TPP·C ₆₀	ZnTPP·Py·C ₆₀
LUMO+6	0.09211	0.09618	0.05830	0.01551	0.02048	0.03668	0.04069	-0.00411	-0.04021	-0.03510
LUMO+5	0.09181	0.09467	0.00925	0.01462	0.01923	0.03562	0.03893	-0.04870	-0.04132	-0.03652
LUMO+4	0.09048	0.07819	0.00925	-0.01869	-0.01449	0.03545	0.02213	-0.04870	-0.06456	-0.05361
LUMO+3	0.08970	0.06914	0.00925	-0.02020	-0.01507	0.03392	0.01470	-0.04870	-0.06533	-0.05480
LUMO+2	0.06924	0.04696	-0.04827	-0.04177	-0.03684	0.01406	-0.00574	-0.10014	-0.09142	-0.08645
LUMO+1	-0.01494	-0.01039	-0.04827	-0.04209	-0.03720	-0.05900	-0.04818	-0.10014	-0.09177	-0.08671
LUMO	-0.01699	-0.01152	-0.04827	-0.04262	-0.03799	-0.06051	-0.04917	-0.10014	-0.09240	-0.08761
HOMO	-0.25701	-0.23875	-0.30647	-0.25995	-0.24216	-0.21785	-0.20672	-0.27123	-0.22229	-0.21092
HOMO-1	-0.26274	-0.24320	-0.30647	-0.26608	-0.24723	-0.22718	-0.21570	-0.27123	-0.23202	-0.22106
HOMO-2	-0.34472	-0.32819	-0.30647	-0.29882	-0.29378	-0.28831	-0.28592	-0.27123	-0.26111	-0.25589
HOMO-3	-0.34484	-0.33731	-0.30647	-0.29906	-0.29395	-0.29157	-0.28655	-0.27123	-0.26128	-0.25593
HOMO-4	-0.34953	-0.33854	-0.30647	-0.29918	-0.29408	-0.29514	-0.28681	-0.27123	-0.26158	-0.25663
HOMO-5	-0.35235	-0.34138	-0.36550	-0.30049	-0.29581	-0.30096	-0.29306	-0.32748	-0.26324	-0.25839
HOMO-6	-0.35350	-0.34610	-0.36550	-0.30073	-0.29610	-0.30190	-0.29314	-0.32748	-0.26368	-0.25883

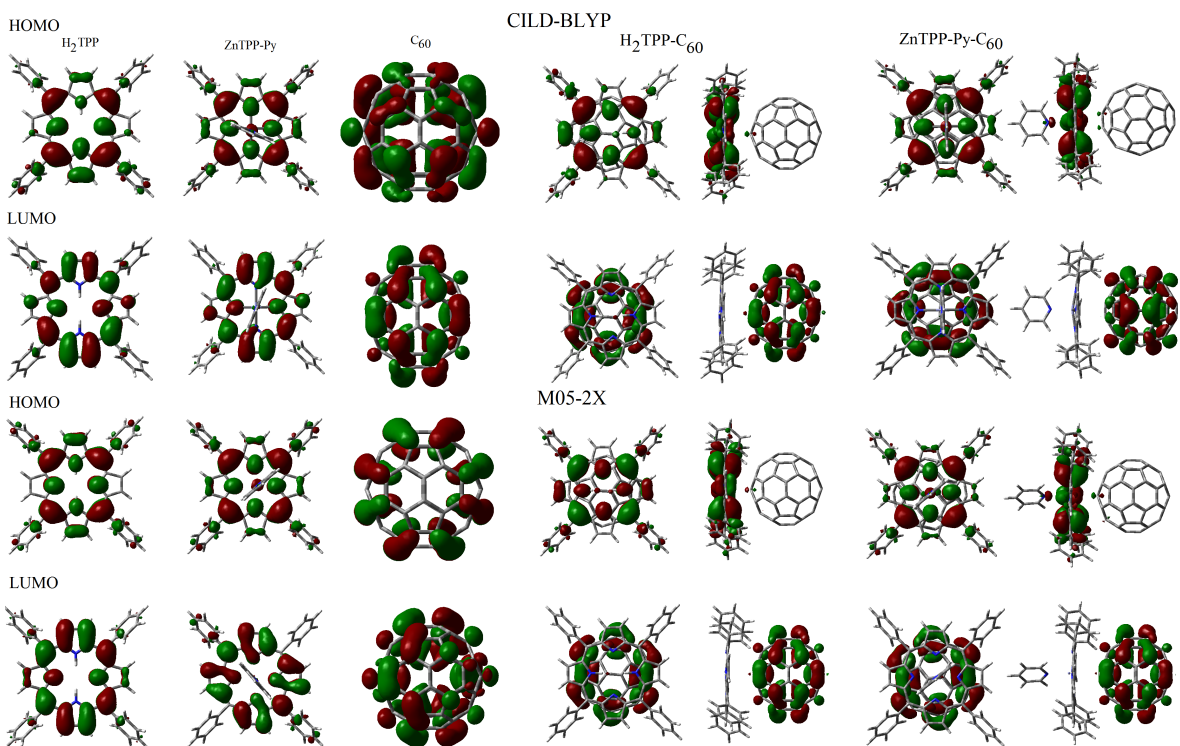


Figura 5.14: Orbitales HOMO y LUMO para las dos porfirinas, el C_{60} y ambos complejos obtenidos con los funcionales LC-BLYP y M05-2X. Para los complejos se muestran dos vistas, una superior y otro de costado. Se usó una isosuperficie de 0.02 u.a.

La forma de los orbitales dentro de la díada y tríada son definidas por el orbital de la porfirina o fullereno más cercano a dicho orbital, por ejemplo el LUMO, LUMO+1 y LUMO+2 del $H_2TPP \cdot C_{60}$ están localizados principalmente en el C_{60} ya que presentan energías similares al triple orbital degenerado LUMO del fullereno, sin embargo a diferencia de este sus energías ya no son degeneradas. De la Tabla 5.6 se observa que los orbitales LUMO+3 y LUMO+4 tienen energías relativamente cercanas al LUMO de H_2TPP y por lo tanto ambos están ubicados principalmente sobre la porfirina (Fig 5.15). De esta misma forma se encuentran otras similitudes como la energía del HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4 y HOMO-5 del complejo con las energías de los cinco orbitales degenerados del C_{60} lo que conlleva a que estos orbitales estén localizados sobre el fullereno. Aunque solo hemos mostrado un ejemplo, esto se cumple para la metaloporfirina de Zn y para el funcional LC-BLYP.

5.5. Conclusiones

Nosotros como primera parte de nuestro trabajo estudiamos mediante DFT los complejos TPP- C_{60} . Como sistemas modelos se tomaron los complejos $H_2TPP \cdot C_{60}$, $NiTPP \cdot C_{60}$, $CoTPP \cdot C_{60}$ y $ZnTPP \cdot Py \cdot C_{60}$. Para esto usamos funcionales LDA y GGA puros y calculamos la energía de formación sin corrección al BSSE. Contrariamente a lo que se reporta en

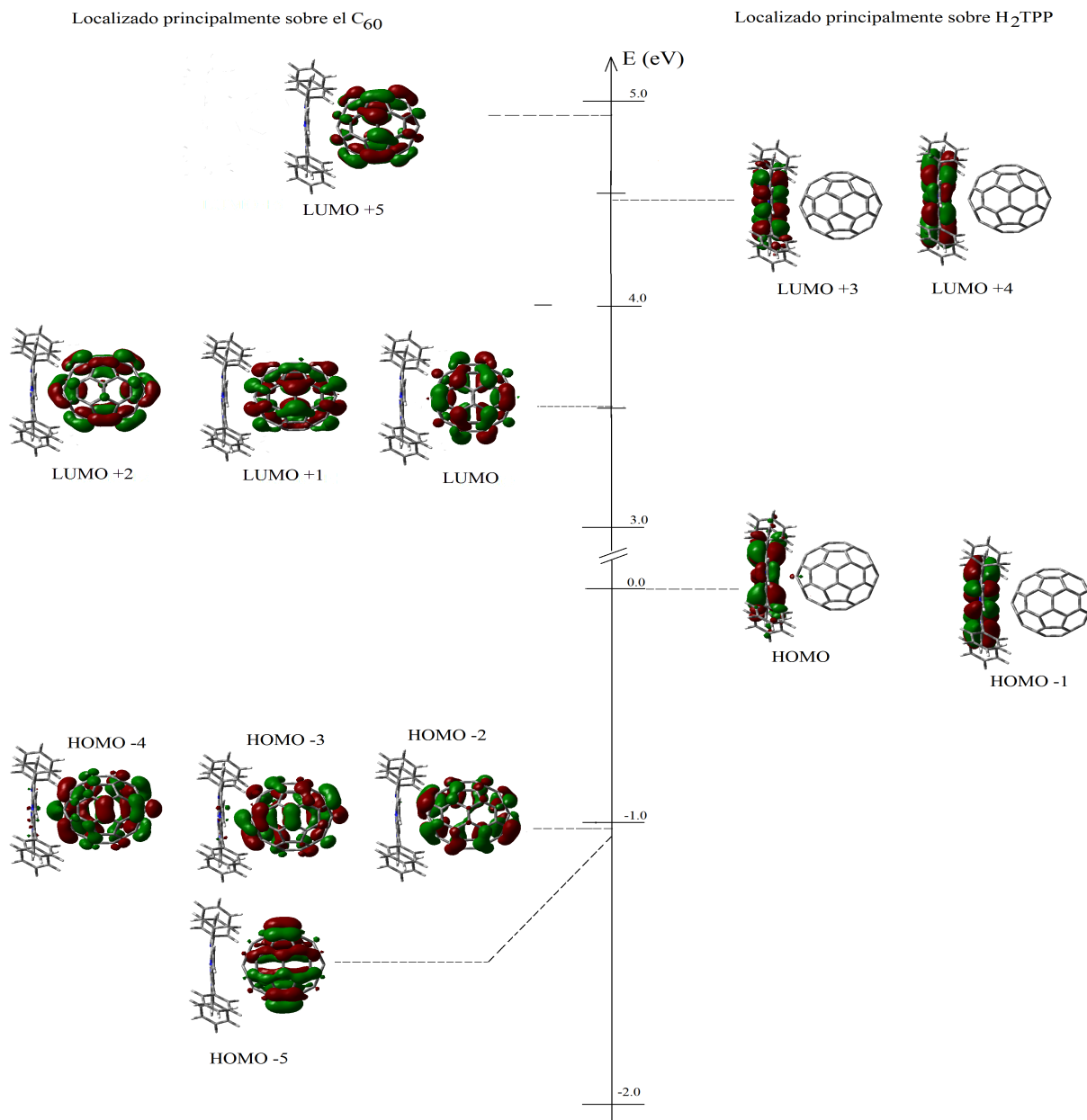


Figura 5.15: Algunos de los orbitales de frontera y sus correspondientes energías producidas con el funcional M05-2X para el complejo $H_2TPP \cdot C_{60}$. Las energías son relativas a la energía del HOMO (-6.05 eV). Se usó una isosuperficie de 0.02 u.a.

la literatura [25, 27], nosotros no encontramos ningún funcional LDA y GGA puro que describiera bien los sistemas $TPP \cdot C_{60}$ en términos estructurales y energéticos. Los funcionales PWC y VWN usados en la aproximación LDA son los que dan geometrías más cercanas a las obtenidas experimentalmente, especialmente cuando se toma como parámetro de comparación las distancias de separación fullereno-porfirina. Sin embargo, sus energías de formación sobreestiman la interacción entre ambas moléculas dando valores negativos muy altos. Los

funcionales PBE y PW91 no reproducen las geometrías experimentales aunque dan valores de energía de formación aceptables y el funcional BLYP da geometrías y energías muy diferentes de las experimentales y a la vez muy alejadas de los resultados obtenidos con los otros 4 funcionales. De acuerdo a lo anterior se concluye que ninguno de estos funcionales es confiable en el estudio de los sistemas TPP-C₆₀. Algunos autores encuentran valores de energía y distancias de separación con los funcionales LDA y GGA acordes a los datos experimentales [25, 27] sin usar la corrección al BSSE y sin tener en cuenta la corrección a la dispersión y al intercambio, ellos atribuyen esto a una fortuita cancelación de errores. Los autores como Meng *et al.* expresan erróneamente que la cancelación de errores proviene exclusivamente de la falta de tomar en cuenta la corrección a la dispersión y al BSSE, sin embargo nosotros a través de nuestro análisis comprobamos que la interacción de intercambio la cual hasta el momento no había sido considerada, es de mayor importancia en este tipo de sistemas que la dispersión. Además la formula que han usado los autores para calcular la energía de formación no tiene en cuenta la energía de deformación con lo cual se obtiene un total de 4 errores que se han pasado por alto en el estudio de estos sistemas. La corrección al BSSE y la energía de deformación siempre son valores positivos, de acuerdo a los resultados de la Tabla 5.5 en promedio para estos sistemas la energía de deformación es de $\approx 1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ y la energía por corrección al BSSE es de $\approx 7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ lo que suma un total de $\approx 8.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Las correcciones al intercambio y a la dispersión afectan drásticamente la geometría de equilibrio haciendo que esta se encuentre a un R cada vez más pequeño, este R pequeño deriva en una grande energía de interacción atractiva, por ejemplo para la corrección al intercambio encontramos que dicha energía es en promedio $\approx -11.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ que si le adicionáramos el valor también negativo de la energía de dispersión (el cual desafortunadamente desconocemos) se obtendría un valor que sería $\approx 3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor que los dos valores positivos provenientes de la corrección al BSSE y la energía de deformación. Esta gran diferencia en energías nos permite a nosotros concluir que la cancelación de errores en los cálculos con los funcionales GGA y LDA puros es una hipótesis falsa.

De otro lado nosotros encontramos en la segunda parte de nuestro trabajo que los funcionales LC-BLYP y M05-2X son los que dan mejores resultado, con estructuras muy similares a las obtenidas experimentalmente y con energías de formación que están dentro del rango de valores experimentales y de la lógica que se esperarías para estos sistemas si se preparasen en fase gaseosa. Ambos funcionales tienen correcciones al intercambio a largas distancias (aunque por métodos diferentes) y solo uno de ellos tiene corrección a la dispersión (M05-2X), lo cual provoca que con este funcional se obtengan distancias de enlace más pequeñas y energías de formación más negativas que con el LC-BLYP. Los funcionales con corrección semiempírica a la dispersión dan geometrías con distancias de separación fullereno-porfirina ligeramente más pequeñas que las obtenidas experimentalmente, además producen energías atractivas muy grandes lo cual nos lleva a pensar que esta corrección semiempírica esta sobreestimando la interacción de dispersión. Lo anterior se puede interpretar diciendo que para los sistemas TPP-C₆₀ la dispersión es muy pequeña. El hecho de que los funcionales con corrección al intercambio den mejores resultados que los que tienen corrección a la dispersión es una indicación de que la interacción de intercambio es la dominante en estos sistemas. Se encontró que el funcional B3LYP y CAM-B3LYP dan energías de formación (incluyendo la energía de deformación y la corrección al BSSE) positivas lo cual no esta de

acuerdo a la realidad experimental, además con ambos funcionales se encontró energías de deformación para la porfirina de cero lo cual es demasiado dudoso. Lo anterior nos lleva a concluir que los funcionales B3LYP y CAM-B3LYP no son los mas adecuados para estudiar los sistemas porfirina-fullereno.

Se encontró una nueva medición a la cual nombramos como d_{conc} , que además de cuantificar la concavidad, permite una relación directa con la energía de deformación de la porfirina. Con respecto a esto cabe resaltar que de acuerdo a nuestros resultados la deformación que sufre el fullereno al formar este tipo de complejos es tan pequeña que su valor puede ser despreciado. Caso opuesto es el de la porfirina para la cual la energía de deformación puede llegar a ser mayor 2 kcal mol⁻¹. Por último mediante el análisis por orbitales moleculares usando las estructuras optimizadas con los funcionales LC-BLYP y M05-2X se encontró que la unión no covalente entre TPP y C₆₀ da como resultado un complejo con un gap pequeño que bien podría comportarse como un sistema metálico.

Bibliografía

- [1] C.A. Hunter and J.K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5525.
- [2] S.K.P. Burley and G.A. Petsko, *Science*, **1985**, 229, 23.
- [3] (a) C.A. Hunter, J. Singh and J.M. Thornton, *J. Mol. Biol.*, **1991**, 218, 837; (b) E.A. Meyer, R.K. Castellano and F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 1210.
- [4] J. Cerny, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9 (39), 5291-5303.
- [5] S. Grimme, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 3430-3434.
- [6] P.D.W. Boyd, M.C. Hodgson, C.E.F. Rickard, A.G. Oliver, L. Chaker, P.J. Brothers, R.D. Bolskar, F.S. Tham and C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10487.
- [7] M.M. Olmstead, D.A. Costa, K. Maitra, B.C. Noll, S.L. Phillips, P.M. Van Calcar and A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7090.
- [8] Y. Jung and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2831-2840.
- [9] I.N. Levine, *Química Cuántica*, Pearson Educación, España-Madrid, 2001.
- [10] M.J. Shephard and M.N. Paddon-Rowet, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2002**, 6, 783.
- [11] V. Basiuk, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 3704.
- [12] M.S. Liao and S. Scheineraet, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 4374.
- [13] F.F. Contreras-Torres, A.F. Jalbout, O.F. Amelines, V.A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **2008**, 5, 1367-1371.
- [14] T.L.J. Toivonen, T.I. Hukka, O. Cramariuc, T.T. Rantala and H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 12213.
- [15] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.
- [16] (a) A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.; (b) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372.; (c) C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- [17] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski and M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11623.
- [18] S. Neya, J. Quan, M. Hata, T. Hoshino and N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 8731.
- [19] (a) D.V. Konarev, I.S. Neretin, Y.L. Slovokhotov, E.I. Yudanov, N.V. Drichko, Y.M. Shul'ga, B.P. Tarasov, L.L. Gumanov, A.S. Batsanov, J.A.K. Howard and R.N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2605; (b) D.V. Konarev, S.S. Khasanov, G. Saito, R.N. Lyubovskaya, Y. Yoshida and A. Otsuka, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3837-3848;

- (c) D.V. Konarev, A.Y. Kovalevsky, X. Li, I.S. Neretin, A.L. Litvinov, N.V. Drichko, Y.L. Slovokhotov, P. Coppens and R.N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3638-3646.
- [20] A.L. Litvinov, D.V. Konarev, A.Y. Kovalevsky, I.S. Neretin, P. Coppens and R.N. Lyubovskaya, *Crys. Growth Des.*, **2005**, 5, 1807.
- [21] D.I. Schuster, P.D. Jarowski, A.N. Kirschner and S.R. Wilson, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2041-2047.
- [22] (a) D. Sun, F.S. Tham, C.A. Reed, L. Chaker, M. Burgess and P.D.W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10704; (b) D. Sun, F.S. Tham, C.A. Reed, L. Chaker and P.D.W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6604.
- [23] C. Kang and Z. Lin, *J. Theor. Comp. Chem.*, **2006**, 5, 665.
- [24] J. Xiao and M.E. Meyerhoff, *J. Chromatogr. A*, **1995**, 715, 19.
- [25] Y.B. Wang and Z.Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6072.
- [26] I.B. Zakharova, O.E. Kvyatkovski, E.G. Donenko and Y.F. Biryulin, *Phys. Solid State*, **2009**, 51(9), 1976-1983.
- [27] M.S. Liao, J.D. Watts and M.J. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 4365-4374.
- [28] M. Kamiya, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117 (13), 6010.
- [29] M. Hasegawa and K. Nishidate, *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, 205431.
- [30] H. Kruse and S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 136, 154101.
- [31] (a) S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **2004**, 25, 1463; (b) S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **2006**, 27, 1787.
- [32] T. Sato, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 234114.
- [33] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 3540.
- [34] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244.
- [35] (a) J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865; (b) J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 1396.
- [36] Y. Zhao, N.E. Schultz and D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2, 364.
- [37] A. Yanai, D.P. Tew and N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 397, 51-57.
- [38] (a) J.D. Chai and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 084106; (b) J.D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 6615.

- [39] B. Delley, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 508.
- [40] B. Delley, D.E. Ellis, A.J. Freeman, E.J. Baerends and D. Post, *Phys. Rev. B*, **1983**, 27, 2132.
- [41] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Gaussian 09, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [42] (a) E.J. Baerends, D.E. Ellis and P. Roos, *Chem. Phys.*, **1973**, 2, 41; (b) G. Velde, F.M. Bickelhaupt, J.A. van Gisbergen, C. Fonseca-Guerra, E.J. Baerends, J.G. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 931. (c) ADF2007.01; SCM: Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [43] L.A. Burns, A. Vázquez-Mayagoitia, B.G. Sumpter and C.D. Sherrill, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 134, 084107.
- [44] Y. Zidon and Y. Shapira, *Phys. Rev. B*, **2007**, 75, 195327.
- [45] G. Zhang and C.B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 1554-1561.

Capítulo 6

Preparación por PVD y estudio por SPM de películas delgadas de C₆₀ y porfirinas

6.1. Introducción

6.1.1. Películas delgadas de C₆₀

La adsorción de C₆₀ sobre superficies semiconductores tales como el silicio (Si) [1–9] y superficies metálicas como el oro (Au)[10–18], ha sido intensamente estudiado desde los años 90s principalmente en condiciones de ultra alto vacío (UHV)¹, a temperaturas bajas, con sustratos cristalográficamente caracterizados y para películas muy delgadas, < 3 ML (ML indica monocapa)². Sin embargo, éstos trabajos pueden ser cuestionables cuando se quiera extrapolar sus resultados a las condiciones reales de trabajo de cualquier dispositivo optoelectrónico o celda solar por ejemplo, ya que éstas normalmente no trabajan en condiciones de UHV, ni a temperaturas bajas.

El silicio ha sido una de las superficies semiconductoras más estudiada en la adsorción con C₆₀, gracias a su intrínseca importancia científica en la construcción de dispositivos optoelectrónicos y celdas solares [19]. Más específicamente las superficies Si(1 0 0)-(2x1) y Si(1 1 1)-(7x7) han sido los dos principales prototipos de estudio dentro de las superficies de Si. Ambas estructuras muestran que cuando una submonocapa de 0.02 ML de C₆₀ es adsorbida a temperatura ambiente, las moléculas permanecen aislados y distribuidos al azar sin formar islas. En general, el crecimiento de la película es desordenada hasta cuando 3 ML de C₆₀ son adsorbidos, a cubrimientos mayores el crecimiento empieza a ser ordenado y se asemeja a la superficie FCC(111) del C₆₀ en bulto. Se ha sugerido también que el crecimiento a temperatura ambiente en las superficies de Si sigue el modo de Stranski-Krastanov [20]. Entre tanto, la naturaleza de la unión entre C₆₀ y las superficies de Si muestra resultados contradictorios. Hay algunos informes que indican que entre las moléculas de C₆₀ y la superficie de Si ocurre una fisisorción [5, 7], otros dicen que hay una quimisorción [2, 6] y otros como el trabajo de Kondo y colaboradores demuestran que cuando 1 ML de C₆₀

¹UHV de sus siglas en inglés

²ML de sus siglas en inglés, Mono-Layer

es adsorbida, el 75 % de las moléculas de C_{60} son fisisorbidas mientras que el 25 % son quimisorbidas, lo cual aplica para ambas superficies [9]. Los autores además mostraron que el espectro NEXAFS³ de 1 ML de C_{60} adsorbida sobre las superficies de Si es similar al espectro obtenido para el C_{60} en bulto, lo que sugiere que la estructura de multicapas de C_{60} adsorbidos sobre las superficies de Si es similar a la del C_{60} en bulto. Las películas de fullereno también se han crecido sobre $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$, por ejemplo, Shikin *et al.*, estudiaron la estructura electrónica de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ por fotoemisión e indicaron que la superficie de SiO_x/Si no es reactiva con respecto a la interacción con C_{60} [21].

Por otro lado, el oro ha sido una de las superficies metálicas más estudiada y usada como soporte para hacer películas delgadas de C_{60} . Existen reportes donde se han usado las superficies reconstruidas de Au(111)[11, 13, 16], Au(110)[11] y Au(001)[12]. En general en éstas películas, las moléculas de C_{60} que son adsorbidos a cubrimientos menores a una submonocapa tienen mayor movilidad que en las superficies de semiconductores, lo que permite la formación de islas que nuclean preferentemente en los bordes de los escalones[12, 13]. Altman y Colton [10] estudiaron el crecimiento de películas de fullereno por PVD sobre Au(111) con diferentes técnicas tales como STM en UHV, difracción de electrones de baja energía (LEED)⁴, espectroscopia de electrones Auger (AES)⁵ y espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (TOF-SIMS)⁶. Ellos encontraron que el fullereno crece capa por capa similar a un crecimiento tipo Frank-van der Merwe (ver sección3.2.1.4). Además, la transferencia de carga del metal al C_{60} es mayor que la producida por las superficies semiconductores [22]. Por tanto, la teoría más aceptada es que la interacción entre C_{60} y las superficies de metales nobles tiene un carácter iónico, sin embargo, Wang y Cheng informaron que esta interacción es covalente con un pequeño carácter iónico [23].

A diferencia de lo ocurrido con Si y Au, existen menos reportes del uso de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG)⁷ como sustrato en las películas de C_{60} [24–27]. A bajos cubrimientos de fullereno, todos los reportes indican la formación de islas de C_{60} sobre el HOPG, sin embargo no hay consenso del lugar sobre la superficie del grafito sobre el que éstas islas se forman [26, 27]. En solo uno de éstos trabajos se estudio la interacción entre sustrato y fullereno y se reportó que el C_{60} se adsorbe al HOPG mediante interacciones de van der Waals (vdW) [25].

La espectroscopia de efecto túnel (STS) es como se vio en la sección3.3.3 una técnica única que permite medir directamente la densidad de estados cerca de la energía de Fermi. Con el fin de estudiar la estructura electrónica de las películas delgadas de C_{60} depositadas por sublimación sobre diferentes sustratos, varios estudios mediante STS se han llevado a cabo en los cuales los cambios en el HOMO, LUMO y la brecha ó gap HOMO-LUMO han sido analizados por esta técnica. Se han reportado estudios para moléculas y películas delgadas de C_{60} (< 1 ML) sobre Si [4, 22, 28–30], Au [16, 17, 31–33] y HOPG [34]. Los valores del gap medidos mediante STS en éstos trabajos fueron diferentes dependiendo de la superficie del sustrato empleado. Las tendencias generales son que los valores obtenidos de gap para películas delgadas de C_{60} sobre las superficies de silicio son más pequeños que

³NEXAFS de sus siglas en inglés, Near Edge X-ray Absorption Fine Structure

⁴LEED de sus siglas en inglés Low Energy Electron Diffraction

⁵AES de sus siglas en inglés Auger Electron Spectroscopy

⁶TOF-SIMS de sus siglas en inglés, Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

⁷HOPG de sus siglas en inglés, Highly Ordered Pyrolytic Graphite

los obtenidos para las superficies de oro.

Wang y colaboradores, estudiaron el depósito de 1 ML de C_{60} sobre Si(1 0 0)-(2x1). Ellos obtuvieron una energía de gap de 0.9 eV y un corrimiento del LUMO hacia el nivel de Fermi debido a la transferencia de carga del sustrato [4]. Yao *et al.*, llevaron a cabo mediciones STS sobre moléculas individuales de C_{60} adsorbidas sobre las misma superficie y nombradas como A, B y C. Ellos reportaron que fue imposible aplicar la técnica de STS sobre las moléculas antes del recocido⁸ a 600°C (moléculas de tipo A). Después del recocido ellos encontraron para moléculas aisladas del tipo B, un gap de 1.8 eV, con un pico a -0.7 eV que corresponde al HOMO y otro en +1.1 eV que representa el LUMO. Los autores concluyen de esta observación que no hay transferencia de carga entre C_{60} y la superficie de Si. Por su parte, para las moléculas de tipo C, ellos encontraron la formación de enlaces Si-C con un gap de 2.2 eV[29]. Finalmente, para la superficie de silicio Si(1 0 0)-(2x1), Dunn y colaboradores estudiaron la adsorción de moléculas individuales y de multicapas de C_{60} sin el uso posterior de un recocido. Ellos reportaron que las moléculas individuales de C_{60} tienen un gap de 1.7 eV con picos en -0.6 y +1.1 eV que corresponden al HOMO y LUMO respectivamente. Los autores encontraron que la densidad de estados local de estados para 1 ML presenta características muy propias mientras que para 3 ML de C_{60} adsorbido, ésta es similar a la obtenida para una sola molécula de C_{60} sobre Si [22]. Wang y Zeng junto con otros colaboradores repitieron sus mediciones STS de moléculas de C_{60} sobre Si, pero esta vez usaron la superficie Si(111)-(7x7)[30]. Ellos encontraron que el gap para moléculas individuales de C_{60} adsorbido en los sitios designados como A, B y C son de 1.4, 0.8 y 1.3 eV, respectivamente. Los autores concluyeron que hay transferencia de carga entre el C_{60} y el Si.

De otro lado en el estudio de películas delgadas de C_{60} sobre Au, Rogero y colaboradores fueron los que reportaron uno de los primeros trabajos [31]. Ellos encontraron un valor de 2.3 eV para el gap HOMO-LUMO de 1 ML de C_{60} adsorbido. El LUMO estaba situado en 0.6 eV por encima del nivel de Fermi, indicativo de la transferencia de carga entre el fullereno y el oro. Lu *et al.*, estudiaron las moléculas individuales de C_{60} adsorbidas sobre Au(111). En su trabajo encontraron picos centrados a -1.7 ± 0.2 V (HOMO) y 1.0 ± 0.2 V (LUMO) produciendo un gap de 2,7 eV[16]. Schiller y colaboradores investigaron la estructura electrónica de 0.5 ML y 1.0 ML de C_{60} adsorbido sobre Au(887) (vecinal a la superficie Au(111)), encontrando un gap de 2.7 eV, en ambos casos, sin embargo, el HOMO y LUMO a 1.0 ML se desplazan de manera uniforme hacia energías negativas [17]. Torrente *et al.*, hicieron mediciones de STS sobre moléculas individuales y islas de C_{60} crecidas sobre la superficie Au(111). Ellos reportaron un gap de 2.8 eV para las moléculas aisladas y debido a la posición del LUMO concluyeron que no había transferencia de carga desde el sustrato. Mientras para las mediciones de STS hechas sobre las islas de fullereno encontraron un gap de 2.4 eV y un corrimiento del LUMO hacia el nivel de Fermi indicando transferencia de carga del sustrato al fullereno [32]. Schull y colaboradores mostraron espectros STS para dos orientaciones de adsorción de C_{60} sobre la superficie de Au(111), el valor del HOMO fue el mismo para ambas orientaciones (-1.8 eV), pero las energías del LUMO fueron diferentes; para las moléculas de tipo A (C_{60} adsorbido sobre un hexágono) se reporto un gap de 2.5 eV, mientras para las moléculas tipo B (C_{60} adsorbido sobre un doble enlace entre dos

⁸Annealing en inglés

hexágonos adyacentes) el gap fue de 2.64 eV[33]. Por último, el depósito de C_{60} sobre HOPG también ha sido recientemente estudiada por Nakaya y colaboradores [34]. Ellos encontraron un gap de 3.9 eV para una monocapa de C_{60} depositado sobre HOPG. Los autores concluyeron que la transferencia de carga del grafito al C_{60} es mínima y que el alto valor del gap obtenido es causado por la polarización de la punta del microscopio.

Los trabajos mostrados en el anterior resumen, tanto para silicio, oro y grafito fueron hechos en condiciones de UHV y en ninguno de ellos se exploró la estructura electrónica para cubrimientos mayores a 3 ML de C_{60} adsorbidas. Tampoco existen reportes de la estructura electrónica de películas delgadas de C_{60} depositadas sobre superficies de silicio oxidado. Es bien conocido que bajo estas condiciones, pueden ocurrir cambios a nivel macroscópico en las propiedades químicas y físicas de las películas de C_{60} [18, 35–38]. Por ejemplo, la exposición a la luz y al oxígeno induce cambios en las películas de C_{60} de diamagnética a ferromagnético [38]. La luz y la exposición al oxígeno de estas películas también puede afectar sus propiedades electrónicas [39–42]. Por lo tanto, el conocimiento de las propiedades electrónicas de las películas de C_{60} crecidas sobre Si, Au y HOPG bajo estas condiciones es un punto clave para la predicción de su comportamiento bajo condiciones ambientales normales, y podría afectar a muchos desarrollos tecnológicos.

6.1.2. Películas delgadas de porfirinas

Los complejos de porfirina-fullereno unidos mediante interacciones no covalentes han sido obtenidos experimentalmente por diferentes grupos [43–48]. En todos éstos trabajos se ha usado como modelo al fullereno C_{60} y una gran variedad de porfirinas entre las que sobresalen las tetrafenilporfirinas ($ZnTPP$ y H_2TPP). A pesar de la variedad de porfirinas usadas, el método de preparación es muy similar en todos los casos. Dicho método consiste en la evaporación lenta de una solución que contiene una cantidad equimolar de fullereno y porfirina con lo cual se producen cristales de ambos compuestos que luego son secados, limpiados y analizados por difracción de rayos X. Las estructuras obtenidas en estos métodos pueden tener el problema de la retención de una cantidad de solvente dentro de su interior, por lo que las propiedades de los complejos pueden variar dependiendo de que tan eficiente sea el método de eliminación del solvente.

De otro lado, la sublimación en condiciones de UHV ha sido recientemente realizada y definida por Scarselli y colaboradores [49] como un método fácil para depositar H_2TPP sobre HOPG. Los autores mostraron que con dicho método se obtienen porfirinas auto-ensambladas en una bien ordenada capa. Una de sus conclusiones principales fue que el empaquetado molecular de las porfirinas sobre la superficie del grafito es controlado por las interacciones intermoleculares entre ambos.

El depósito físico presenta diferentes ventajas comparados con los métodos que usan solventes, por un lado la baja contaminación de los complejos obtenidos ya que el depósito se hace en vacío, además debido a que es un método de depósito atómico, provee un alto control estructural del complejo resultante. En principio el depósito en fase de vapor puede ser aplicado a los sistemas porfirina-fullereno. Para nuestro conocimiento hasta el momento no existe ningún reporte de dicho método de fabricación para estos complejos.

6.2. Objetivos

En este trabajo se presenta por primera vez un estudio mediante la espectroscopia de efecto túnel de la estructura electrónica de películas delgadas de C₆₀ a altos cubrimientos (espesor de la película ≥ 3 ML) sublimadas sobre Si(1 0 0) naturalmente oxidado, oro, vidrio y HOPG y todo esto realizado bajo condiciones ambientales. El objetivo principal en esta parte es estudiar y comparar los resultados obtenidos mediante microscopia de fuerza atómica y espectroscopia de efecto túnel de las propiedades estructurales y electrónicas de películas delgadas de más de 3 ML de fullereno depositadas a condiciones ambientales sobre los sustratos antes mencionados y comparar con los resultados reportados en la literatura para éstos mismos sistemas pero depositadas en condiciones de UHV y a bajos cubrimiento. Otros objetivos son:

1. Comparar las características estructurales encontrados por AFM entre nuestras películas obtenidas en un mismo experimento de sublimación y crecidas sobre los diferentes sustratos.
2. Encontrar las diferencias en la estructura electrónica entre las películas adsorbidos sobre metal (Au), semiconductor (Si) y semi-metal (HOPG), bajo las condiciones ya mencionadas.
3. Determinar la influencia del sustrato y el espesor de las películas en su morfología, estructura electrónica y la fuerza de adhesión y resistencia al desgaste.
4. Verificar si existe transferencia de carga entre los diferentes sustratos y el fullereno C₆₀.

De otro lado, en esta tesis se propone un nuevo método para preparar complejos de TPP con C₆₀ mediante sublimación de porfirinas a las películas delgadas de C₆₀ preparadas en la primer parte. Otros objetivos son:

1. Estudiar la influencia de la adsorción de la porfirina sobre la morfología de la película de fullereno (que actúa como sustrato en este caso) mediante la microscopia de fuerza atómica.
2. Verificar el comportamiento eléctrico de las película con porfirina y comparar las diferencias que existen entre las películas de fullereno sin porfirina.
3. Intentar estudiar el comportamiento como posible celda fotovoltaica de la película de porfirina mediante la irradiación con una fuente que emita en el ultravioleta visible.

6.3. Metodología

6.3.1. Reactivos

- Fullereno C₆₀ (Sigma-Aldrich Company. 99,5 % de pureza).
- Ni(II) tetrafenilporfirina, NiTPP comprado en Strem Chemicals, Inc. Puerza 99 %.
- Acetonitrilo y cloroformo, calidad analítica.

6.3.2. Sustratos

- Silicio (Si) orientación (1 0 0).
- Vidrio.
- Oro depositado sobre vidrio (250 nm de espesor de oro, ArrandeesTM).
- Grafito pirolítico altamente ordenado, HOPG.

6.3.3. Equipos

- Equipo de evaporación Edwards 360 operando a un vacío máximo de 10^{-6} Torr (Fig.6.1)



Figura 6.1: Equipo de evaporación Edwards 360

- Microscopio de escaneo por sonda marca Veeco (Nanoscope IIIa, Digital Instrument) que permite trabajar con microscopia de fuerza atómica, microscopia de efecto túnel y espectroscopia de efecto túnel (Fig.6.2). Todas las micrografías de AFM se hicieron en modo contacto con el fin de obtener una mejor resolución. Se reportan imágenes AFM en 3D, (vista en 3 dimensiones). La componente z estará representada por el valor al lado izquierdo de cada micrografía. Sin embargo, la mayoría de las imágenes mostradas en este trabajo están en 2D, que es una vista en 2 dimensiones tomando la componente x y y como dichas dimensiones. Para las mediciones de STS se usaron puntas de Pt-Ir. Las curvas de corriente túnel (I) contra voltaje de barrido (V_{bias}) y por ende las gráficas de conductancia (dI/dV) vs V_{bias} son el resultado de promedios estadísticos. El primer paso para tomar los espectros de STS es definir el voltaje (V) que se va a aplicar, lo cual hace que la punta quede a una distancia fija de separación de la muestra. Luego se procede a obtener las curvas de I vs V_{bias} unas tres veces como

mínimo dependiendo de que tanta variación se observe en las mediciones. Obtener el promedio de estas tres mediciones y reportar dicho valor sería un grave error. La punta que se encarga de hacer el escaneo es de tamaño nanométrico y por lo tanto el comportamiento eléctrico de la película en ese punto no es representativo de toda la muestra. Para obtener un valor más correcto de dicho comportamiento, el segundo paso es proceder a repetir las mediciones de I y V_{bias} usando el mismo V (de esta forma se garantiza la misma distancia de separación punta-muestra en todas las mediciones) pero para diferentes puntos de la muestra definidos de forma aleatoria. Los valores que se reportan en esta tesis para los espectros STS fueron el promedio de 10 mediciones en diferentes puntos de la muestra y de 3 mediciones por punto, es decir, que los espectros reportados son el resultado de promediar 30 espectros medidos con un mismo voltaje aplicado y de barrido (-3 V a +3 V). Por último hay que destacar que las curvas de conductancia dI/dV fueron suavizadas mediante el uso del filtro de Savitzky–Golay el cual se basa en el cálculo de una regresión polinomial local (de grado k), con al menos $k+1$ puntos equiespaciados, para determinar el nuevo valor de cada punto. El resultado será una función similar a los datos de entrada, pero suavizada[50].



Figura 6.2: Equipo de microscopia de escaneo

- Equipo de espectroscopia de rayos X (XPS)⁹. Los fotoelectrones fueron excitados con una fuente de $MgK\alpha$ (XR50, Specs GmbH) y detectados con un analizador de energía de electrones hemisférico (PHOIBOS 100, Specs GmbH). Fig.6.3
- Espectrofotómetro UV¹⁰-visible marca Perkin-Elmer Lambda. Fig.6.4
- Potenciostato-galvanostato y lampara de mercurio (Hg). Se usó una celda común de vidrio con un electrodo indicador de platino, y un electrodo de calomel de referencia. El montaje que se uso no muy sofisticado. Inicialmente se pego a cada extremo de

⁹XPS de sus siglas en inglés, X-ray photoelectron spectroscopy

¹⁰UV Significa ultravioleta

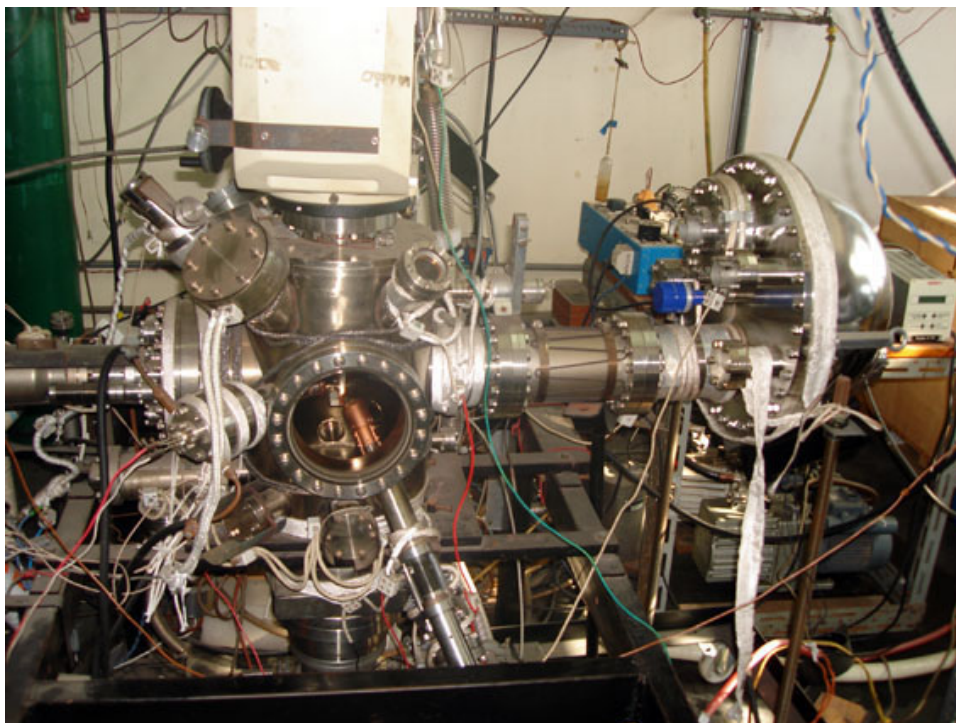


Figura 6.3: Equipo de espectroscopia de rayos X



Figura 6.4: Espectrofotómetro UV-visible

nuestras películas, de 1 cm^2 de longitud en promedio, una línea de plata (Ag) sobre la cual dos caimanes se pegaron para cerrar nuestro circuito de corriente-voltaje. En los experimentos de voltamperometría cíclica se hizo un barrido de voltajes entre -10 a $+10 \text{ mV}$. Al igual que para los espectros STS se midió la corriente resultante la cual depende de las propiedades electrónicas de cada material, solo que a diferencia de los espectros STS, en esta voltamperometría se miden propiedades globales. Para

los análisis de cronoamperometría, se fijó un voltaje el cual lógicamente produce una corriente base. La corriente se midió por 10 min en los cuales una lámpara de mercurio ubicada a una distancia de 20 cm de la muestra, fue encendida a los 2, 4, 6 y 8 min por espacio de 1 min en cada caso. La lámpara de mercurio emite radiación en la región ultravioleta (UV) del espectro, razón por la cual nosotros esperamos que tanto el silicio como las porfirinas aumenten la señal de corriente base cada vez que la lámpara se encienda. Luego una simple resta de ambas señales nos daría la contribución de la porfirina.

6.3.4. Preparación de películas C_{60}

El procedimiento mostrado a continuación se basó en el trabajo de tesis doctoral presentado por un estudiante de nuestro grupo anteriormente [51]. En dicho trabajo se estandarizó todos los parámetros de funcionamiento del equipo y en especial se estableció la relación entre la corriente y la temperatura de sublimación del C_{60} a presiones de $\approx 10^{-6}$ Torr.

Inicialmente se coloca una pequeña cantidad de fullereno C_{60} (en promedio 0.010 g) dentro del filamento de tungsteno y luego se pegan los soportes (Si, Au, HOPG y vidrio) en la parte posterior de la evaporadora, a una distancia de 12 cm del filamento de tungsteno. Luego de alcanzar un vacío de 10^{-6} - 10^{-7} Torr, se procede a calentar el filamento. Dicho calentamiento se hace mediante una rampa de calentamiento de 5°C por minuto hasta que se alcance la temperatura ideal (de acuerdo a la calibración previamente establecida dentro de nuestro grupo de investigación dicha temperatura se alcanza cuando se imprime una corriente de 14A al filamento de tungsteno). Durante todo este tiempo existe un obturador que impide que otros vapores diferentes del fullereno (como vapores de agua) lleguen hasta los soportes. Los estudios previos muestran que para bajas presiones ($\approx 10^{-6}$ Torr) la sublimación del C_{60} empieza a presentarse a los 220°C , sin embargo para lograr un cubrimiento más homogéneo, es solo hasta los 250°C cuando el obturador se abre permitiendo que el vapor de fullereno fluya hasta los soportes [51]. Luego de abrir el obturador varias posibilidades son analizadas. En una de estas se deja la temperatura constante, en otros se varía. El tiempo de depósito es otro parámetro que varía después de abierto el obturador, así en esta tesis exploramos desde 1 min hasta 1 hora de evaporación. Gracias al control sobre estas condiciones, en esta tesis se han obtenido películas con diferentes espesores, colores y propiedades electrónicas. Un resumen completo de las condiciones de evaporación se muestra en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Resumen de los parámetros de preparación de películas delgadas de C_{60}

Cantidad de C_{60} (g)	Tiempo de depósito (min)	Calentamiento posterior al abrir obturador	Color película	Espesor (nm)
0.012	1	ninguno	Marrón claro	3
0.008	19	ninguno	Marrón	20
0.012	48	se aumento 3A por minuto	azul	40
0.014	60	se aumento 2A cada 10 min	Azul	70
0.011	30	se aumento 2A cada 2 min	Azul/Verdosa	100

Las películas se prepararon de forma simultánea en los cuatro tipos de sustratos, los cuales fueron montados en cada experimento individual a la misma distancia y geometría de la fuente de C_{60} . Esto se hizo con el fin de asegurar condiciones similares de preparación a cada uno de los espesores de películas estudiados. Luego de la preparación, las películas obtenidas se almacenan en condiciones ambiente durante varios días y finalmente se limpian con un flujo de atmósfera de nitrógeno antes de su caracterización.

6.3.5. Preparación de películas de NiTPP

Estas películas se prepararon por dos métodos:

1. El primer método de preparación fue por inmersión y fue relativamente sencillo de hacer. Para este método se escogió como soporte la película de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$. El procedimiento consistió en preparar una disolución de NiTPP en acetonitrilo, para lo cual se tomó 5 mg de porfirina por 1 mL de acetonitrilo. Para aumentar la cantidad de porfirina disuelta, la mezcla se calentó lentamente con constante agitación hasta conseguir una solución lo más homogénea posible (la solubilidad de las porfirinas no es buena). Luego de esto se procedió a limpiar la película de fullereno mediante un flujo de nitrógeno y se introdujo dentro de un vaso el cual fue recubierto con la solución de NiTPP en acetonitrilo. El vaso era entonces sellado y guardado por 24 horas que fue el tiempo escogido para que la película fuera formada.
2. El segundo método fue mediante depósito en fase de vapor, usando rampas de calentamiento y un procedimiento casi idéntico al usado para preparar las películas de fullereno. De acuerdo al trabajo reportado por Scarselli y colaboradores, la temperatura de sublimación de H_2TPP a presiones bajas de $\approx 10^{-6}$ Torr es de $287^\circ C$ [49], lo cual es muy similar a la temperatura de sublimación del C_{60} . Con esto en mente, se modificó la corriente a la cual se abría el obturador de 14 a 16A. La distancia de separación que se usó fue de 12 cm y las cantidades pesadas de porfirina fueron 0.015 g en todas las pruebas que se hicieron. De acuerdo al trabajo de Scarselli, 0.1 ML de H_2TPP eran adsorbidas sobre HOPG por minuto. Nosotros intentamos extrapolar dicho resultado a nuestro sistema y definimos un tiempo de depósito de 10 min con el objetivo de tener 1 ML de NiTPP sobre el soporte $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$.

6.4. Resultados y discusión

6.4.1. Caracterización por AFM de las películas de C_{60}

La Fig.6.5 muestra imágenes AFM de películas de C_{60} de diferentes espesores (h) que fueron crecidos por sublimación sobre un sustrato de $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$. Como se puede ver en esta figura, las películas están formadas por agregados nanométricos que cubren entera y uniformemente toda la superficie del sustrato.

El tamaño promedio de los agregados (d) se incrementa de ≈ 20 a ≈ 70 cuando h se incrementa de 3 nm ($\approx 3\ ML^{11}$) a 70 nm ($\approx 70\ ML$) y permanece constante para películas

¹¹El valor de 3 ML se obtuvo teniendo en cuenta que el diámetro del C_{60} es de 7 Å y que la distancia de separación entre dos fullerenos es ≈ 3 Å lo que sumado da ≈ 1 nm

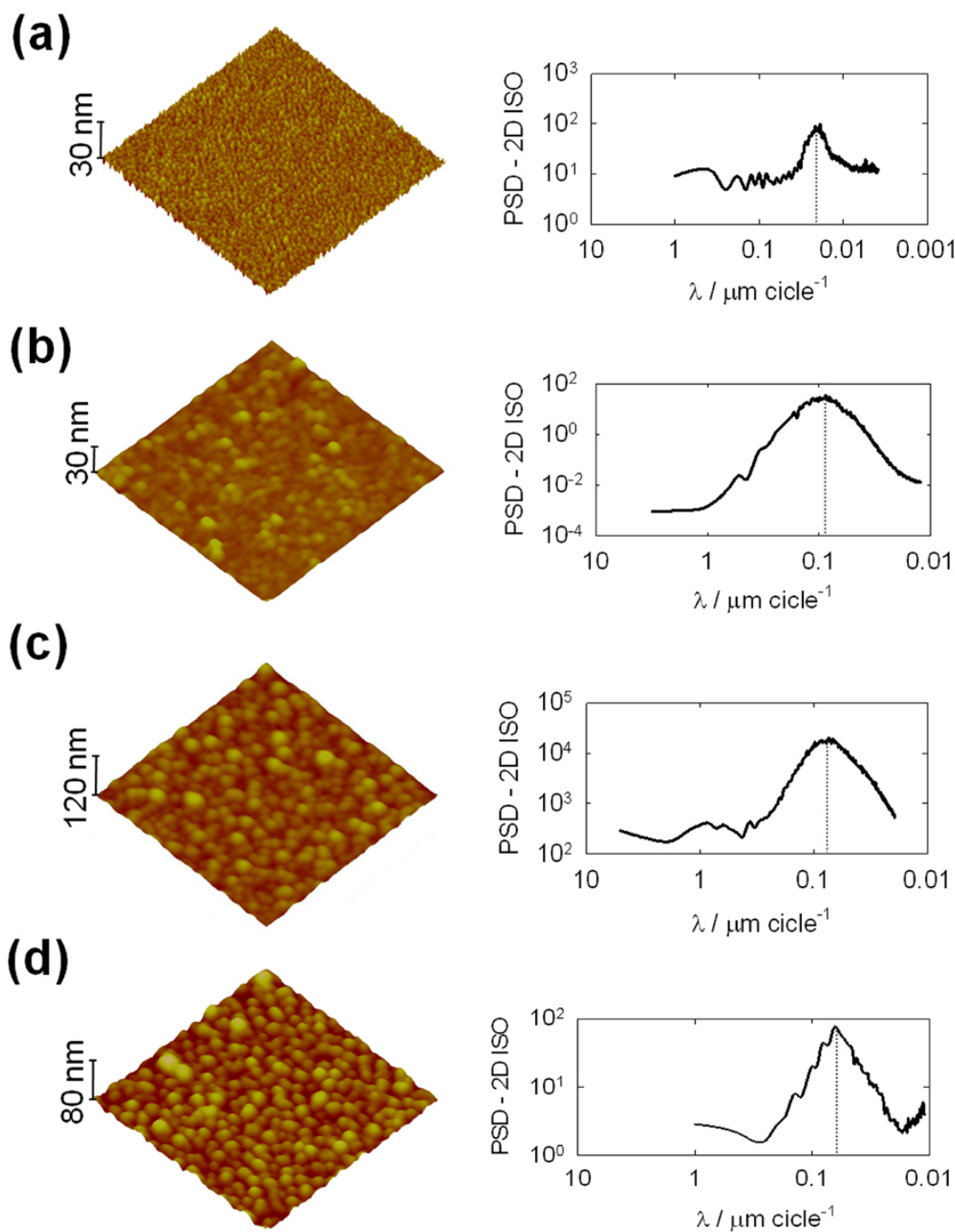


Figura 6.5: Lado izquierdo: Imágenes AFM 3D de películas de diferentes espesores (h) de C_{60} sobre $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$. Las dimensiones de éstas películas (en 2D) son de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Lado derecho: Densidad de potencia espectral correspondientes a las imágenes AFM del lado izquierdo. Las líneas grises indican el tamaño de grano promedio (d). (a) $h = 3 \text{ nm}$ y $d = 19 \text{ nm}$. (b) $h = 40 \text{ nm}$ y $d = 55 \text{ nm}$ (c) $h = 70 \text{ nm}$ y $d = 74 \text{ nm}$ (d) $h = 100 \text{ nm}$ y $d = 60 \text{ nm}$

más gruesas, como se determina por la densidad de potencia espectral (PSD)¹² (panel derecho en la Fig.6.5). La rugosidad cuadrática media (R_q) correspondiente a las películas con h de 3, 40, 70 y 100 nm es de 1.06, 1.13, 2.75 y 3.46 nm respectivamente.

Comparando h y R_q para cada película, se observa que para la de menor espesor ($h = 3$ nm) la rugosidad es 35.3% del total de su espesor, es decir, la morfología topográfica de la película es muy irregular. Por otro lado, el parámetro de rugosidad para las películas con h de 40, 70 y 100 nm es de 2.8%, 3.9% y 3.5% del espesor de la película, respectivamente, lo que sugiere una superficie muy plana y regular. Ambos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura. En dichos reportes se sugiere que una estructura ordenada en las películas de C_{60} sobre Si(1 0 0)-2x1 comienza a formarse después del depósito de la tercera o cuarta capa de fullereno[20].

El modo contacto es el más “invasivo” de los modos en los que un AFM puede trabajar. La pequeña separación entre punta y muestra implica una gran fuerza de interacción entre ambos, la cual puede dañar (por arrastre con la punta) las muestras en las cuales la adhesión al sustrato sea baja. De acuerdo a lo anterior se concluyó que en las películas con $h = 3$ nm la adherencia y resistencia al desgaste son deficientes ya que el repetitivo paso de la punta de AFM en modo contacto abre una ventana dentro de dicha película. Por el contrario las películas con $h > 40$ nm presentan una buena adhesión a los sustratos, ya que la morfología permanece estable bajo repetitivas exploraciones con la punta de AFM en modo contacto. Para explicar lo anterior, nosotros suponemos que en la morfología irregular de las películas de 3 nm de espesor, las moléculas más exteriores de fullereno exhiben débiles interacciones de vdW con el sustrato, razón por la cual su capa externa se quita fácilmente al paso de la punta del AFM. En las películas más gruesas por el contrario, las interacciones intermoleculares (entre moléculas de C_{60}) gradualmente domina, permitiendo la formación de grandes cúmulos con una ordenada estructura que se asemeja a la del C_{60} en bulto. Dicha estructura es muy estable y por lo tanto las moléculas de C_{60} se mantienen adheridas al sustrato a pesar del repetitivo escaneo de la punta.

Como se resumió en la Tabla 6.1, las variaciones en el espesor de la película están acompañadas por un cambio en el color de la muestra de un marrón claro para $h = 3$ nm hasta un color azul para las películas con $h > 40$ nm. Como se verá más adelante este cambio de color no está relacionado con el valor del gap, dicho cambio se debe principalmente a un fenómeno de interferencia de luz que se presenta normalmente en las películas delgadas.

Cada espesor de la película se estimó mediante litografía por esténcil de una muestra preparada en paralelo con el resto de películas. En este método una rejilla se pega al soporte antes de la sublimación del fullereno. Al terminar dicho proceso la rejilla se quita produciendo dos zonas, una donde ocurrió el depósito y otra donde la máscara de la rejilla impidió éste. A modo de ejemplo, en la Fig.6.6 se muestra el resultado de aplicar este método sobre una película de C_{60} crecida sobre Si. En la Fig.6.6(a) se observan dos zonas, una donde ocurrió el depósito que se visualiza en los hexágonos de color amarillo y otra donde no se efectuó el depósito que se ve como una zona oscura. El espesor de la película se mide entonces como la diferencia de alturas entre estas dos zonas. Para este caso en particular el espesor obtenido fue de 70 nm (Fig.6.6(b)).

La Fig.6.7 muestra imágenes obtenidas luego de hacer un filtro de paso alto (HPF)¹³

¹²PSD de sus iniciales en inglés Power Spectral Density

¹³HPF de sus iniciales en inglés high-pass filter

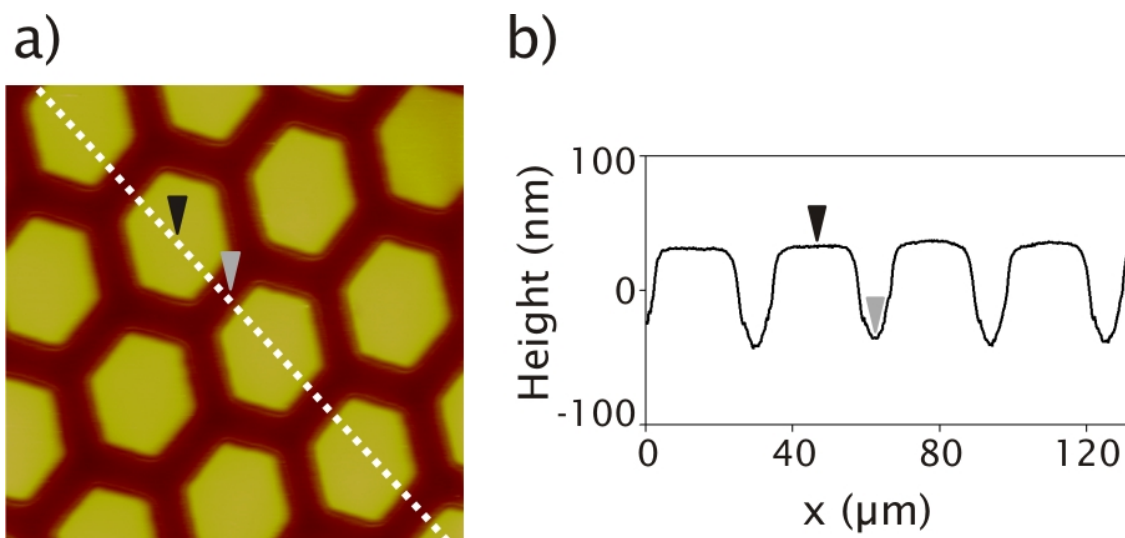


Figura 6.6: (a) Imágenes AFM (2D de $1 \times 1 \mu m^2$) sobre películas de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ obtenidos sobre la zona donde la rejilla usada en litografía por esténfil se ubicó. (b) Diferencia de altura entre la zona amarilla y oscura da como resultado una película con $h \approx 70$ nm

a sus correspondientes imágenes de AFM. Estas imágenes corresponden a películas con espesores similares obtenidas en diferentes sublimaciones y sobre cuatro diferentes sustratos (Si, Au, HOPG y vidrio). Las imágenes revelan una gran similitud entre la morfología de los agregados para todos los sustratos. Sin embargo, en las películas crecidas sobre Au el tamaño de los agregados y los canales que los separan son más grandes que en otros sustratos. Las imágenes con HPF permiten una directa y fácil comparación del tamaño de los agregados en las diferentes películas, pero éstas imágenes no nos dicen nada acerca de la componente z de la imagen. Para facilitar dicha comparación se muestra en la Fig.6.8 imágenes AFM de películas de C_{60} preparadas de forma simultánea en la misma evaporación sobre Si naturalmente oxidado y Au, ambas con un espesor de $h = 30$ nm. Las imágenes no sólo revelan agregados más grandes de la película C_{60} crecido sobre Au, sino también una menor conectividad entre ellos, ya que son separados por canales más amplios y profundos.

La diferencia entre el tamaño de agregado en la Fig.6.8, se puede explicar al considerar que a cubrimientos por debajo de 1 ML, las moléculas de C_{60} en la superficie de Au tienen una mayor movilidad facilitando la formación de islas[10] y trincheras, a diferencia de lo que sucede en las películas crecidas sobre $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$, HOPG o vidrio donde las primera moléculas de fullereno son fuertemente adsorbidas al sustrato restringiendo su movilidad y evitando la formación de islas [2, 4]. Como resultado final a altos cubrimientos la películas de C_{60} sobre Au muestran cúmulos más grandes que los obtenidos para las otras superficies.

6.4.2. Caracterización mediante XPS de las películas de C_{60}

Los datos de XPS para las películas de C_{60} depositadas sobre $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ con $h = 70$ nm se presentan en la Fig.6.9. El espectro completo para esta película (Fig.6.9(a)) exhibe

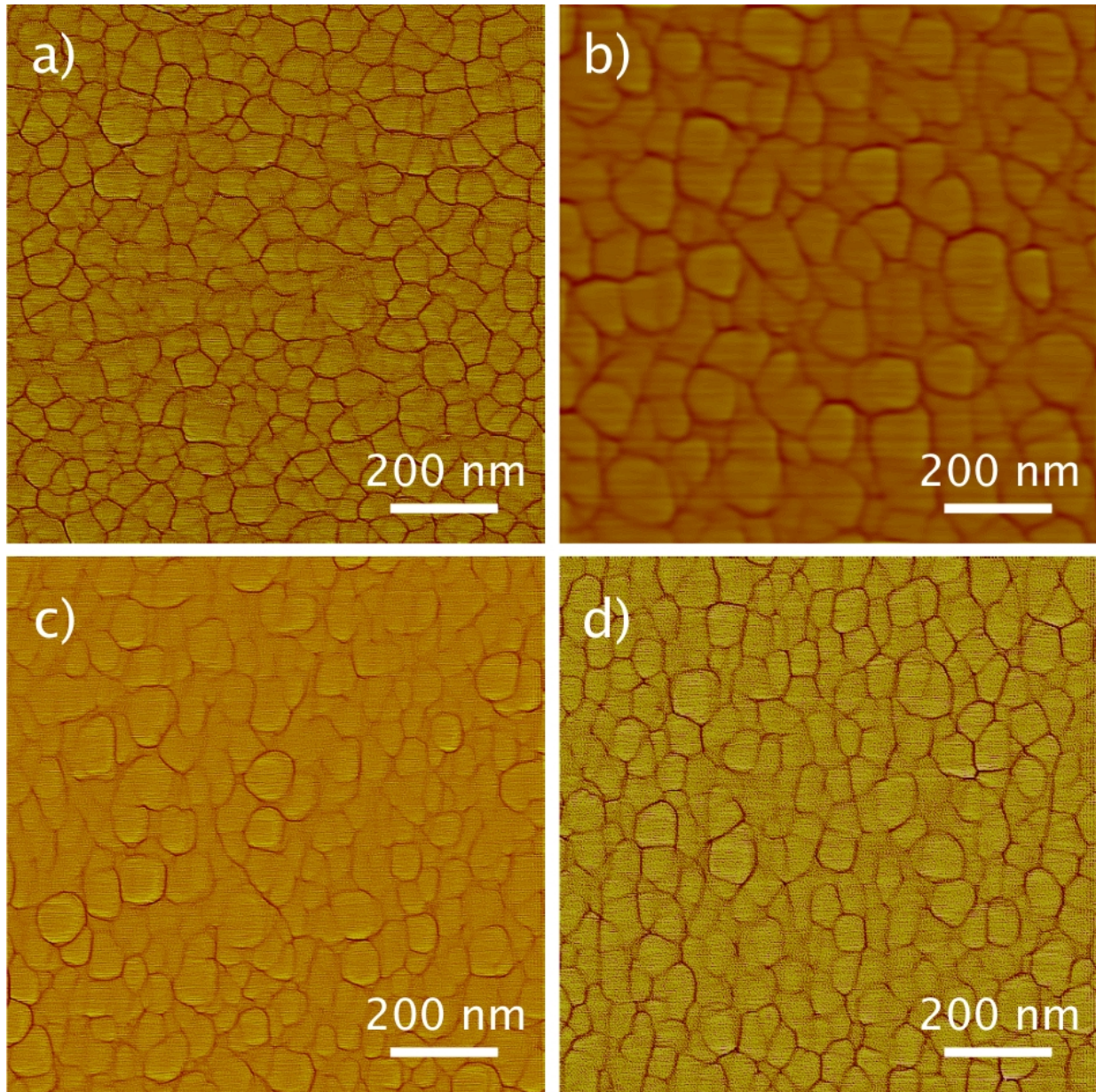


Figura 6.7: Imágenes AFM (2D con HPF de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de películas de C_{60} crecidas sobre diferentes sustratos (a) Si, $h = 100 \text{ nm}$. (b) Au, $h = 140 \text{ nm}$. (c) HOPG, $h = 80 \text{ nm}$. (d) vidrio, $h = 100 \text{ nm}$.

una fuerte señal producida por carbono, otra señal más débil de oxígeno y solo una pequeña cantidad de silicio detectado, lo cual correlaciona muy bien con el ancho de la película y con la morfología la cual muestra un completo cubrimiento por parte del fullereno sobre el sustrato de Si (Fig.6.5). El radio atómico entre O y Si es aproximadamente de 4:1. El exceso de O puede ser asociado con la extrema reactividad que los cristales de C_{60} presentan con el oxígeno [52], el cual penetra rápidamente dentro del fullereno en bulto. Por último en este espectro no se observan trazas de contaminantes metálicos.

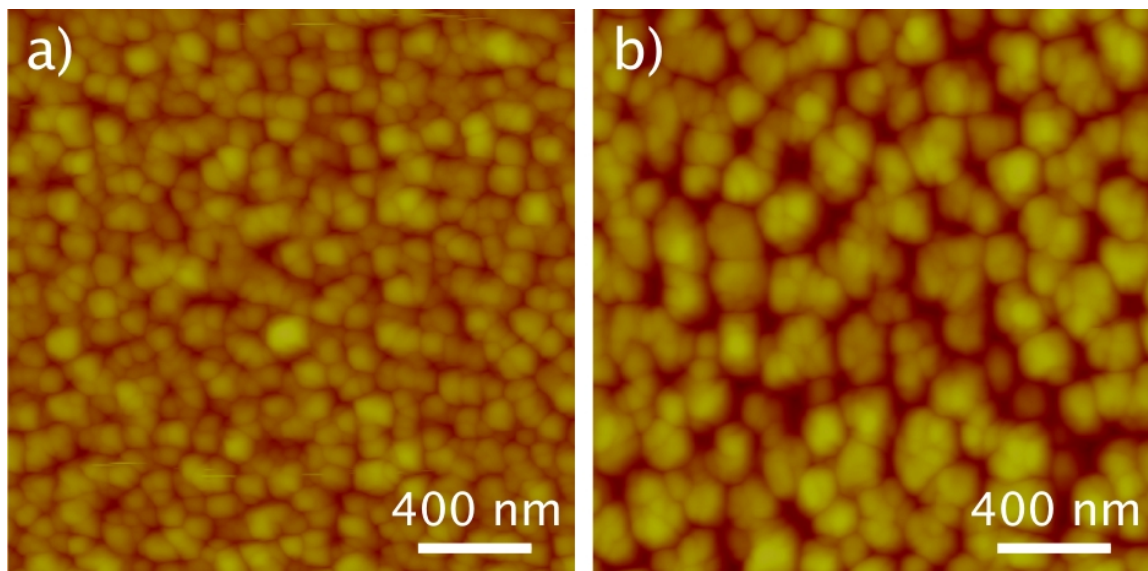


Figura 6.8: Imágenes AFM (2D de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de películas de C_{60} con $h = 30 \text{ nm}$ preparadas simultáneamente sobre (a) Si y (b) Au.

La Fig.6.9(b) muestra los espectros XPS de alta resolución de C $1s$ y sus satélites (recuadro en la Fig.6.9(b)) para las películas de C_{60} con espesores de de 3 nm (naranja) y de 70 nm (azul). Aquí se observa un pico muy intenso a 285 eV, típica para las películas de C_{60} . La ausencia de componentes a energías por debajo de 283 eV es indicativa de la no presencia de un enlace Si-C[18, 22, 54]. En esta figura se observa que el pico a 285 eV es más intenso para las películas con espesor de 70 nm que las de 3 nm, lo cual es completamente lógico puesto que la cantidad de carbono en la primer muestra es mucho mayor. El recuadro en la Fig.6.9(b) es una ampliación del recuadro dibujado en la parte inferior e indica los satélites del C $1s$. Nosotros resolvimos por espectroscopia de fotoelectrones de alta resolución dos picos a 3.7 y 6 eV relativos a la energía de enlace del C $1s$; estos resultados son consistentes con dos de los cuatro picos reportados por Enkvist en su estudio detallado de los satélites del C_{60} [55]. Nuestros resultados indican que ninguna degradación significativa de las películas de C_{60} tuvo lugar en nuestros experimentos.

Por último la Fig.6.9(c) muestra el espectro XPS de alta resolución de Si $2p$ para la superficie de referencia $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ y para las películas de C_{60} a 3 y 70 nm. Para la superficie de referencia dos picos son encontrados a 99.6 y 103.1 eV correspondientes a Si° (Si-Si) y Si^{+4} (SiO), respectivamente. Por el contrario para las películas de fullereno solo un pico es encontrado y este se ubica a 102.3 eV para la película con $h = 3 \text{ nm}$ y a 102.0 eV para la película con $h = 70 \text{ nm}$ correspondientes a Si^{+3} . Por analogía con reportes sobre la oxidación de SiC[53], nosotros concluimos que la interface $\text{SiO}_x\text{-C}_{60}$ es compuesta principalmente por SiO_xC_y

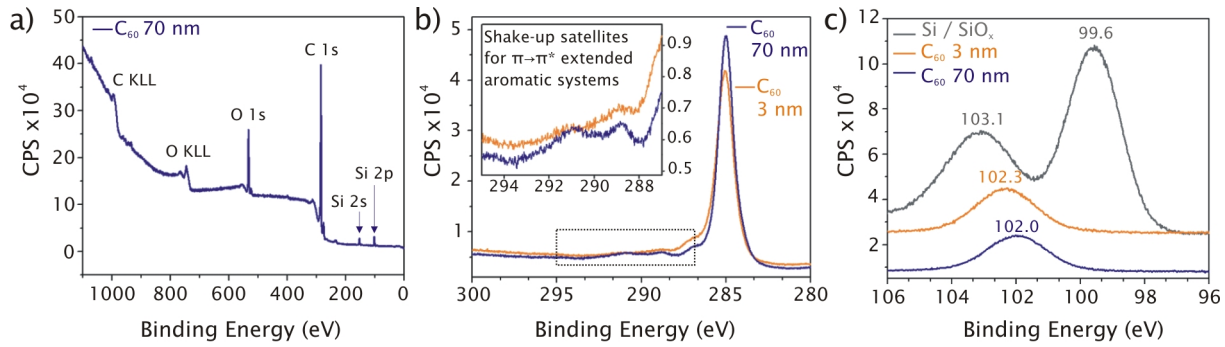


Figura 6.9: Espectro de rayos X para películas de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$: (a) espectro total para película con $h = 70$ nm. (b) espectro de C $1s$ para películas con $h = 3$ nm (naranja) y $h = 70$ nm (azul). El recuadro muestra los satélites atribuibles a la presencia de C_{60} . (c) comparación en la región de Si $2p$ de las dos películas de C_{60} con $h = 3$ y 70 nm con una muestra de referencia compuesta por $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ (curva gris). Aquí se puede ver que las películas de C_{60} interactúan con el sustrato de Si formando una especie SiO_xC_y cuyo pico está ubicado a 102.2 ± 0.1 eV[53]

6.4.3. Estudio de las propiedades electrónicas de las películas de C_{60} mediante STS

Como se vió en la sección 3.3, la relación directa de la corriente túnel y la densidad de estados de la muestra se obtiene luego de que se asume bajas temperaturas y voltajes dentro de las ecuaciones de la aproximación de Bardeen. El requisito de bajos voltajes es fácil de cumplir, sin embargo no ocurre lo mismo con las bajas temperaturas. Nuestros experimentos fueron hechos a condiciones ambientales, es decir a temperaturas promedio de $25^\circ C$. Además los espectros fueron tomados en aire y no en condiciones de UHV. Debido a esto el primer paso en nuestras mediciones fue el de obtener las curvas I/V para los tres sustratos solos, Si, Au y HOPG (panel izquierdo de la Fig. 6.10). Como se observa en esta figura, las curvas I/V para Au tomadas a diferentes voltajes y una $I = 1$ nA, muestran un comportamiento casi lineal como era de esperarse para un conductor metálico [56]. En contraste las curvas para $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ muestran una corriente cero cerca del nivel de Fermi las cuales son típicas para un semiconductor [57]. De otro lado el comportamiento observado en estas curvas para el HOPG es intermedio entre los dos anteriores, como era de esperarse para un material de naturaleza semi-metálica como el grafito. Los resultados obtenidos para estos tres materiales concuerdan con su naturaleza eléctrica y además son similares a las curvas obtenidas por otros grupos de investigación [56–59]. Por lo tanto nosotros concluimos que bajo las condiciones de temperatura ambiente y sin usar UHV, nuestro equipo reproduce buenos resultados para los espectros STS.

Curvas I/V a diferentes voltajes aplicados y a $I = 1$ nA son mostradas en el panel derecho de la Fig. 6.10 para películas de C_{60} de espesor $h = 70$ nm preparadas sobre cada uno de los tres sustratos usados. Todos estos espectros exhiben un comportamiento de semiconductor que contrasta con el comportamiento inicial que exhibían los sustratos solos. Es claro comparando el lado derecho e izquierdo de la Fig. 6.10, que el depósito del fullereno

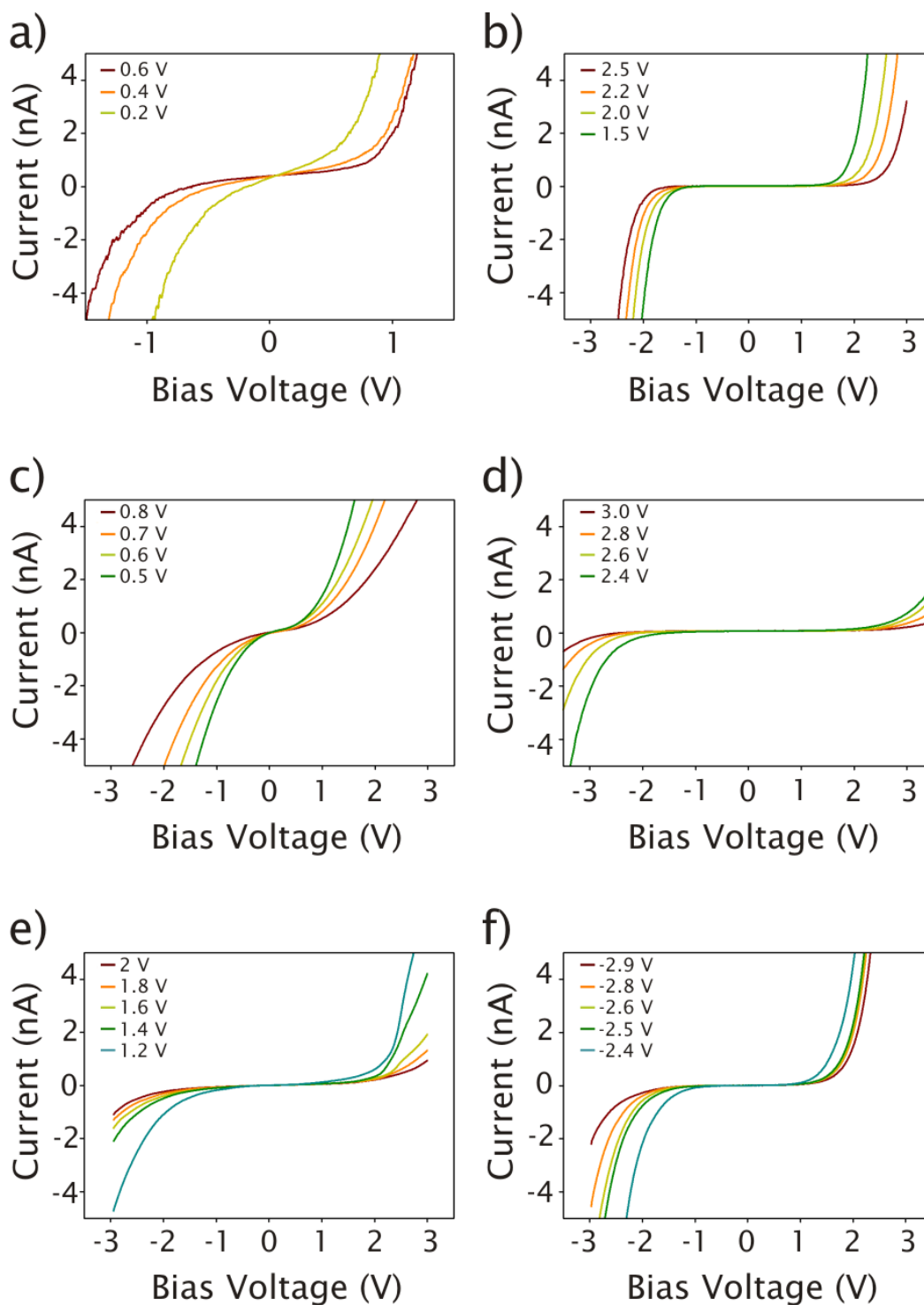


Figura 6.10: Curvas I/V para los sustratos solos (lado izquierdo) y las películas de C_{60} (lado derecho). Todas las curvas fueron tomadas a un voltaje de barrido de -3 V a +3 V y $I = 1.0$ nA (a) Au, (b) C_{60}/Au , (c) HOPG, (d) $C_{60}/HOPG$, (e) $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ y (f) $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$

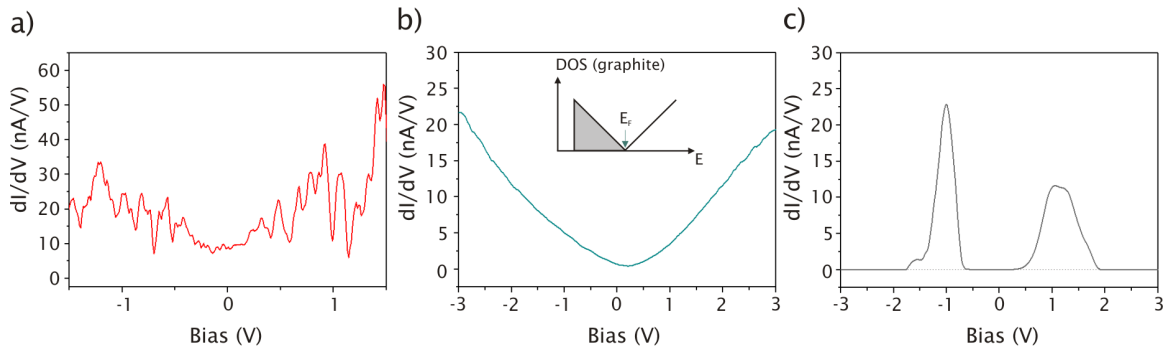


Figura 6.11: Curvas dI/dV para los sustratos solos (a) Au ($V_{bias} = 1$ V), (b) HOPG ($V_{bias} = 0.5$ V) (c) $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ ($V_{bias} = 2$ V). La corriente usada en todos los espectros fue de $I = 1.0$ nA

C_{60} modifica el comportamiento eléctrico de los sustratos. Para Au y HOPG el cambio es muy dramático, mientras que para $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ la única diferencia es que el ancho en la región de corriente cero es mayor para $\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ que para $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$, lo que sugiere que el gap para la película es mucho mayor que el del sustrato solo. La principal diferencia observada entre las tres curvas de la derecha es que el ancho de la región de respuesta lineal es mayor para las película de C_{60}/Au que para las de $\text{C}_{60}/\text{HOPG}$ y $\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$, sugiriendo que el gap para las película de fullereno evaporadas sobre Au es mayor que el gap obtenido para las películas evaporadas sobre grafito y silicio. Esta tendencia concuerda con estudios de STS reportados en condiciones de UHV para películas ultra-delgadas de C_{60} (espesor < 1 ML), donde el gap es más grande sobre Au[16–18, 31–33] que sobre Si[22, 28–30] y HOPG[34].

Un mejor indicador del estado electrónico de un muestra y los procesos de transferencia de carga implicados entre el material depositado y el sustrato puede ser obtenido de una gráfica de la conductancia contra el voltaje de barrido. Nuestro principal objetivo fue cuantificar y comparar la diferencia de los valores obtenidos para el gap en todas las películas de fullereno. La Fig.6.11 muestra las gráficas (promedio) de dI/dV vs V obtenidas mediante STS para silicio, oro y grafito a una separación constante entre muestra y sustrato dadas por un voltajes aplicado de 2.0, 1.0 y 0.5 eV, respectivamente y a una corriente de 1.0 nA. El espectro de Au (Fig.6.11(a)) muestra el esperado comportamiento metálico, con una curvatura pequeña cerca del nivel de Fermi. Por otro lado, el espectro de HOPG (Fig.6.11(b)) muestra una forma parabólica ligeramente asimétrica de la LDOS alrededor del nivel de Fermi, lo cual concuerda con otros reportes de STS hechos a condiciones ambientales[59]. Por último, el espectro de $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ exhibe un comportamiento característico con un gap de 1.0 ± 0.1 eV¹⁴. Esto también concuerda con los valores obtenidos en las Refs.[58, 60] e indica que el espesor promedio de la capa de SiO_x es menos de 0.2 nm[60].

La Fig.6.12 muestra los espectros dI/dV para películas de C_{60} de diferentes espesores preparadas sobre $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$. Nuestro objetivo aquí fue el de estudiar la relación en-

¹⁴El gap en esta figura es la diferencia de los valores de energía para la región donde la derivada $dI/dV \approx 0$. El extremo de conductancia 0 al lado izquierdo del nivel de Fermi es el HOMO mientras el extremo de conductancia 0 al lado derecho del nivel de Fermi es el LUMO

tre el espesor con las propiedades electrónicas de las películas de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$. La Fig.6.12(a) muestra el espectro STS para la película con $h = 3$ nm (3 ML). El gap obtenido fue de 1.4 ± 0.1 eV con el HOMO y el LUMO ubicados a -1.0 y $+0.4$ eV, respectivamente. Como se puede ver, los valores del LUMO están ligeramente desplazados hacia el nivel de Fermi, lo cual implica que hay transferencia de carga del sustrato $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ al fullereno C_{60} . Esto es consistente con el espectro de alta resolución XPS del Si $2p$ mostrado en la Fig.6.9(c) y con el trabajo reportado por Wang y colaboradores para este sistema[4].

Las Figuras6.12(b)-(d) muestra el resto de espectros STS para las películas de más de 40 ML (> 40 nm). El valor del gap obtenido en cada una de ellas fue de 1.6 ± 0.1 , 1.6 ± 0.1 y 1.7 ± 0.1 eV, con las energías del HOMO en -0.7 , -0.8 y -0.8 eV y las energías del LUMO ubicadas en 0.9 , 0.8 y 0.9 eV para películas con espesores de 40, 70 y 100 nm respectivamente. Estos resultados muestran que el gap de las películas de C_{60} sobre $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ a altos cubrimientos es independiente del espesor de las películas. Este gap es similar al obtenido para el C_{60} en bulto[30]. Este último resultado refuerza la conclusión encontrada mediante el análisis por AFM (sección6.4.1), en donde se afirmó que el ordenamiento estructural de nuestras películas a altos cubrimientos es similar al encontrado en el C_{60} en bulto. De ser dicha afirmación correcta, las propiedades electrónicas de ambas deberían ser similares como efectivamente se encontró por STS. Otra conclusión importante que se puede obtener de esta figura es que la diferencia en el color obtenido en éstas películas no se debe a cambios en el gap y por ende es como ya se explicó antes es un efecto de la interferencia de la luz. Además de lo anterior, para las gráficas (b)-(d) no se observa corrimientos del LUMO hacia el nivel de Fermi (los espectros son simétricos). Lo anterior sugiere que a altos cubrimientos no hay transferencia de carga entre la superficie del Si y la del fullereno, como era de esperarse para películas con altos espesores.

Nosotros también estudiamos las propiedades electrónicas de las películas de C_{60} crecidas sobre Au y HOPG (Fig.6.13). El oro y grafito puros exhiben curvas dI/dV típicas de materiales conductores y semi-metálicos, respectivamente (Fig.6.11). Sin embargo, después del depósito de C_{60} las curvas dI/dV muestran un comportamiento similar al de un semiconductor con un gap de 1.6 ± 0.1 eV (HOMO= -0.8 eV y LUMO= $+0.8$) y 2.5 ± 0.1 eV (HOMO= -1.3 eV y LUMO= $+1.2$ eV) para $C_{60}/HOPG$ y C_{60}/Au , respectivamente. Ambas películas tienen un espesor de 70 nm (70 ML de C_{60} depositadas) y muestran un comportamiento simétrico con respecto al nivel de Fermi. El gap obtenido para $C_{60}/HOPG$ es similar al obtenido para el C_{60} en bulto y para películas de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ con el mismo espesor. En contraste, el gap de 2.5 ± 0.1 eV obtenido para las películas de C_{60}/Au es mayor por casi 0.8 eV que el obtenido para las películas crecidas sobre grafito y silicio al mismo espesor y a su vez es similar a los resultados reportados en la literatura para moléculas solas y 1 ML de C_{60} adsorbidos sobre Au (valores del gap están entre 2.3–2.8 eV) [16, 17, 31–33].

La diferencia de los valores de gap medidos para las películas crecidas sobre oro con respecto a las crecidas sobre grafito y silicio pueden en principio tener múltiples orígenes. Aunque al principio es tentador asignar este comportamiento al valor de transferencia de carga de Au hacia el C_{60} , las curvas dI/dV para películas de 3 nm de espesor muestran que dichas curvas son simétricas eliminando la posibilidad de la transferencia de carga.

Otra opción para explicar la diferencia en el gap obtenido para las películas crecidas sobre Au con respecto a las de Si y HOPG es el de comparar las diferencias estructurales

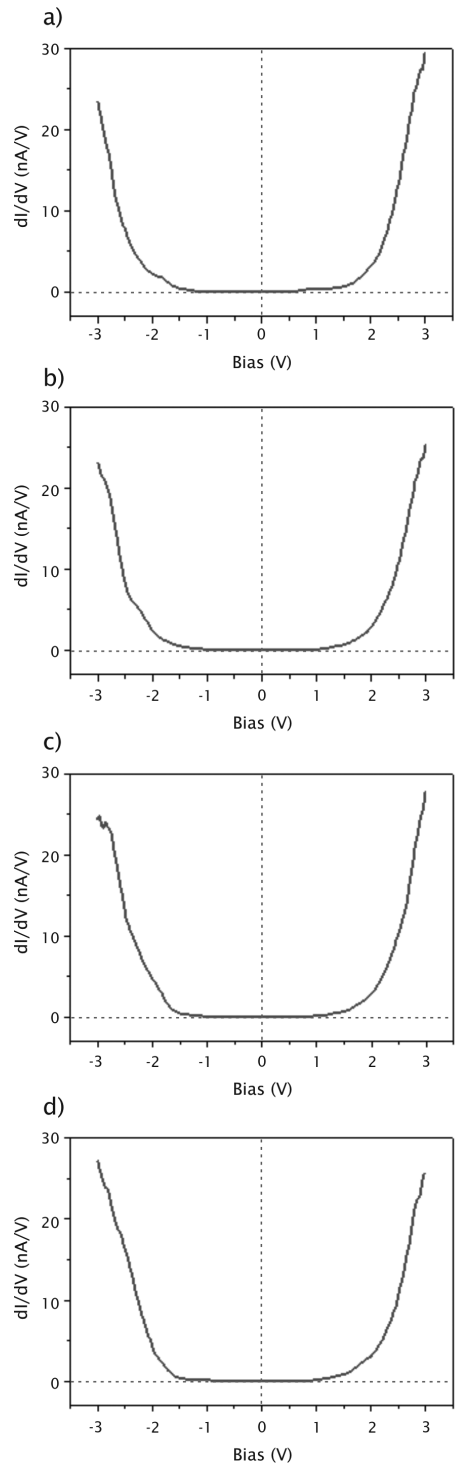


Figura 6.12: Espectro STS de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ para diferentes espesores (a) 3 nm, (b) 40 nm, (c) 70 nm y (d) 100 nm. Todas las curvas fueron tomadas con un voltaje aplicado de -3.0 V y a una corriente de 1 nA. La línea de trazos se muestra para ayudar a visualizar el gap y la simetría de la LDOS con respecto al nivel de Fermi

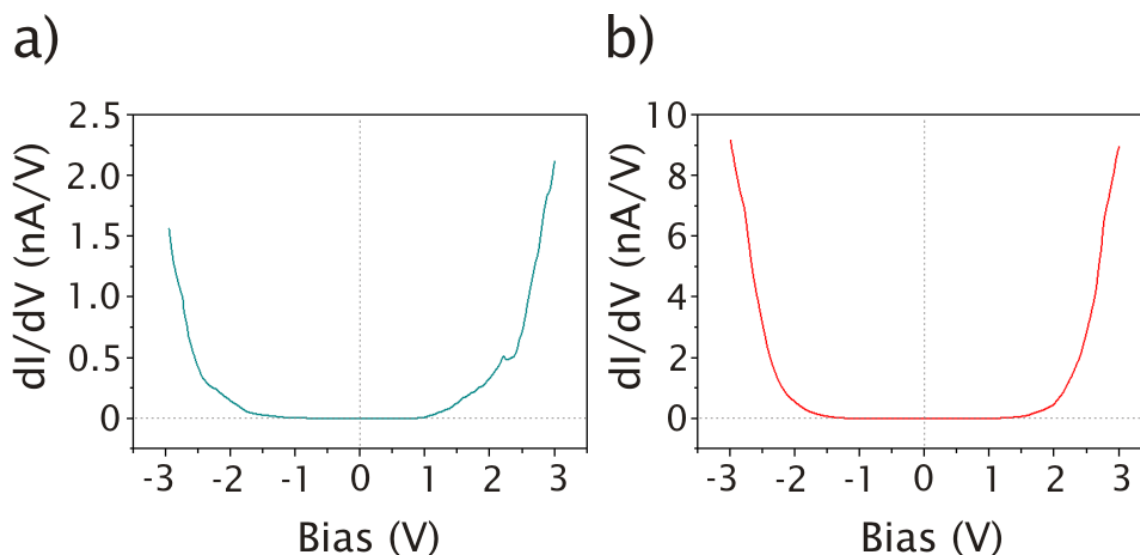


Figura 6.13: Espectro STS de (a) C_{60} /HOPG y (b) C_{60} /Au. Las curvas fueron tomados con un voltaje aplicado de -3.0 V y a una corriente de 1 nA. La línea de trazos se muestra para ayudar a visualizar el gap y la simetría de la LDOS con respecto al nivel de Fermi. El espesor de ambas películas es de 70 nm

en éstas películas. Fernández-Torrente *et al.* [32] demostraron que para las películas de C_{60} crecidas sobre Au(1 1 1), el gap obtenido por la técnica de STS cambia en relación al ambiente molecular que rodee la porción de la muestra donde se hizo el análisis. Se podría extrapolar esta idea a nuestros sistemas suponiendo que el ambiente molecular para el C_{60} depositado sobre Au es diferente del ambiente cuando se deposita en Si y HOPG. La sustentación para dicha información se encuentra al comparar la topografía para las películas de C_{60} crecidas sobre $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ y sobre Au de la Fig.6.8. Estas película se obtuvieron de forma simultanea en una misma evaporación ($h = 30$ nm), sin embargo presentan diferencias estructurales evidentes, para las películas depositadas sobre silicio el tamaño de los cúmulos es más pequeño que los formados en las películas sobre oro. Teniendo en cuenta que la cantidad de fullereno depositado por unidad área sobre cada uno de los sustratos es la misma, es fácil concluir que los cúmulos formados de C_{60} sobre Au son menos densos que los formados sobre Si y esto se traduce de acuerdo al trabajo de Fernández y colaboradores en un gap mayor, como efectivamente ocurre en nuestros sistemas.

De otro lado, otra posible explicación para el gap del Au podría ser resultado de que nuestras mediciones se hicieron a condiciones ambiente. Se ha reportado que el oxígeno fisisorbido sobre las películas de fullereno disminuye drásticamente su conductividad[41]. Dos tipos distintos de oxígeno adsorbido se han propuesto[39]: El oxígeno incorporado en los límites de los intergranos y el incorporado en los espacios intersticiales de los cristales de C_{60} , ambos disminuyen la conductividad intrínseca de C_{60} en uno o dos órdenes de magnitud. También se ha demostrado que la difusión del agua influye de forma importante en la degradación de la película de C_{60} [42]. En principio nuestros resultados pueden ser explicados teniendo en cuenta el tipo de oxígeno presente en nuestras películas y los diferentes

tipos de mediciones electrónicas hecho por nosotros y por otros investigadores. Nosotros proponemos que en nuestras películas el tipo dominante de oxígeno adsorbidas esta en los límites de los intergranos, de modo que no afecta a la conductancia molecular medida por STS. Aquí debemos recordar que STS mide las propiedades locales que resultan de la transferencia de electrones dentro del interior de cada agregado de tamaño nanométrico, y no un promedio de toda la muestra (como se hace con otra técnicas), donde la contribución del oxígeno podría ser alta. Por el contrario, en el caso de las películas C_{60}/Au los grandes canales presentes en su topografía facilitan la rápida incorporación del oxígeno produciendo los dos tipos de adsorción explicados anteriormente, de esta forma la conductividad disminuye y por ende el gap aumenta.

6.4.4. Caracterización por AFM de las películas de NiTPP

El depósito de NiTPP mediante sublimación se hizo sobre las películas de fullereno preparadas y caracterizadas en la anterior sección. Con el fin de hacer una directa comparación del sistema porfirina-fullereno con nuestros modelos teóricos estudiados en el capítulo 5, lo ideal en primera instancia hubiese sido depositar las porfirinas sobre previas películas que solo tuvieran una capa de fullereno depositada sobre alguno de los sustratos (Si, Au, HOPG y vidrio). Sin embargo de acuerdo a lo que vimos en la sección 6.4.1, las películas de C_{60} depositadas sobre alguno de estos sustratos solo empiezan a tener un ordenamiento estructural después de 3 ML. Depositar porfirinas sobre películas cuya rugosidad sea muy alta conllevaría a obtener una subsecuente película de porfirina con bajo orden estructural. De acuerdo a lo anterior, nosotros usamos los parámetros de rugosidad encontrados previamente en nuestras películas de fullereno para definir sobre cual de éstas haríamos el depósito de porfirina. Las películas con $h = 70$ nm fueron escogidas como nuestras películas modelo que actuaran como soporte en esta parte del trabajo.

Con el objetivo de depositar 1 ML de porfirina, nosotros usamos los datos proporcionados por Scarselli *et al.*, según los cuales después de 10 min de depósito de porfirina se obtendría una monocapa [49]. Desafortunadamente como se observa en la Fig. 6.14, nuestra imagen AFM ($2D \times 2 \mu m^2$) da evidencia de la formación de grandes islas de porfirina y no de una monocapa. Para saber si la capa que vemos en la parte inferior (parte oscura de la Fig. 6.14) es fullereno o es una monocapa de NiTPP, basta con medir el tamaño de los cúmulos de la parte inferior de la micrografía mostrada en la Fig. 6.14. Después de una medición de varios de estos cúmulos se sacó un promedio y se obtuvo un valor de ≈ 67 nm, lo cual se aproxima mucho al valor obtenido de forma más exacta de 70 nm para los agregados de fullereno formados sobre las películas de $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ ($h = 70$ nm). De acuerdo a este análisis, lo que vemos en la parte inferior de la micrografía mostrada en la Fig. 6.14 es fullereno y no porfirina.

Otra prueba más contundente de que no se forma una monocapa de NiTPP es encontrada analizando el perfil de altura mostrado en la Fig. 6.14(b). De acuerdo a este perfil, el depósito de porfirinas fue de 30 nm. Esto contradice la velocidad de depósito de 0.1 ML de porfirina depositadas por sublimación reportada en la literatura [49], pero no contradice la velocidad de depósito encontrada por nosotros para el C_{60} . Observando los datos de la Tabla 6.1, nosotros vemos que para 1 min de evaporación se obtuvo una película de ≈ 3 nm mediante litografía por estencil, es decir que con 10 min de depósito obtendríamos una

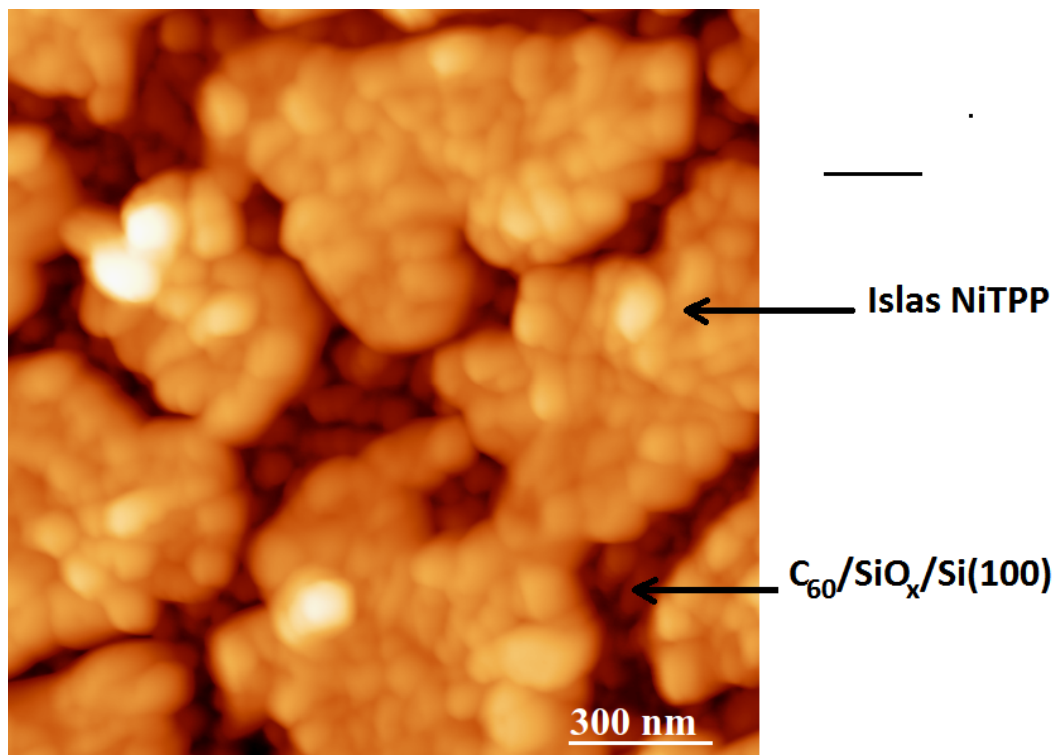


Figura 6.14: Imágenes AFM (2D de $1.5 \times 1.5 \mu m^2$) de una película de NiTPP/ $C_{60}/SiO_x/Si(100)$ ($h = 70$ nm) mostrando las islas de porfirina formada y los cúmulos de C_{60} “limpios”

película de 30 nm de espesor, esto aplicado a los fullerenos. Sin embargo esto también es válido para las porfirinas, el NiTPP tiene un diámetro de ≈ 4 Å y se sabe que la separación porfirina-porfirina es de ≈ 3.5 Å, lo cual suma 7.5 Å mientras que para el C_{60} esta suma da 10 Å. Ambos valores son muy similares y por lo tanto nosotros podemos asegurar que la capa encontrada a 30 nm por debajo de la superficie corresponde a C_{60} .

La Fig.6.15(a) tomada en un intervalo grande de $5 \times 5 \mu m^2$ sobre la misma película de la Fig.6.15, nos muestra que el depósito está formado por islas de $1 \mu m$ de diámetro horizontal acomodadas de forma homogénea sobre toda la superficie del sustrato. El espesor de 30 nm equivale a 40 ML de NiTPP depositados

De acuerdo a la anterior evidencia nosotros concluimos que el modo de crecimiento de las porfirinas sobre sustratos compuestos de cúmulos de C_{60} sigue el modelo de Volmer-Weber ya que se da a través de la formación de islas sin la formación previa de una monocapa sobre todo el sustrato. Para corroborar un poco más esta aseveración, se hizo una sublimación rápida (1 min) de NiTPP sobre la película $C_{60}/SiO_x/Si(100)$ ($h = 70$ nm). La Fig.6.16(a), muestra el depósito a tiempos cortos, como se observa claramente las porfirinas tienen mayor tendencia a unirse con ellas mismas que con el sustrato formando agregados cada vez más grandes hasta obtener las grandes islas que vemos en la Fig.6.16(b). A tiempos cortos por lo tanto, las grandes fuerzas intermoleculares que unen a las porfirinas es el factor dominante, la fuerza de interacción de las porfirinas con los grandes cúmulos de fullereno

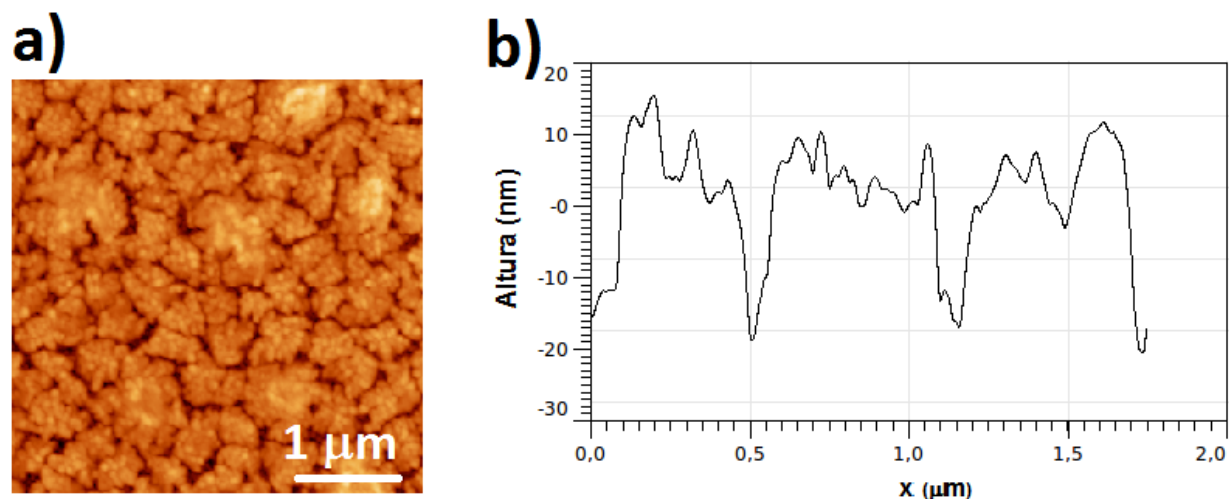


Figura 6.15: (a) Imágen AFM (2D de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de una película de NiTPP/ C_{60} / SiO_x / $\text{Si}(1\ 0\ 0)$ ($h = 70 \text{ nm}$). (b) Perfil de alturas para esta película

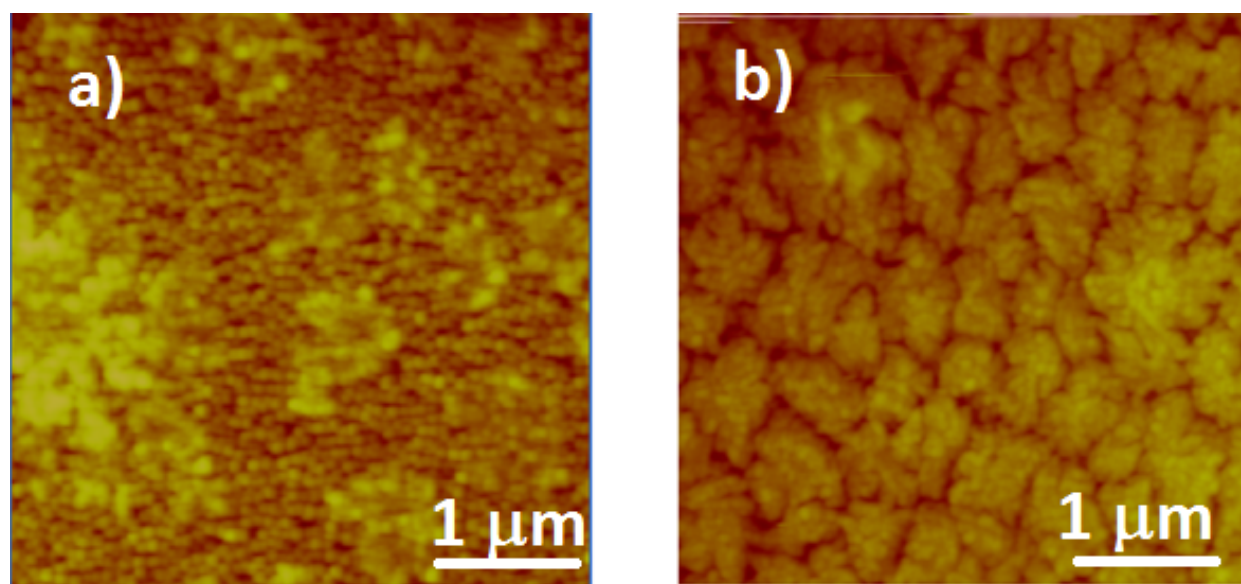


Figura 6.16: Imágenes AFM (2D de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$) mostrando el crecimiento con el tiempo de una película de NiTPP/ C_{60} / SiO_x / $\text{Si}(1\ 0\ 0)$. (a) Morfología de la película a 1 min y (b) Morfología de la película después de 10 min de depósito de NiTPP

son débiles lo cual trae como consecuencia que las porfirinas adsorbidas tengan una alta movilidad y por lo tanto se agrupen con facilidad.

Un análisis del crecimiento de NiTPP sobre películas de C_{60} depositadas a su vez sobre HOPG y vidrio nos da topografías completamente similares a las obtenidas para las películas de porfirina depositadas sobre $\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ (Fig.6.17). Sin embargo, no ocurre lo mismo para las porfirinas depositadas sobre C_{60}/Au . Aquí la topografía obtenida luego

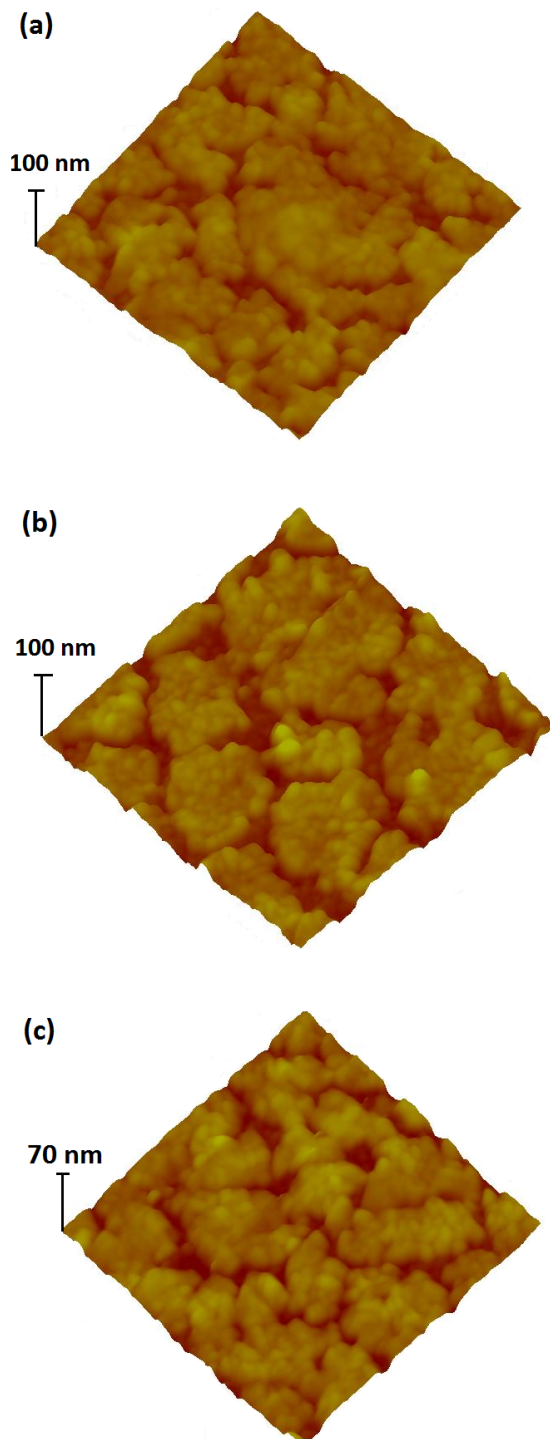


Figura 6.17: Imágenes AFM 3D de películas de NiTPP depositadas sobre películas previamente preparadas ($h = 70$ nm) de (a) $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$, (b) $C_{60}/HOPG$ y (c) $C_{60}/vidrio$. Todas estas películas se hicieron en una misma sublimación y tienen un $h = 30$ nm con respecto al depósito de NiTPP. En 2D la dimensión de la imagen fue de $1 \times 1\ \mu m^2$

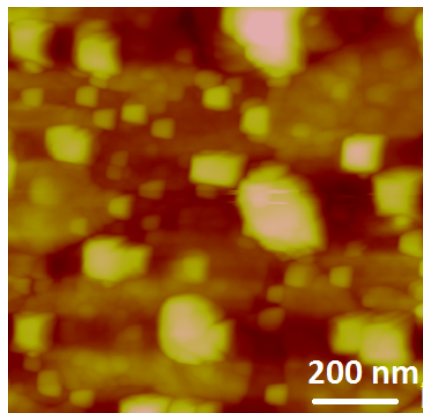


Figura 6.18: Imágenes AFM 2D ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de películas de NiTPP depositadas sobre películas previamente preparadas ($h = 70 \text{ nm}$) de C_{60}/Au

del depósito es completamente desordenada y aunque se ven islas de porfirinas formadas, éstas no son homogéneas sobre toda la superficie. La explicación a lo anterior se encuentra observando la Fig.6.8. En dicha figura se muestran los grandes canales de separación entre los cúmulos de fullereno, lo cual no ocurre para el resto de películas. Cuando las porfirinas son depositadas muchas de éstas nuclean y comienzan sus crecimientos sobre éstos grandes canales mientras otras lo hacen sobre la superficie regular encima de los cúmulos de fullereno. El resultado final es una película con un ordenamiento estructural pobre como se muestra en la Fig.6.18.

Solo para efectos de comparación con las muestras obtenidas por sublimación simple, nosotros usamos el método de inmersión. Con este fin, se sumergió una película de $\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ ($h = 70 \text{ nm}$) en una solución de acetonitrilo y NiTPP por 24 horas Fig.6.19(a). El resultado obtenido fue sorprendente y a la vez muy diferente del obtenido para las muestras por sublimación. El depósito en este caso en particular es muy homogéneo sobre toda la superficie del sustrato y parece formar estructuras hexagonales ordenadas, casi como una red. La rugosidad fue muy baja ($R_q = 1.2$) como se muestra en la Fig.6.19(b), lo cual demuestra un gran ordenamiento estructural.

Como trabajo adicional en esta tesis y buscando alguna posible aplicación de nuestros sistemas se hicieron dos diferente mediciones usando un potenciostato/galvanostato. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

6.4.5. Mediciones voltamperométricas

Debido a la irregularidad en la topografía de las películas de porfirina obtenidas por sublimación, usar la técnica de STS para medir sus comportamientos eléctricos no era una buena elección. Teniendo esto en mente, nuestras primeras mediciones fueron de voltamperometría cíclica, técnica con la cual obtuvimos el comportamiento eléctrico superficial y horizontal de nuestras películas de porfirina. La Fig.6.20 muestra la voltamperometría cíclica

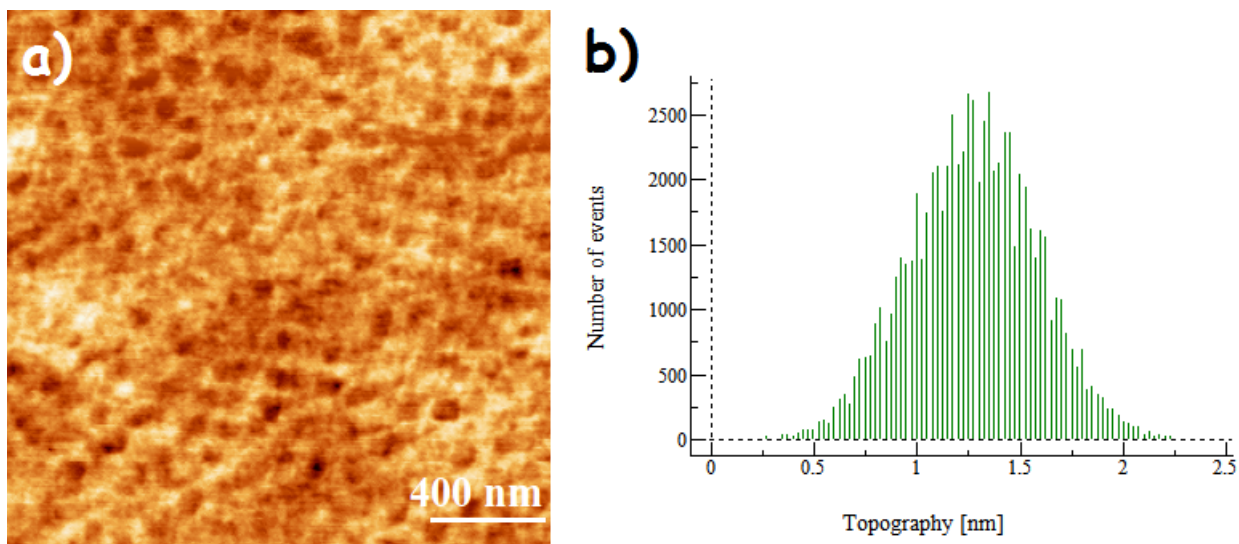


Figura 6.19: (a) Imagen AFM 2D ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) del depósito de NiTPP sobre $C_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ mediante inmersión por 24 horas en una solución de NiTPP y acetonitrilo. (b) Campana de Gauss mostrando la rugosidad media de la película.

para $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ (Fig.6.20(a)), $C_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ (Fig.6.20(b)) y NiTPP/ $C_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ (Fig.6.20(c)). Las dos primeras como era de esperarse muestran un comportamiento de semiconductor, ya que tanto el silicio como el C_{60} son semiconductores. Sin embargo, cuando se deposita la porfirina el comportamiento cambia y se asemeja más a un conductor que a un semiconductor, con esto queda demostrado que la presencia del NiTPP afecta el comportamiento eléctrico en dirección horizontal de las películas de fullereno.

Nuestro segundo y último experimento consistió en medir por cronamperometría el cambio en el comportamiento eléctrico de nuestra películas de porfirinas cuando eran iluminadas intermitentemente por una fuente de mercurio, la cual emite en el UV. Mediante la cronamperometría, una corriente es medida por un espacio de tiempo, que en nuestro

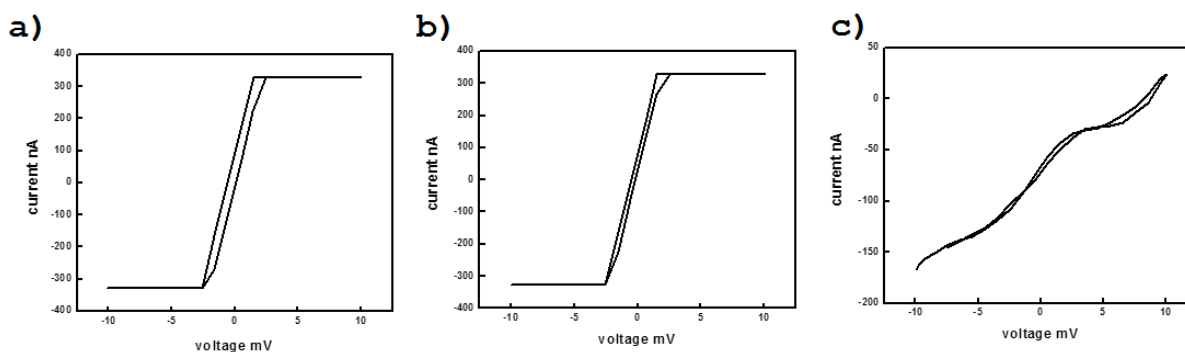


Figura 6.20: Voltamperometría cíclica para (a) $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$, (b) $C_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ ($h = 70\ \text{nm}$) y (c) NiTPP/ $C_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ ($h = 30\ \text{nm}$ de NiTPP depositado)

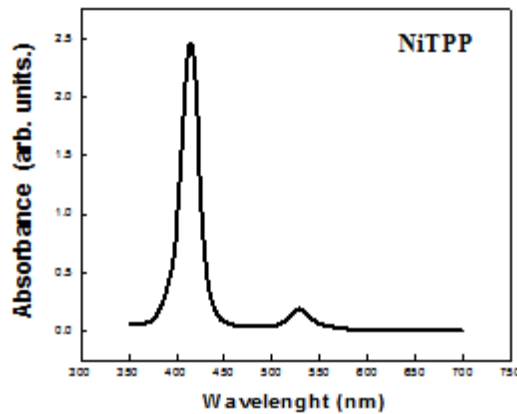


Figura 6.21: Espectro UV para NiTPP mostrando la banda de Soret y la banda Q características de las porfirinas.

caso fue de 10 min. Antes de hacer ésta mediciones, nosotros comprobamos que nuestra porfirina, NiTPP, no se hubiese degradado y aún conservara sus propiedades de absorción en el UV. Se procedió a tomar el espectro UV, para lo cual se hizo una disolución de baja concentración de NiTPP en cloroformo. La Fig.6.21 muestra dicho espectro, aquí se distinguen claramente dos picos de absorción, uno muy intenso a 415 nm correspondiente a la banda de Soret y otro menos intenso a 528 nm que corresponde a la banda Q. Estos son los dos picos que se esperan de cualquier porfirina y en especial el pico correspondiente a la banda de Soret es importante puesto que es el usado en aplicaciones de celdas solares.

Con la completa certeza de que nuestra porfirina aun conserva sus propiedades de absorción intactas, se muestran las gráfica de cronoamperometría para $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ (Fig.6.22(a)) y $\text{NiTPP}/\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ (Fig.6.22(b)). El énfasis en mostrar el comportamiento del Si es debido a que éste compuesto también da una respuesta a la radiación UV a tal punto que actualmente es el principal material de construcción de celdas solares. Una cuantificación de su señal nos dará un blanco sobre el cual se puede deducir la contribución de la porfirina. Como se observa en la Fig.6.22(a), el $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ muestra un pequeño aumento de la corriente de ≈ 0.16 mA durante el tiempo que la lampara se enciende. Por su parte la cronoamperometría para la película de $\text{NiTPP}/\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ (Fig.6.22(b)) también muestra un aumento de la corriente cuando se enciende la lampara, pero éste aumento es un orden de magnitud mayor que el obtenido para el silicio. En conclusión, si restáramos la señal de $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ de la señal de $\text{NiTPP}/\text{C}_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ obtendríamos un valor de corriente de ≈ 8 mA. Éste valor de corriente resultante es producido solamente por el sistema NiTPP- C_{60} y se da gracias a la fuerte absorción de la luz que presentan las porfirinas en el UV, que en este caso esta representado por la lampara mercurio. De acuerdo a nuestro arreglo experimental, los contactos se pusieron en la parte superior de la película, sin embargo hay que tener en cuenta que entre la porfirina y el silicio solo hay 100 nm, por lo cual nuestro caimán para medir la corriente tal vez toco

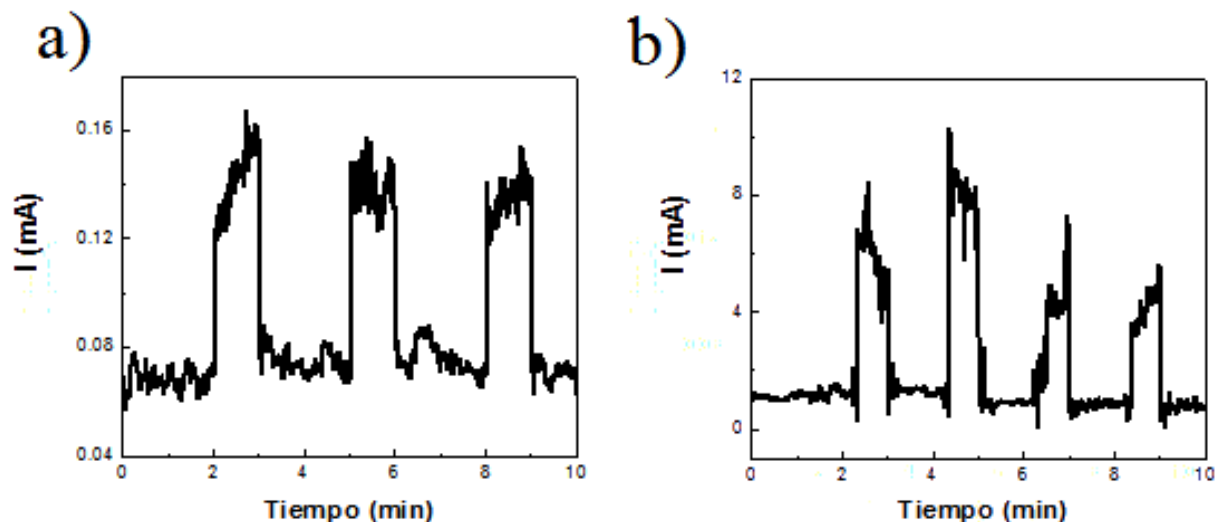


Figura 6.22: Cronoamperometría para (a) $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$, (b) $NiTPP/C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$. El tiempo de análisis fue de 10 min y la lámpara de mercurio se encendió al minuto 2, 4, 6 y 8 por espacio de un minuto en cada caso.

parte del silicio de esta forma sensando tanto la señal del silicio como la de la porfirina. El comportamiento del fullereno C_{60} no es claro en esta parte ya que existen varias posibilidades que explican como se pudo sensar el aumento de la corriente cuando la lámpara era encendida. Inicialmente se puede pensar que los electrones emitidos por la porfirina fueron transportados a través de la capa de 30 nm de porfirina, pasados al C_{60} y luego transportados 70 nm por capas de fullereno hasta llegar al silicio donde fue aumentada por la señal intrínseca de este y luego pasada a nuestro circuito. Otra posibilidad es que la corriente producida en la parte superior por el NiTPP se pasara al C_{60} y éste a su vez lo transmitiera por su superficie hasta los contactos de plata donde eran sensados. Otra posibilidad sería que las islas de porfirina que estuvieron en contacto con nuestro caimán son las causantes de dicha señal. Sin embargo este argumento no fue tenido en cuenta por nosotros ya que el espaciamiento entre las islas de porfirina es demasiado grande. Aunque alguna teorías se han dado acá para intentar explicar el proceso del paso de la corriente hasta los extremos de la película y más importante aún, el papel que desarrolla el C_{60} en dicho proceso, es claro que un estudio más detallado debe efectuarse.

La cantidad de corriente neta (restando la contribución del Si) producida por la película $NiTPP/C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ es relativamente pequeña, sin embargo es un indicativo de que nuestro arreglo es un buen prototipo para futuras aplicaciones en celdas fotovoltaicas. Es claro que antes de llegar a una aplicación real con el procedimiento de preparación de películas delgadas de porfirinas ilustrado en esta tesis, hay muchas cosas que deben mejorarse como por ejemplo, lograr un mayor control de la velocidad de depósito de las porfirinas sobre las películas de C_{60} y además usar como sustratos películas de C_{60} con muy bajos cubrimientos y con un alto ordenamiento estructural.

Por último se hicieron las pruebas de cronoamperometría para películas de NiTPP

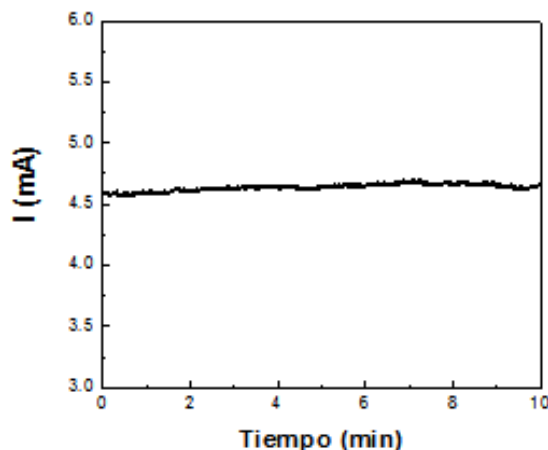


Figura 6.23: Cronoamperometría para NiTPP/C₆₀/Au

depositado sobre C₆₀/Au ($h = 70$ nm), lo cual se ilustra en la Fig.6.23. Como se observa de la figura, para este caso no se obtuvo señal adicional de respuesta cuando la lámpara de mercurio se encendía. Esto puede ser debido a que el Au al ser un buen conductor opaca la señal de la porfirina y la otra posible causa y a la vez mucho más probable es que las películas de porfirina obtenidas con este sustrato fueron de muy mala calidad con un muy bajo ordenamiento estructural y por lo tanto los procesos de absorción-emisión y transporte de carga no se dan de forma eficiente.

6.5. Conclusiones

Hemos investigado la estructura, composición química y propiedades electrónicas a condiciones ambientales de películas delgadas de C₆₀ obtenidas por sublimación sobre sustratos de óxido de silicio, oro, grafito pirolítico altamente ordenado grafito y vidrio. Las películas presentan una estructura que consiste en agregados nanométricos, cuyo tamaño aumenta con el espesor de la película independientemente de cual sea el sustrato. En las películas crecidas sobre Au se encuentran agregados más grandes y canales de separación entre dichos agregados más grandes que para los otros casos. Los datos de XPS indican que no hay una degradación significativa de nuestras películas de C₆₀, aunque importantes cantidades de oxígeno están presentes en ellas. Las mediciones por espectroscopia de efecto túnel muestran poca influencia de las condiciones ambientales en la estructura electrónica de nuestras muestras. Nuestros resultados son similares a los descritos para películas ultrafinas de fullereno crecidas y estudiadas con los mismos sustratos en condiciones de ultra alto vacío. Para 3 ML de C₆₀ depositado sobre SiO_x/Si(1 0 0), los datos de espectroscopia de fotoelectrones indican la formación de un enlace SiO_xCy en la interface entre silicio y fullereno, lo cual concuerda con los datos obtenidos por espectroscopia de efecto túnel que muestran transferencia de carga del silicio al fullereno. Los valores de los gap obtenidos para estas películas son similares a los obtenidos en reportes hechos por otros autores para

bajos cubrimientos. Por otro lado, los resultados obtenidos para películas gruesas de C₆₀ sobre SiO_x/Si(1 0 0) y HOPG tienen valores de gap similares a los encontrados para el C₆₀ en bulto lo cual se debe a que el crecimiento en los tres casos es similar y sigue el modelo de crecimiento de Stranski-Krastanov. En contraste, las propiedades electrónicas de las películas de C₆₀ depositadas sobre Au, muestran un valor de gap más grande que los obtenidos con las otras superficies, lo cual en nuestro caso podría atribuirse a la difusión de oxígeno en los sitios intersticiales del C₆₀ aumentando así el gap. La buena adherencia y resistencia al desgaste de las películas más gruesas (40 nm < *h* < 100 nm), así como el gap HOMO-LUMO constante encontrado en estas películas podría convertirse en relevante para aplicaciones que requieren manipulación, almacenamiento y funcionamiento en condiciones ambientales.

Por otro lado, se concluyó que el depósito en fase de vapor es una técnica alternativa que puede ser usada para crear complejos de porfirina y fullereno de una forma sencilla y sin el uso de solventes. De acuerdo a los resultados de AFM, las porfirinas siguen un modelo de crecimiento similar al propuesto por Volver-Weber indicando que con este método son las fuerzas intermoleculares las que dominan. Las películas depositadas sobre C₆₀/SiO_x/Si(1 0 0), C₆₀/HOPG y C₆₀/vidrio muestran topografías similares con la formación de islas de forma homogénea sobre toda la superficie con $\approx 1 \mu\text{m}$ de longitud horizontal y alturas de 30 nm equivalentes a 40 ML de NiTPP depositadas y una velocidad de depósito de 4 ML/min. Cabe destacar aquí que nuestro resultado es diferente al obtenido en la literatura (0.1 ML/min) básicamente porque nuestros sustratos tienen una naturaleza muy diferente al HOPG que usaron Scarselli y colaboradores en su trabajo[49]. Además las condiciones experimentales empezando por el equipo, el valor del vacío alcanzado y las cantidades de porfirina pesadas también fueron diferentes. En nuestro trabajo las velocidades de depósito correlacionan muy bien con los datos observados por AFM tanto en las películas de fullereno como en las de porfirina. Por su parte, las películas de NiTPP depositadas sobre C₆₀/Au muestran un bajo orden estructural lo cual se debe a los grandes canales existentes entre los cúmulos de C₆₀ depositados sobre Au. Los análisis por voltamperometría indican que la porfirina cambia drásticamente la naturaleza eléctrica de las películas de C₆₀/SiO_x/Si(1 0 0) pasando de semiconductor a comportamiento casi metálicos. Los análisis de cronoamperometría muestran que las películas de NiTPP crecidas por sublimación sobre C₆₀/SiO_x/Si(1 0 0) pueden ser usados en dispositivos fotovoltaicos ya que producen una señal de corriente de entre 8-12 mV cuando se exponen a la luz UV, sin embargo las películas de NiTPP crecidas sobre C₆₀/Au no serían de utilidad en este tipo de dispositivos.

Bibliografía

- [1] Y.Z. Li, M. Chander, J.C. Patrin, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante and R.E. Smalley, *Science*, **1991**, 253, 429.
- [2] T. Hashizume, X.D. Wang, Y. Nishina, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Kuk and T. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1992**, 31, L880.
- [3] H. Xu, D.M. Chen and W.N. Creager, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 70, 1850.
- [4] X.-D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina and T. Sakurai, *Phys. Rev. B*, **1993**, 47(23), 15923.
- [5] S. Suto, K. Sakamoto, T. Wakita, C.-W. Hu and A. Kasuya, *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, 7439.
- [6] P. Moriarty, M.D. Upward, A.W. Dunn, Y.R. Ma, P.H. Beton and D. Teehan, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 362.
- [7] K. Sakamoto, D. Kondo, Y. Ushimi, A. Kimura, A. Kakizaki and S. Suto, *Surf. Sci.*, **1999**, 438, 248.
- [8] J.I. Pascual, J. Gómez-Herrero, C. Rogero, A.M. Baró, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejón and J.M. Soler, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 321, 78.
- [9] D. Kondo, K. Sakamoto, H. Takeda, F. Matsui, K. Amemiya, T. Ohta, W. Uchida and A. Kasuya, *Surf. Sci.*, **2002**, 514, 337.
- [10] E.I. Altman and R.J. Colton, *Surf. Sci.*, **1992**, 279, 49.
- [11] Y. Zhang, X. Cao and M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 510.
- [12] Y. Kuk, D.K. Kim, Y.D. Suh, K.H. Park, H.P. Noh, S.J. Oh and S.K. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 70, 1948-1951.
- [13] E. Altman and R. Colton, *Phys. Rev. B*, **1993**, 48, 18244.
- [14] A.J. Maxwell, P.A. Brühwiler, D. Arvanitis, J. Hasselström, M.K.-J. Johansson and N. Mårtensson, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 7312.
- [15] C. Cepek, I. Vobornik, A. Goldoni, E. Magnano, G. Selvaggi, J. Kröger, G. Panaccione, G. Rossi and M. Sancrotti, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, 3100.
- [16] X. Lu, M. Grobis, K.H. Khoo, S.G. Louie and M.F. Crommie, *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, 115418.
- [17] F. Schiller, M. Ruiz-Oses, J.E. Ortega, P. Segovia, J. Martínez-Blanco, B.P. Doyle, V. Pérez-Dieste, J. Lobo, N. Neel, R. Berndt and J. Kroger, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 144719.

- [18] A.M. Rao, P. Zhou, K.A. Wang, G.T. Hager, J.M Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X Bi, P.C. Ecklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan and I.J Amster , *Science*, **1993**, 259, 955.
- [19] C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J.M. Halls, D. Laird, S. Jia and S.P. Williams, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3839.
- [20] T. Sakurai, x.-d. Wang, K. Xue, Y. Hasegawa, T.Hashizume and H. Shinohara, *Prog. Surf. Sci.*, **1996**, 51, 263-408.
- [21] A.M. Shikin, S.I. Fedoseenko, I.M. Aliev, V.K. Adamchuk, S. Danzenbacher and S.L. Molodtsov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2005** 148(3), 142-150.
- [22] A.W. Dunn, E.D. Svensson and C. Dekker, *Surf. Sci.*, **2002**, 498, 237-243.
- [23] L. Wang and H.P. Cheng, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 165417.
- [24] H. Yu, J. Yan, Y. Li, W.S. Yang, Z. Gu and Y. Wu, *Surf. Sci.*, **1993**, 286, 116.
- [25] S. Suto, A. Kasuya, C.W. Hu, A. Wawro, K. Sakamoto, T. Goto and Y. Nishina, *Thin Solid Films*, **1996**, 602, 281-282.
- [26] S. Szuba, R. Czajka, A. Kasuya, A. Wawro and H. Rafii-Tabar, *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, 144-145, 648.
- [27] D.J. Kenny and R.E. Palmer, *Surf. Sci.*, **2000**, 447, 126.
- [28] X. Yao, T.G. Ruskell, R.K. Workman, D. Sarid and D. Chen, *Surf. Sci.*, **1996**, 366, L743.
- [29] X. Yao, R.K. Workman, C.A. Peterson, D. Chen and D. Sarid, *Appl. Phys. A*, **1998**, 66, S107-S111.
- [30] H. Wang, C. Zeng, Q. Li, B. Wang, J.Yang, J.G. Hou and Q. Zhu, *Surf.Sci.*, **1999**, 442, L1024.
- [31] C. Rogero, J.I. Pascual, J. Gomez-Herrero and A.M. Baro, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 832.
- [32] I.F. Torrente, K.J. Franke and J.I. Pascual, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20, 184001.
- [33] G. Schull, N. Néel, M. Becker, J. Kröger and R. Berndt, *New J. Phys.*, *2008*, 10, 065012.
- [34] M. Nakaya, Y. Kuwahara, M. Aono and T. Nakayama, *Small*, **2008**, 4, 538.
- [35] Y. Murakami and H. Suematsu, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68, 1463.
- [36] A. Kumar, D.K Avasthi and J.C. Pivin, *Appl. Phys. Express*, **2008**, 1, 125002.

- [37] O.E. Kvyatkovskii and I.B. Zakharov, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **2008**, 16, 574.
- [38] T.L. Makarova, K.-H. Han, P. Esquinazi, R.R. Silva, Y. Kopelevich, I.B. Zakharova and B. Sundqvist, *Carbon*, **2003**, 41, 1575.
- [39] B. Pevzner, A.F. Hebard and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **1997**, 55, 16439.
- [40] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Nanotechnology in carbon materials*, Ed. G.L. Timp, Nanotechnology, Springer-Verlag, New York, 1998.
- [41] M. Foley, C. Ton-That, Electrical Properties of Pure and Oxygen-Intercalated Fullerene Films, *31st Annual Condensed Matter and Materials Meeting*, Australian Institute of Physics, Wagga Wagga, 2007.
- [42] H.B. Yang, Q.L. Song, C. Gong and C.M. Li, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**, 94, 846-849.
- [43] P.D.W. Boyd, M.C. Hodgson, C.E.F. Rickard, A.G. Oliver, L. Chaker, P.J. Brothers, R.D. Bolskar, F.S. Tham and C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10487.
- [44] M.M. Olmstead, D.A. Costa, K. Maitra, B.C. Noll, S.L. Phillips, P.M. Van Calcar and A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7090.
- [45] F. D'Souza, G.R. Deviprasad, M.S. Rahman and J. Choi, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2157-2160
- [46] D.V. Konarev, I.S. Neretin, Y.L. Slovokhotov, E.I. Yudanov, N.V. Drichko, Y.M. Shul'ga, B.P. Tarasov, L. Gumanov, A.S. Batsanov, J.A.K. Howard and R.N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2605-2616.
- [47] D.V. Konarev, A.L. Litvinov, I.S. Neretin, N.V. Drichko, Y.L. Slovokhotov, R.N. Lyubovskaya, J.A.K. Howard and D.S. Yufit, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4, 643-646.
- [48] A.L. Litvinov, D.V. Konarev, A.Y. Kovalevsky, I.S. Neretin, P. Coppens and R.N. Lyubovskaya, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 1807-1819.
- [49] M. Scarselli, P. Castrucci, D. Monti and M. De Crescenzi, *Surf. Sci.*, **2007**, 601, 5526-5532.
- [50] A. Savitzky and M.J.E. Golay, *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 1627.
- [51] E. Alvarez-Zauco, *Obtención, modificación y caracterización de películas delgadas de fullereno C₆₀*, Universidad Nacional Autónoma de México. México, 2007.
- [52] T.L. Makarova, B.B. Liu and B. Sundqvist, *AIP Conference Proceedings*, **2001**, 57, 591.
- [53] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, H. Glénat, E. Bêche, E. Laborde and F. Audubert, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2010**, 30, 2661-2670.

- [54] M. De Seta, N. Tomozeiu, D. Sanvitto, F. Evangelisti, *Surf. Sci.*, **2000**, 460. 203-213.
- [55] C. Enkvist, S. Lunell, B. Sjogren, P.A. Bruhwiler and S. Svensson, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 103, 6333.
- [56] H. Yu, L.J. Webb, J.R. Heath and N.S. Lewis, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 252111.
- [57] K. Xue, H.P. Ho and J.B. Xu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2007**, 40, 2886.
- [58] E. Nogales, B. Méndez, J. Piqueras and R. Plugaru, *Semicond. Sci. Technol.*, **2001**, 16, 789-792.
- [59] Z. Klusek, *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, 151, 251-261.
- [60] H. Ikegami, K. Ohmori, H. Ikeda, H. Iwano, S. Zaima and Y. Yasuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, 1593.

Anexo A

Tablas de resultados obtenidos para
la adición de metilamina y metiltiol
al C₆₀

Energías de formación, gap y parámetros termoquímicos calculados para la adición de dos hasta diez unidades de metilamina y metiltiol al C_{60}

La Tabla2 y Tabla3 muestran las energías y datos termodinámicos calculados para cada una de los posibles isómeros obtenidos para la adición de 2 hasta 10 unidades de metilamina y metiltiol al C_{60} , respectivamente. La numeración usada en cada tabla para especificar el sitio de la adición proviene del diagrama de Schlegel (Fig.4.6). En cada adición, la reacción más estable termodinámicamente se escoge como reactivo de partida para la posterior aminación o tiolación, así su posición en el diagrama de Schlegel queda ya fijada mientras que las otras posiciones quedan libres, es por eso que las numeraciones en las tablas se repiten. Además de los números provenientes del diagrama de Schlegel, para cada aducto se especifica la letra N, S y H para indicar que a dicho carbono se adicionan el $-NHCH_3$, $-SCH_3$ y $-H$ respectivamente.

Debido a la dificultad en la convergencia de los cálculos de frecuencias, estas solo se obtuvieron para las principales reacciones dentro de cada aminación o tiolación. Para la adición de 9 y 10 unidades tanto de metilamina como de metiltiol fue imposible alcanzar la convergencia para los cálculos de frecuencias de los diferentes aductos.

Tabla 2: Gap HOMO-LUMO, energías de formación y disociación a 0 K y entalpías y energías libres de Gibbs de reacción obtenidas a 298 K para la poliadición de metilamina a C_{60}

Sitio de adición	Gap (eV)	Energías calculadas kcal mol ⁻¹			
		ΔE_{for}	E_{dis}	ΔH_r^{298K}	ΔG_r^{298K}
2 Metilaminas					
39N-38H	2.54	-5.79	-3.24	-3.99	9.43
38N-39H	2.53	-4.92	-2.51	-3.12	9.80
60N-52H	2.54	-4.51	-2.09	-2.76	10.39
55N-56H	2.54	-4.33	-2.02	-2.69	10.47
56N-55H	2.52	-4.14	-1.64	-2.28	10.76
37N-36H	2.54	-4.08	-1.59	-2.29	10.95
52N-60H	2.54	-1.12	1.38	0.60	14.16
50N-32H	2.58	-0.88	1.25	0.62	13.63
58N-46H	2.58	-0.88	1.24	0.62	13.63
25N-24H	2.51	-0.63	1.40	0.82	13.71
8N-7H	2.51	-0.63			
18N-4H	2.58	-0.56			
13N-14H	2.53	-0.47			
30N-31H	2.53	-0.44			
1N-2H	2.48	0.19			
27N-26H	2.48	0.20			
29N-28H	2.48	0.20			
44N-45H	2.50	0.51			
6N-5H	2.51	0.65			
37H-36N	2.53	3.44			
3 Metilaminas					
19N-20H	2.63	-6.52	-3.69	-4.54	9.13
60N-52H	2.63	-6.52	-3.69	-4.54	9.13
55N-56H	2.59	-3.71	-0.85	-1.67	11.84
40H-21N	2.58	-1.76	0.87	0.12	13.51
52N-60H	2.61	-1.61	1.14	0.30	14.00
58N-46H	2.68	-1.20			
7N-8H	2.67	-1.06			
51N-50H	2.70	-0.83			
13N-14H	2.71	-0.10			
12N-2H	2.49	-0.13			
24N-25H	2.46	0.28			
4 Metilaminas					
6N-5H	2.68	-6.80	-4.08	-4.86	8.61

continua en la próxima hoja

Sitio de adición	Gap (eV)	Energías calculadas kcal mol ⁻¹			
		ΔE_{for}	E_{dis}	ΔH_r^{298K}	ΔG_r^{298K}
52N-60H	2.68	-5.59	-3.17	-3.82	11.26
55N-56H	2.80	-3.91	-1.29	-2.02	11.26
60N-52H	2.66	-1.71	0.71	-0.01	13.40
4N-18H	2.80	-1.37	1.04	0.37	13.50
51N-50H	2.73	-1.14			
58N-46H	2.68	-0.39			
2N-12H	2.67	-0.08			
24N-25H	2.62	0.21			
40H-21N	2.49	10.42			

5 Metilaminas

1N-9H	2.93	-7.43	-4.78	-5.55	7.90
60N-52H	2.93	-6.24	-3.66	-4.38	8.92
55N-56H	2.90	-4.78	-2.12	-2.88	10.49
52N-60H	2.94	-2.55	0.15	-0.69	13.04
8N-7H	2.83	-2.15	0.24	-0.44	12.73
51N-50H	2.80	-0.73			
31N-30H	2.54	1.50			
14N-13H	2.89	1.40			
2N-12H	2.83	1.70			
44N-45H	2.67	2.07			
41H-42N	2.90	10.80			
17H-42N	2.72	11.50			

6 Metilaminas

10N-11H	2.98	-6.10	-3.40	-4.22	9.41
60N-52H	2.97	-4.43	-1.99	-2.71	10.59
2H-12N	2.90	-1.12	1.21	0.54	13.73
55N-56H	2.90	2.19	4.76	3.96	17.46
32N-33H	2.85	1.97			
51N-50H	2.90	3.57			
25N-24H	2.83	5.03			
22H-23N	2.93	12.35			

7 Metilaminas

29N-28H	3.00	-5.93	-3.18	-4.00	9.60
60N-52H	3.00	-4.54	-2.28	-2.92	10.19
26H-27N	2.97	-0.72	1.70	1.01	14.25
47N-48H	2.94	4.39			
49N-59H	2.91	4.43			

8 Metilaminas

continua en la próxima hoja

Sitio de adición	Gap (eV)	Energías calculadas kcal mol ⁻¹			
		ΔE_{for}	E_{dis}	ΔH_r^{298K}	ΔG_r^{298K}
47N-48H	3.12	-6.40	-3.73	-4.54	9.04
60N-52H	3.11	-5.03	-2.57	-3.29	10.03
31N-30H	3.04	-0.56			
46N-58H	2.86	6.15			
49N-59H	2.90	6.91			
9 Metilaminas					
49N-59H	3.13	-4.25			
60N-52H	3.12	-2.51			
58N-46H	3.32	-0.29			
33N-32H	3.04	5.64			
32N-33H	3.01	5.72			
50N-51H	3.20	7.15			
10 Metilaminas					
60N-52H	4.11	-18.70			
52N-60H	4.06	-10.78			
51N-50H	3.52	1.76			
24N-25H	3.04	14.33			

Tabla 3: Gap HOMO-LUMO, energías de formación y disociación a 0 K y entalpías y energías libres de Gibbs de reacción obtenidas a 298 K para la poliadición de metiltiol a C₆₀

Sitio de adición	Gap (eV)	Energías calculadas kcal mol ⁻¹			
		ΔE_{for}	E_{dis}	ΔH_r^{298K}	ΔG_r^{298K}
2 Metiltiol					
38S-39H	2.51	-5.75	-2.45	-2.72	9.74
56S-55H	2.51	-5.75	-2.45	-2.72	9.74
60S-52H	2.52	-4.82	-1.59	-1.93	10.98
55S-56H	2.52	-4.82	-1.59	-1.93	10.98
39S-38H	2.52	-4.82	-1.59	-1.93	10.98
37S-36H	2.52	-4.82	-1.59	-1.93	10.98
18S-4H	2.56	-2.59	0.46	0.19	12.78
50S-32H	2.56	-2.59	0.46	0.19	12.78
58S-46H	2.56	-2.59	0.46	0.19	12.78
25S-24H	2.50	-2.16	0.79	0.52	13.08
8S-7H	2.50	-2.16	0.79	0.52	13.08
30S-31H	2.51	-2.13	0.87	0.59	13.18
13S-14H	2.51	-2.13	0.87	0.59	13.18
1S-2H	2.45	-1.38	1.59	1.32	13.91
27S-26H	2.45	-1.38	1.59	1.32	13.91
29S-28H	2.46	-1.38	1.59	1.31	13.94
44S-45H	2.48	-0.95	1.97	1.70	14.34
6S-5H	2.48	-0.95	1.97	1.70	14.34
11S-10H	2.43	-0.78	2.07	1.80	14.48
52S-60H	2.52	0.70	4.01	3.46	17.30
3 Metiltiol					
20S-19H	2.61	-5.70	-2.37	-2.74	10.18
60S-52H	2.61	-5.70	-2.37	-2.74	10.18
21S-40H	2.54	-3.57	-0.14	-0.50	12.43
40S-21H	2.54	-2.40	0.99	0.57	13.72
56S-55H	2.54	-3.57			
55S-56H	2.54	-2.40			
28S-29H	2.41	-0.42			
19S-20H	2.61	-0.12			
52S-60H	2.61	-0.12			
22S-23H	2.42	2.00			
36S-37H	2.38	12.90			
4 Metiltiol					
5S-6H	2.64	-6.00	-2.64	-3.05	10.13

continua en la próxima hoja

Sitio de adición	Gap (eV)	Energías calculadas kcal mol ⁻¹			
		ΔE_{for}	E_{dis}	ΔH_r^{298K}	ΔG_r^{298K}
60S-52H	2.64	-5.63	-2.39	-2.75	10.23
56S-55H	2.79	-4.32	-0.69	-1.12	11.94
4S-18H	2.77	-3.63			
55S-56H	2.79	-2.94			
28S-29H	2.53	0.25			
18S-4H	2.77	1.58			
4S-5H	2.48	1.68			
40SH-21H	2.44	9.89			
5 Metiltiol					
9S-1H	2.88	-6.95	-3.69	-4.00	8.66
60S-52H	2.87	-6.58	-3.37	-3.67	9.02
56S-55H	2.80	-5.28	-1.88	-2.19	10.36
8S-7H	2.80	-4.71			
7S-8H	2.85	-1.20			
12S-2H	2.76	1.17			
49S-59H	2.50	2.34			
16S-17H	2.67	11.33			
6 Metiltiol					
11S-10H	2.93	-5.48	-2.24	-2.58	10.36
60S-52H	2.93	-5.17	-1.94	-2.30	10.61
56S-55H	2.83	-4.26	-0.80	-1.18	11.71
12S-2H	2.83	-3.65	-0.21	-0.58	12.24
2S-12H	2.87	0.24			
7 Metiltiol					
28S-29H	2.92	-5.46	-2.17	-2.58	10.53
60S-52H	2.92	-5.10	-1.90	-2.24	10.56
27S-26H	2.90	-3.15	0.15	-0.21	12.56
26S-27H	2.92	0.42			
48S-47H	2.88	2.44			
59S-49H	2.85	2.55			
8 Metiltiol					
48S-47H	3.06	-5.94	-2.80	-3.06	9.37
60S-52H	3.04	-5.55	-2.46	-2.69	9.59
31S-30H	2.94	-3.10	0.22	-0.09	12.57
30S-31H	2.96	1.26			
59S-49H	2.81	4.69			
9 Metiltiol					

continua en la próxima hoja

Sitio de adición	Gap (eV)	Energías calculadas kcal mol ⁻¹			
		ΔE_{for}	E_{dis}	ΔH_r^{298K}	ΔG_r^{298K}
59S-49H	3.03	-3.79			
60S-52H	3.04	-3.68			
58S-46H	3.23	-3.43			
46S-58H	3.21	0.51			
33S-32H	2.95	4.20			
50S-51H	2.96	9.89			
10 Metiltiol					
60S-52H	3.83	-9.49			
52S-60H	3.78	-9.42			
55S-56H	3.41	-1.05			
24N-25H	2.95	13.63			

Energía libre de Helmholtz obtenida del formalismo del ensamble canónico para un rango de temperaturas de 0 a 1000 K y para la adición de una hasta diez unidades de metilamina y metiltiol al C₆₀

La Tabla4 y Tabla5 muestran el valor de ΔF (cambio de energía libre de Helmholtz) para cada una de los aductos obtenidos al adicionar de 1 hasta 10 unidades de metilamina y metiltiol al C₆₀. Estos valores se calculan para un barrido de temperaturas que van de 0 a 1000 K.

El calculo de los valores de ΔF presupone el conocimiento de F para cada adición. Este valor viene dado por la Ec.4.6. En dicha ecuación la variable es la temperatura la cual nosotros variamos desde 0 hasta 1000 K. Resolver esta ecuación manualmente para 1000 valores diferentes de temperatura en principio se podría hacer, sin embargo es mucho mas cómodo resolverla numéricamente mediante la construcción de algún programa como fue el caso en esta tesis. El programa fue hecho en fortran por el Dr. Jesús Flores Mijangos del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

Tabla 4: Energía libre de Helmholtz obtenida del formalismo del ensamble canónico para un rango de temperaturas de 0 a 1000 K y para la adición de una hasta diez unidades de metilamina al C₆₀

T (K)	ΔF (meV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	-70.32	-251.22	-282.77	-295.15	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
10	-73.85	-247.69	-283.36	-294.56	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
13.98	-75.25	-246.28	-283.60	-294.32	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
17.95	-76.65	-244.88	-283.84	-294.08	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
21.93	-78.06	-243.48	-284.07	-293.85	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
25.90	-79.46	-242.07	-284.31	-293.61	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
29.88	-80.86	-240.67	-284.55	-293.37	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
33.85	-82.27	-239.27	-284.79	-293.13	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
37.83	-83.67	-237.86	-285.02	-292.90	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
41.81	-85.07	-236.46	-285.26	-292.66	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
45.78	-86.48	-235.06	-285.50	-292.42	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
49.76	-87.88	-233.65	-285.74	-292.18	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
53.73	-89.28	-232.25	-285.98	-291.94	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
57.71	-90.69	-230.85	-286.21	-291.71	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
61.69	-92.09	-229.44	-286.45	-291.47	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
65.66	-93.49	-228.04	-286.69	-291.23	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
69.64	-94.90	-226.64	-286.93	-290.99	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
73.61	-96.30	-225.23	-287.16	-290.76	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
77.59	-97.70	-223.83	-287.40	-290.52	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.42	-810.82
81.57	-99.11	-222.43	-287.64	-290.28	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.41	-810.82
85.54	-100.51	-221.02	-287.87	-290.05	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.41	-810.82
89.52	-101.91	-219.62	-288.11	-289.82	-322.53	-264.61	-257.48	-277.48	-184.41	-810.82
93.49	-103.32	-218.21	-288.35	-289.58	-322.53	-264.60	-257.48	-277.48	-184.41	-810.82
97.47	-104.72	-216.81	-288.59	-289.35	-322.53	-264.60	-257.48	-277.49	-184.41	-810.82
101.45	-106.12	-215.41	-288.82	-289.12	-322.53	-264.59	-257.48	-277.49	-184.41	-810.81
105.42	-107.53	-214.00	-289.06	-288.88	-322.53	-264.59	-257.48	-277.49	-184.41	-810.81
109.39	-108.93	-212.87	-289.03	-288.65	-322.53	-264.58	-257.48	-277.49	-184.40	-810.81
113.37	-110.33	-211.47	-289.27	-288.43	-322.53	-264.57	-257.48	-277.49	-184.40	-810.81
117.35	-111.74	-210.07	-289.50	-288.20	-322.53	-264.56	-257.48	-277.50	-184.40	-810.81
121.32	-113.14	-208.66	-289.74	-287.97	-322.53	-264.55	-257.49	-277.50	-184.39	-810.81
125.30	-114.54	-207.26	-289.98	-287.75	-322.53	-264.54	-257.49	-277.50	-184.38	-810.80
129.28	-115.95	-206.13	-289.94	-287.53	-322.53	-264.52	-257.49	-277.51	-184.38	-810.80
133.25	-117.35	-204.73	-290.18	-287.31	-322.53	-264.51	-257.49	-277.52	-184.37	-810.80
137.23	-118.75	-203.32	-290.42	-287.09	-322.54	-264.49	-257.49	-277.52	-184.36	-810.80
141.20	-120.16	-202.19	-290.38	-286.88	-322.54	-264.48	-257.49	-277.53	-184.35	-810.79
145.18	-121.56	-200.79	-290.62	-286.67	-322.54	-264.45	-257.49	-277.54	-184.34	-810.79
149.15	-122.96	-199.38	-290.86	-286.46	-322.54	-264.43	-257.50	-277.54	-184.33	-810.78
153.13	-124.37	-198.25	-290.83	-286.25	-322.54	-264.41	-257.50	-277.55	-184.31	-810.77
157.11	-125.77	-196.85	-291.06	-286.05	-322.54	-264.38	-257.50	-277.56	-184.30	-810.76
161.08	-127.17	-195.72	-291.03	-285.84	-322.54	-264.36	-257.50	-277.57	-184.29	-810.76
165.06	-128.58	-194.31	-291.27	-285.64	-322.55	-264.33	-257.50	-277.58	-184.27	-810.74
169.03	-129.98	-193.18	-291.23	-285.45	-322.55	-264.30	-257.51	-277.59	-184.25	-810.73
173.01	-131.38	-192.05	-291.20	-285.25	-322.55	-264.27	-257.51	-277.61	-184.23	-810.72
176.99	-132.79	-190.65	-291.44	-285.06	-322.55	-264.24	-257.52	-277.62	-184.22	-810.71
180.96	-134.19	-189.52	-291.40	-284.87	-322.56	-264.20	-257.52	-277.63	-184.20	-810.69
184.94	-135.59	-188.39	-291.37	-284.69	-322.56	-264.17	-257.53	-277.64	-184.17	-810.68
188.92	-137.00	-186.98	-291.61	-284.51	-322.56	-264.13	-257.53	-277.66	-184.15	-810.66
192.89	-138.40	-185.85	-291.57	-284.33	-322.56	-264.09	-257.53	-277.67	-184.13	-810.64
196.86	-139.80	-184.72	-291.54	-284.15	-322.57	-264.05	-257.54	-277.69	-184.11	-810.62
200.84	-141.21	-183.59	-291.51	-283.98	-322.57	-264.01	-257.54	-277.70	-184.08	-810.60
204.82	-142.61	-182.46	-291.47	-283.80	-322.57	-263.97	-257.55	-277.72	-184.06	-810.57
208.79	-144.01	-181.33	-291.44	-283.64	-322.57	-263.92	-257.55	-277.74	-184.03	-810.55
212.77	-145.42	-180.20	-291.41	-283.47	-322.58	-263.88	-257.56	-277.75	-184.01	-810.52
216.75	-146.82	-179.06	-291.37	-283.31	-322.58	-263.83	-257.56	-277.77	-183.98	-810.49
220.72	-148.22	-177.93	-291.34	-283.15	-322.59	-263.78	-257.57	-277.79	-183.95	-810.46
224.69	-149.63	-176.80	-291.31	-282.99	-322.59	-263.74	-257.57	-277.80	-183.92	-810.43
228.67	-151.03	-175.67	-291.28	-282.84	-322.59	-263.69	-257.58	-277.82	-183.89	-810.39
232.65	-152.43	-174.54	-291.25	-282.68	-322.60	-263.63	-257.59	-277.84	-183.86	-810.36
236.63	-153.84	-173.41	-291.22	-282.53	-322.60	-263.58	-257.59	-277.86	-183.83	-810.32

continua en la próxima hoja

T (K)	ΔF (meV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
240.60	-155.24	-172.28	-291.18	-282.39	-322.61	-263.53	-257.60	-277.88	-183.80	-810.28
244.58	-156.64	-171.15	-291.15	-282.24	-322.61	-263.48	-257.60	-277.90	-183.77	-810.23
248.55	-158.05	-170.01	-291.12	-282.10	-322.62	-263.42	-257.61	-277.92	-183.74	-810.19
252.53	-159.45	-169.15	-290.82	-281.96	-322.62	-263.36	-257.62	-277.94	-183.71	-810.14
256.50	-160.85	-168.02	-290.79	-281.82	-322.63	-263.31	-257.63	-277.96	-183.68	-810.09
260.48	-162.26	-166.89	-290.76	-281.69	-322.63	-263.25	-257.63	-277.98	-183.65	-810.05
264.46	-163.66	-165.76	-290.73	-281.56	-322.64	-263.19	-257.64	-278.00	-183.61	-809.99
268.43	-165.06	-164.90	-290.43	-281.43	-322.64	-263.13	-257.65	-278.02	-183.58	-809.94
272.41	-166.47	-163.77	-290.40	-281.30	-322.65	-263.06	-257.65	-278.04	-183.55	-809.88
276.38	-167.87	-162.64	-290.38	-281.18	-322.65	-263.00	-257.66	-278.06	-183.52	-809.82
280.36	-169.27	-161.78	-290.08	-281.06	-322.66	-262.94	-257.67	-278.08	-183.48	-809.76
284.33	-170.68	-160.65	-290.05	-280.94	-322.67	-262.88	-257.68	-278.10	-183.45	-809.70
288.31	-172.08	-159.79	-289.75	-280.82	-322.67	-262.81	-257.68	-278.12	-183.42	-809.63
292.29	-173.49	-158.66	-289.73	-280.70	-322.68	-262.75	-257.69	-278.14	-183.39	-809.57
296.26	-174.89	-157.80	-289.43	-280.59	-322.69	-262.68	-257.70	-278.17	-183.35	-809.50
300.24	-176.29	-156.67	-289.40	-280.48	-322.69	-262.61	-257.70	-278.19	-183.32	-809.43
304.28	-177.70	-155.81	-289.11	-280.37	-322.70	-262.54	-257.71	-278.21	-183.29	-809.35
308.19	-179.10	-154.68	-289.09	-280.26	-322.71	-262.47	-257.72	-278.23	-183.25	-809.28
312.17	-180.50	-153.82	-288.79	-280.16	-322.71	-262.40	-257.73	-278.25	-183.22	-809.20
316.14	-181.91	-152.69	-288.77	-280.05	-322.72	-262.33	-257.74	-278.27	-183.19	-809.12
320.12	-183.31	-151.83	-288.48	-279.95	-322.73	-262.26	-257.74	-278.29	-183.16	-809.04
324.09	-184.71	-150.70	-288.45	-279.86	-322.74	-262.19	-257.75	-278.31	-183.12	-808.95
328.07	-186.12	-149.84	-288.16	-279.76	-322.74	-262.12	-257.76	-278.33	-183.09	-808.87
332.04	-187.52	-148.98	-287.87	-279.66	-322.75	-262.04	-257.77	-278.35	-183.06	-808.78
336.02	-188.92	-147.85	-287.85	-279.57	-322.76	-261.97	-257.77	-278.38	-183.03	-808.69
340.00	-190.33	-146.99	-287.56	-279.48	-322.77	-261.89	-257.78	-278.39	-183.00	-808.60
343.97	-191.73	-146.13	-287.28	-279.39	-322.77	-261.81	-257.79	-278.42	-182.97	-808.51
347.95	-193.13	-145.00	-287.26	-279.30	-322.78	-261.74	-257.79	-278.44	-182.94	-808.41
351.92	-194.54	-144.14	-286.97	-279.21	-322.79	-261.66	-257.80	-278.45	-182.91	-808.31
355.90	-195.94	-143.28	-286.69	-279.13	-322.80	-261.58	-257.81	-278.48	-182.88	-808.21
359.88	-197.34	-142.15	-286.67	-279.04	-322.80	-261.50	-257.81	-278.50	-182.85	-808.11
363.85	-198.75	-141.29	-286.39	-278.96	-322.81	-261.43	-257.82	-278.51	-182.82	-808.00
367.83	-200.15	-140.43	-286.11	-278.88	-322.82	-261.35	-257.83	-278.54	-182.80	-807.89
371.80	-201.55	-139.57	-285.83	-278.80	-322.83	-261.26	-257.84	-278.55	-182.77	-807.78
375.78	-202.96	-138.71	-285.55	-278.72	-322.83	-261.18	-257.84	-278.57	-182.74	-807.68
379.75	-204.36	-137.58	-285.54	-278.65	-322.84	-261.10	-257.85	-278.59	-182.72	-807.56
383.73	-205.76	-136.72	-285.26	-278.57	-322.85	-261.02	-257.86	-278.61	-182.69	-807.45
387.71	-207.17	-135.86	-284.98	-278.50	-322.86	-260.93	-257.86	-278.63	-182.66	-807.33
391.68	-208.57	-135.00	-284.70	-278.43	-322.87	-260.85	-257.87	-278.65	-182.64	-807.21
395.66	-209.97	-134.14	-284.43	-278.36	-322.87	-260.76	-257.88	-278.67	-182.61	-807.09
399.63	-211.38	-133.28	-284.16	-278.29	-322.88	-260.68	-257.88	-278.68	-182.59	-806.97
403.61	-212.78	-132.15	-284.16	-278.22	-322.89	-260.59	-257.89	-278.70	-182.57	-806.85
407.59	-214.18	-131.29	-283.88	-278.15	-322.90	-260.50	-257.90	-278.72	-182.54	-806.72
411.56	-215.59	-130.43	-283.61	-278.09	-322.90	-260.42	-257.90	-278.74	-182.52	-806.59
415.54	-216.99	-129.58	-283.34	-278.02	-322.91	-260.33	-257.91	-278.75	-182.50	-806.46
419.51	-218.39	-128.72	-283.07	-277.96	-322.92	-260.24	-257.92	-278.77	-182.48	-806.33
423.49	-219.80	-127.86	-282.81	-277.89	-322.93	-260.15	-257.92	-278.79	-182.46	-806.19
427.47	-221.20	-127.00	-282.54	-277.83	-322.93	-260.06	-257.93	-278.80	-182.44	-806.06
431.44	-222.60	-126.14	-282.28	-277.77	-322.94	-259.97	-257.93	-278.82	-182.42	-805.92
435.42	-224.01	-125.28	-282.02	-277.71	-322.94	-259.87	-257.94	-278.84	-182.40	-805.78
439.39	-225.41	-124.42	-281.75	-277.65	-322.95	-259.78	-257.94	-278.85	-182.38	-805.64
443.37	-226.81	-123.56	-281.50	-277.59	-322.96	-259.69	-257.95	-278.87	-182.37	-805.50
447.34	-228.22	-122.70	-281.24	-277.54	-322.96	-259.59	-257.95	-278.88	-182.35	-805.35
451.32	-229.62	-121.84	-280.98	-277.49	-322.97	-259.50	-257.96	-278.90	-182.33	-805.20
455.30	-231.02	-120.98	-280.72	-277.43	-322.97	-259.40	-257.96	-278.91	-182.32	-805.05
459.27	-232.43	-120.12	-280.47	-277.38	-322.98	-259.31	-257.97	-278.93	-182.30	-804.91
463.25	-233.83	-119.27	-280.22	-277.32	-322.99	-259.21	-257.97	-278.94	-182.29	-804.76
467.22	-235.23	-118.41	-279.97	-277.27	-322.99	-259.12	-257.97	-278.96	-182.28	-804.60
471.20	-236.64	-117.55	-279.72	-277.22	-323.00	-259.01	-257.98	-278.97	-182.26	-804.45
475.18	-238.04	-116.69	-279.47	-277.17	-323.00	-258.92	-257.98	-278.99	-182.25	-804.29
479.15	-239.44	-115.83	-279.23	-277.12	-323.01	-258.82	-257.99	-279.00	-182.24	-804.13
483.13	-240.85	-114.97	-278.98	-277.07	-323.01	-258.72	-257.99	-279.01	-182.23	-803.97
487.10	-242.25	-114.11	-278.74	-277.02	-323.02	-258.62	-257.99	-279.03	-182.22	-803.81
491.08	-243.65	-113.52	-278.23	-276.97	-323.02	-258.52	-258.00	-279.04	-182.20	-803.65
495.06	-245.06	-112.66	-277.99	-276.92	-323.02	-258.42	-258.00	-279.05	-182.20	-803.48

continua en la próxima hoja

T (K)	ΔF (meV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
499.03	-246.46	-111.81	-277.75	-276.88	-323.03	-258.32	-258.00	-279.06	-182.19	-803.31
503.01	-247.86	-110.95	-277.52	-276.83	-323.03	-258.21	-258.01	-279.07	-182.18	-803.14
506.98	-249.27	-110.09	-277.28	-276.78	-323.03	-258.11	-258.01	-279.09	-182.17	-802.97
510.96	-250.67	-109.23	-277.05	-276.74	-323.03	-258.00	-258.01	-279.10	-182.17	-802.80
514.94	-252.07	-108.64	-276.55	-276.69	-323.04	-257.90	-258.02	-279.11	-182.16	-802.63
518.91	-253.48	-107.78	-276.32	-276.65	-323.04	-257.79	-258.02	-279.12	-182.15	-802.46
522.89	-254.88	-106.92	-276.09	-276.61	-323.04	-257.69	-258.02	-279.13	-182.15	-802.28
526.86	-256.28	-106.06	-275.87	-276.56	-323.04	-257.58	-258.02	-279.14	-182.14	-802.10
530.84	-257.69	-105.20	-275.64	-276.52	-323.04	-257.47	-258.02	-279.15	-182.14	-801.92
534.81	-259.09	-104.62	-275.15	-276.48	-323.04	-257.37	-258.02	-279.16	-182.14	-801.74
538.79	-260.49	-103.76	-274.93	-276.44	-323.04	-257.26	-258.03	-279.17	-182.13	-801.56
542.77	-261.90	-102.90	-274.71	-276.40	-323.04	-257.15	-258.03	-279.18	-182.13	-801.38
546.74	-263.30	-102.04	-274.50	-276.36	-323.04	-257.04	-258.03	-279.19	-182.13	-801.19
550.72	-264.70	-101.45	-274.01	-276.32	-323.04	-256.93	-258.03	-279.20	-182.13	-801.01
554.69	-266.11	-100.59	-273.80	-276.28	-323.04	-256.82	-258.03	-279.21	-182.13	-800.82
558.67	-267.51	-99.73	-273.59	-276.24	-323.04	-256.71	-258.03	-279.22	-182.13	-800.63
562.65	-268.92	-98.88	-273.38	-276.20	-323.04	-256.59	-258.03	-279.23	-182.13	-800.44
566.62	-270.32	-98.29	-272.90	-276.16	-323.03	-256.48	-258.03	-279.24	-182.13	-800.25
570.60	-271.72	-97.43	-272.70	-276.12	-323.03	-256.37	-258.03	-279.24	-182.13	-800.05
574.57	-273.13	-96.57	-272.50	-276.08	-323.03	-256.26	-258.03	-279.25	-182.14	-799.86
578.55	-274.53	-95.98	-272.03	-276.04	-323.03	-256.14	-258.03	-279.26	-182.14	-799.66
582.53	-275.93	-95.12	-271.83	-276.01	-323.02	-256.03	-258.03	-279.26	-182.14	-799.47
586.50	-277.34	-94.26	-271.63	-275.97	-323.02	-255.91	-258.03	-279.27	-182.15	-799.27
590.48	-278.74	-93.68	-271.17	-275.93	-323.02	-255.80	-258.02	-279.28	-182.16	-799.07
594.45	-280.14	-92.82	-270.97	-275.89	-323.01	-255.68	-258.02	-279.28	-182.16	-798.86
598.43	-281.55	-91.96	-270.78	-275.86	-323.00	-255.56	-258.02	-279.29	-182.16	-798.66
602.41	-282.95	-91.37	-270.32	-275.82	-323.00	-255.44	-258.02	-279.30	-182.17	-798.46
606.38	-284.35	-90.51	-270.14	-275.78	-322.99	-255.32	-258.02	-279.30	-182.18	-798.25
610.36	-285.76	-89.93	-269.68	-275.75	-322.99	-255.20	-258.01	-279.31	-182.19	-798.05
614.33	-287.16	-89.07	-269.50	-275.71	-322.98	-255.09	-258.01	-279.31	-182.19	-797.84
618.31	-288.56	-88.21	-269.32	-275.68	-322.97	-254.97	-258.01	-279.32	-182.20	-797.63
622.28	-289.97	-87.62	-268.87	-275.64	-322.97	-254.85	-258.00	-279.32	-182.21	-797.43
626.26	-291.37	-86.76	-268.70	-275.61	-322.96	-254.73	-258.00	-279.33	-182.22	-797.22
630.24	-292.77	-86.17	-268.25	-275.57	-322.95	-254.61	-257.99	-279.33	-182.23	-797.00
634.21	-294.18	-85.32	-268.08	-275.53	-322.94	-254.48	-257.99	-279.33	-182.24	-796.79
638.19	-295.58	-84.73	-267.64	-275.50	-322.93	-254.36	-257.99	-279.34	-182.25	-796.58
642.16	-296.98	-83.87	-267.47	-275.47	-322.92	-254.24	-257.98	-279.34	-182.26	-796.36
646.14	-298.39	-83.01	-267.31	-275.43	-322.91	-254.11	-257.98	-279.34	-182.28	-796.15
650.12	-299.79	-82.42	-266.87	-275.40	-322.90	-253.99	-257.97	-279.35	-182.29	-795.93
654.09	-301.19	-81.56	-266.71	-275.36	-322.89	-253.87	-257.96	-279.35	-182.30	-795.71
658.07	-302.60	-80.98	-266.28	-275.32	-322.88	-253.74	-257.96	-279.35	-182.32	-795.49
662.04	-304.00	-80.12	-266.12	-275.29	-322.87	-253.62	-257.95	-279.35	-182.33	-795.27
666.02	-305.40	-79.53	-265.70	-275.25	-322.86	-253.49	-257.95	-279.35	-182.34	-795.05
670.00	-306.81	-78.67	-265.55	-275.22	-322.84	-253.36	-257.94	-279.36	-182.36	-794.83
673.97	-308.21	-78.08	-265.13	-275.19	-322.83	-253.23	-257.93	-279.36	-182.38	-794.60
677.95	-309.61	-77.50	-264.70	-275.15	-322.82	-253.11	-257.93	-279.36	-182.39	-794.38
681.92	-311.02	-76.64	-264.56	-275.12	-322.81	-252.98	-257.92	-279.36	-182.41	-794.15
685.90	-312.42	-76.05	-264.14	-275.08	-322.79	-252.85	-257.91	-279.36	-182.43	-793.93
689.88	-313.82	-75.19	-264.00	-275.05	-322.78	-252.72	-257.90	-279.36	-182.44	-793.70
693.85	-315.23	-74.61	-263.59	-275.01	-322.76	-252.59	-257.89	-279.36	-182.46	-793.47
697.83	-316.63	-73.75	-263.45	-274.98	-322.75	-252.46	-257.88	-279.37	-182.47	-793.24
701.80	-318.03	-73.16	-263.05	-274.94	-322.73	-252.33	-257.87	-279.36	-182.50	-793.01
705.78	-319.44	-72.30	-262.91	-274.91	-322.71	-252.20	-257.87	-279.36	-182.52	-792.78
709.75	-320.84	-71.71	-262.51	-274.87	-322.70	-252.07	-257.86	-279.36	-182.53	-792.55
713.73	-322.24	-71.13	-262.11	-274.84	-322.68	-251.94	-257.84	-279.36	-182.55	-792.31
717.71	-323.65	-70.27	-261.98	-274.81	-322.66	-251.81	-257.83	-279.36	-182.57	-792.08
721.68	-325.05	-69.68	-261.59	-274.77	-322.65	-251.68	-257.82	-279.36	-182.59	-791.85
725.66	-326.45	-68.82	-261.46	-274.74	-322.63	-251.54	-257.81	-279.36	-182.61	-791.61
729.63	-327.86	-68.23	-261.07	-274.70	-322.61	-251.41	-257.80	-279.36	-182.63	-791.38
733.61	-329.26	-67.65	-260.68	-274.66	-322.59	-251.28	-257.79	-279.35	-182.66	-791.14
737.59	-330.66	-66.79	-260.57	-274.63	-322.57	-251.14	-257.78	-279.35	-182.68	-790.90
741.56	-332.07	-66.20	-260.18	-274.60	-322.55	-251.01	-257.76	-279.35	-182.70	-790.66
745.54	-333.47	-65.61	-259.80	-274.56	-322.53	-250.88	-257.75	-279.35	-182.72	-790.42
749.51	-334.87	-64.75	-259.69	-274.52	-322.51	-250.74	-257.74	-279.35	-182.75	-790.18
753.49	-336.28	-64.17	-259.31	-274.49	-322.49	-250.60	-257.72	-279.34	-182.77	-789.94

continua en la próxima hoja

T (K)	ΔF (meV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
757.47	-337.68	-63.58	-258.93	-274.45	-322.47	-250.47	-257.71	-279.34	-182.80	-789.70
761.44	-339.08	-62.72	-258.82	-274.42	-322.45	-250.33	-257.70	-279.34	-182.82	-789.45
765.42	-340.49	-62.13	-258.45	-274.38	-322.43	-250.20	-257.68	-279.33	-182.84	-789.21
769.39	-341.89	-61.55	-258.08	-274.35	-322.40	-250.06	-257.67	-279.33	-182.87	-788.97
773.37	-343.29	-60.69	-257.98	-274.31	-322.38	-249.92	-257.65	-279.33	-182.90	-788.72
777.34	-344.70	-60.10	-257.62	-274.27	-322.36	-249.78	-257.64	-279.32	-182.92	-788.48
781.32	-346.10	-59.51	-257.25	-274.24	-322.33	-249.65	-257.62	-279.32	-182.95	-788.23
785.30	-347.50	-58.93	-256.89	-274.20	-322.31	-249.50	-257.61	-279.31	-182.97	-787.98
789.27	-348.91	-58.07	-256.80	-274.17	-322.29	-249.37	-257.59	-279.31	-183.00	-787.73
793.25	-350.31	-57.48	-256.44	-274.13	-322.26	-249.23	-257.57	-279.30	-183.03	-787.48
797.22	-351.71	-56.89	-256.08	-274.09	-322.24	-249.09	-257.55	-279.30	-183.06	-787.23
801.20	-353.12	-56.31	-255.72	-274.06	-322.21	-248.95	-257.54	-279.29	-183.08	-786.98
805.18	-354.52	-55.45	-255.65	-274.02	-322.19	-248.81	-257.52	-279.28	-183.11	-786.73
809.15	-355.92	-54.86	-255.29	-273.98	-322.16	-248.67	-257.50	-279.28	-183.14	-786.48
813.13	-357.33	-54.27	-254.94	-273.95	-322.13	-248.53	-257.48	-279.27	-183.17	-786.23
817.10	-358.73	-53.69	-254.60	-273.91	-322.11	-248.39	-257.46	-279.27	-183.20	-785.98
821.08	-360.13	-52.83	-254.52	-273.87	-322.08	-248.24	-257.44	-279.26	-183.23	-785.72
825.06	-361.54	-52.24	-254.18	-273.83	-322.06	-248.10	-257.42	-279.25	-183.26	-785.47
829.03	-362.94	-51.65	-253.84	-273.80	-322.03	-247.96	-257.40	-279.24	-183.29	-785.21
833.01	-364.34	-51.07	-253.50	-273.76	-322.00	-247.82	-257.38	-279.24	-183.32	-784.96
836.98	-365.75	-50.48	-253.16	-273.72	-321.97	-247.68	-257.36	-279.23	-183.35	-784.70
840.96	-367.15	-49.62	-253.10	-273.68	-321.94	-247.53	-257.34	-279.22	-183.38	-784.44
844.94	-368.56	-49.03	-252.77	-273.65	-321.91	-247.39	-257.32	-279.22	-183.41	-784.19
848.91	-369.96	-48.45	-252.43	-273.61	-321.88	-247.25	-257.30	-279.21	-183.44	-783.93
852.89	-371.36	-47.86	-252.11	-273.57	-321.85	-247.10	-257.28	-279.20	-183.48	-783.67
856.86	-372.77	-47.27	-251.78	-273.53	-321.82	-246.96	-257.25	-279.19	-183.51	-783.41
860.84	-374.17	-46.68	-251.45	-273.49	-321.79	-246.82	-257.23	-279.18	-183.54	-783.15
864.81	-375.57	-45.82	-251.40	-273.45	-321.76	-246.67	-257.20	-279.17	-183.57	-782.89
868.79	-376.98	-45.24	-251.08	-273.41	-321.73	-246.53	-257.18	-279.16	-183.61	-782.63
872.77	-378.38	-44.65	-250.76	-273.37	-321.70	-246.38	-257.16	-279.15	-183.64	-782.37
876.74	-379.78	-44.06	-250.44	-273.33	-321.67	-246.24	-257.13	-279.15	-183.67	-782.11
880.72	-381.19	-43.48	-250.12	-273.29	-321.64	-246.09	-257.11	-279.13	-183.71	-781.85
884.69	-382.59	-42.89	-249.81	-273.25	-321.61	-245.94	-257.08	-279.13	-183.74	-781.58
888.67	-383.99	-42.30	-249.50	-273.21	-321.58	-245.80	-257.06	-279.12	-183.77	-781.32
892.65	-385.40	-41.44	-249.46	-273.17	-321.55	-245.65	-257.03	-279.10	-183.81	-781.05
896.62	-386.80	-40.86	-249.15	-273.13	-321.51	-245.51	-257.00	-279.09	-183.85	-780.79
900.60	-388.20	-40.27	-248.85	-273.09	-321.48	-245.36	-256.97	-279.09	-183.88	-780.52
904.57	-389.61	-39.68	-248.54	-273.05	-321.45	-245.22	-256.95	-279.07	-183.92	-780.26
908.55	-391.01	-39.10	-248.24	-273.01	-321.41	-245.07	-256.92	-279.06	-183.95	-779.99
912.53	-392.41	-38.51	-247.93	-272.97	-321.38	-244.92	-256.89	-279.05	-183.99	-779.72
916.50	-393.82	-37.92	-247.63	-272.93	-321.35	-244.77	-256.86	-279.04	-184.03	-779.46
920.48	-395.22	-37.33	-247.34	-272.89	-321.31	-244.63	-256.83	-279.03	-184.06	-779.19
924.45	-396.62	-36.75	-247.04	-272.85	-321.28	-244.48	-256.81	-279.01	-184.10	-778.92
928.43	-398.03	-36.16	-246.74	-272.81	-321.24	-244.33	-256.77	-279.00	-184.14	-778.65
932.41	-399.43	-35.57	-246.45	-272.76	-321.21	-244.18	-256.75	-278.99	-184.17	-778.38
936.38	-400.83	-34.99	-246.16	-272.72	-321.17	-244.04	-256.72	-278.98	-184.21	-778.11
940.36	-402.24	-34.13	-246.15	-272.68	-321.14	-243.89	-256.69	-278.97	-184.25	-777.84
944.33	-403.64	-33.54	-245.86	-272.64	-321.10	-243.74	-256.65	-278.95	-184.29	-777.57
948.31	-405.04	-32.95	-245.57	-272.59	-321.07	-243.59	-256.62	-278.94	-184.32	-777.30
952.28	-406.45	-32.37	-245.29	-272.55	-321.03	-243.44	-256.59	-278.93	-184.36	-777.03
956.26	-407.85	-31.78	-245.01	-272.51	-320.99	-243.29	-256.56	-278.91	-184.40	-776.76
960.24	-409.25	-31.19	-244.73	-272.47	-320.96	-243.14	-256.52	-278.90	-184.44	-776.49
964.21	-410.66	-30.60	-244.45	-272.42	-320.92	-243.00	-256.49	-278.89	-184.48	-776.21
968.19	-412.06	-30.02	-244.17	-272.38	-320.88	-242.85	-256.46	-278.87	-184.52	-775.94
972.16	-413.46	-29.43	-243.89	-272.33	-320.85	-242.70	-256.42	-278.86	-184.56	-775.67
976.14	-414.87	-28.84	-243.62	-272.29	-320.81	-242.55	-256.39	-278.84	-184.60	-775.39
980.12	-416.27	-28.26	-243.35	-272.25	-320.77	-242.40	-256.35	-278.83	-184.64	-775.12
984.09	-417.67	-27.67	-243.08	-272.20	-320.74	-242.25	-256.32	-278.81	-184.68	-774.84
988.07	-419.08	-27.08	-242.81	-272.16	-320.70	-242.10	-256.29	-278.80	-184.72	-774.57
992.04	-420.48	-26.50	-242.54	-272.12	-320.66	-241.94	-256.25	-278.78	-184.76	-774.29
996.02	-421.88	-25.91	-242.27	-272.07	-320.62	-241.80	-256.21	-278.77	-184.80	-774.02
1000	-423.29	-25.32	-242.01	-272.02	-320.58	-241.65	-256.18	-278.75	-184.84	-773.74

Tabla 5: Energía libre de Helmholtz obtenida del formalismo del ensamble canónico para un rango de temperaturas de 0 a 1000 K y para la adición de una hasta diez unidades de metiltiol al C₆₀

T (K)	ΔF (meV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	-130.43	-249.31	-247.09	-260.30	-301.52	-237.74	-236.73	-257.72	-164.59	-411.61
10	-133.96	-246.34	-247.07	-259.86	-301.49	-237.54	-236.73	-257.95	-164.62	-411.51
13.98	-138.89	-241.68	-247.07	-259.58	-301.49	-237.54	-236.73	-257.95	-164.62	-411.56
17.95	-145.23	-235.62	-247.07	-259.31	-301.49	-237.54	-236.73	-257.95	-164.62	-411.66
21.93	-152.97	-228.15	-247.07	-259.04	-301.49	-237.54	-236.73	-257.95	-164.62	-411.79
25.90	-162.11	-219.28	-247.07	-258.77	-301.49	-237.54	-236.73	-257.95	-164.62	-411.95
29.88	-172.66	-209.00	-247.07	-258.49	-301.49	-237.81	-236.45	-257.95	-164.89	-411.85
33.85	-184.61	-197.05	-247.07	-258.49	-301.49	-237.81	-236.73	-257.68	-165.16	-411.76
37.83	-197.96	-183.97	-247.07	-258.22	-301.49	-237.81	-236.73	-257.68	-165.16	-411.96
41.81	-212.72	-169.49	-247.07	-257.95	-301.49	-237.81	-236.73	-257.68	-165.43	-411.89
45.78	-228.88	-153.60	-247.07	-257.68	-301.49	-237.81	-236.73	-257.68	-165.70	-411.82
49.76	-246.44	-136.31	-247.07	-257.41	-301.49	-237.81	-236.73	-257.68	-165.70	-412.03
53.73	-265.41	-117.61	-247.07	-257.13	-301.49	-237.81	-236.73	-257.68	-165.98	-411.98
57.71	-285.78	-97.51	-247.07	-256.86	-301.49	-238.09	-236.45	-257.68	-166.25	-411.92
61.69	-307.55	-76.01	-247.07	-256.86	-301.49	-237.81	-236.73	-257.41	-166.52	-411.87
65.66	-330.73	-52.84	-247.07	-256.86	-301.49	-237.81	-236.73	-257.68	-166.52	-411.82
69.64	-355.31	-28.53	-247.07	-256.59	-301.49	-238.09	-236.45	-257.68	-166.79	-411.77
73.61	-381.30	-2.82	-247.07	-256.32	-301.76	-237.81	-236.45	-257.68	-167.06	-411.73
77.59	-408.68	24.30	-247.07	-256.32	-301.49	-238.09	-236.45	-257.68	-167.06	-411.68
81.57	-437.47	52.82	-247.07	-256.05	-301.49	-238.09	-236.45	-257.68	-167.34	-411.64
85.54	-467.67	82.74	-247.07	-256.05	-301.49	-238.09	-236.45	-257.41	-167.61	-411.60
89.52	-499.26	114.06	-247.07	-255.77	-301.49	-238.09	-236.45	-257.68	-167.61	-411.55
93.49	-532.27	146.79	-247.07	-255.50	-301.76	-238.09	-236.45	-257.41	-167.88	-411.51
97.47	-566.67	180.93	-246.79	-255.77	-301.49	-238.09	-236.45	-257.41	-168.15	-411.47
101.45	-602.48	216.46	-246.79	-255.50	-301.76	-238.09	-236.45	-257.41	-168.15	-411.43
105.42	-639.69	253.40	-246.79	-255.50	-301.49	-238.09	-236.45	-257.41	-168.70	-411.12
109.39	-678.30	291.74	-246.79	-255.50	-301.49	-238.09	-236.45	-257.41	-168.70	-411.08
113.37	-718.32	331.49	-246.79	-255.23	-301.49	-238.36	-236.18	-257.41	-168.97	-411.04
117.35	-759.74	372.64	-246.79	-255.23	-301.49	-238.09	-236.45	-257.41	-168.97	-411.00
121.32	-802.57	415.19	-246.79	-254.96	-301.49	-238.36	-236.18	-257.68	-168.97	-410.96
125.30	-846.79	459.14	-246.79	-254.96	-301.49	-238.36	-236.18	-257.41	-169.24	-410.92
129.28	-892.42	504.50	-246.52	-254.96	-301.76	-238.09	-236.45	-257.41	-169.51	-410.61
133.25	-939.46	550.99	-246.25	-254.96	-301.49	-238.36	-236.18	-257.41	-169.79	-410.57
137.23	-987.90	599.16	-246.25	-254.96	-301.49	-238.36	-236.18	-257.41	-169.79	-410.54
141.20	-1037.74	648.73	-246.25	-254.69	-301.76	-238.36	-236.18	-257.41	-169.79	-410.50
145.18	-1088.98	699.70	-246.25	-254.69	-301.49	-238.36	-236.18	-257.41	-170.33	-410.19
149.15	-1141.63	751.80	-245.98	-254.69	-301.49	-238.36	-236.18	-257.41	-170.33	-410.15
153.13	-1195.68	805.58	-245.98	-254.41	-301.76	-238.36	-236.18	-257.13	-170.60	-410.11
157.11	-1251.14	860.77	-245.98	-254.41	-301.49	-238.63	-235.91	-257.41	-170.60	-410.08
161.08	-1308.00	917.08	-245.43	-254.69	-301.49	-238.63	-235.91	-257.41	-170.87	-409.77
165.06	-1366.26	975.07	-245.43	-254.69	-301.49	-238.63	-235.91	-257.13	-171.15	-409.73
169.03	-1425.92	1034.46	-245.43	-254.41	-301.76	-238.36	-236.18	-257.13	-171.15	-409.69
173.01	-1486.99	1094.99	-245.16	-254.41	-301.49	-238.63	-235.91	-257.41	-171.15	-409.66
176.99	-1549.46	1157.19	-245.16	-254.41	-301.49	-238.63	-235.91	-257.41	-171.42	-409.35
180.96	-1613.34	1220.52	-244.89	-254.41	-301.49	-238.63	-235.91	-257.13	-171.69	-409.31
184.94	-1678.62	1285.52	-244.89	-254.41	-301.49	-238.63	-235.64	-257.41	-171.69	-409.28
188.92	-1745.30	1351.66	-244.62	-254.14	-301.49	-238.90	-235.64	-257.41	-171.96	-408.97
192.89	-1813.38	1419.47	-244.62	-254.14	-301.49	-238.90	-235.64	-257.13	-172.23	-408.93
196.86	-1882.87	1488.42	-244.34	-254.14	-301.49	-238.90	-235.64	-257.13	-172.23	-408.89
200.84	-1953.76	1559.04	-244.07	-254.41	-301.49	-238.90	-235.64	-257.13	-172.23	-408.86
204.82	-2026.06	1630.79	-243.80	-254.41	-301.49	-238.90	-235.37	-257.41	-172.51	-408.55
208.79	-2099.76	1703.94	-243.53	-254.14	-301.76	-238.90	-235.37	-257.13	-172.78	-408.51
212.77	-2174.86	1778.77	-243.53	-254.14	-301.49	-239.17	-235.37	-257.13	-172.78	-408.48
216.75	-2251.36	1854.74	-243.26	-254.14	-301.49	-239.17	-235.37	-257.13	-173.05	-408.17
220.72	-2329.27	1932.10	-242.98	-254.14	-301.49	-239.17	-235.09	-257.41	-173.05	-408.13
224.69	-2408.59	2011.14	-242.98	-254.14	-301.49	-239.17	-235.09	-257.13	-173.32	-408.10
228.67	-2489.30	2091.31	-242.71	-254.14	-301.49	-239.17	-235.09	-257.13	-173.60	-407.79
232.65	-2571.42	2172.89	-242.44	-254.14	-301.49	-239.17	-235.09	-257.13	-173.60	-407.75
236.63	-2654.94	2256.14	-242.44	-254.14	-301.49	-239.17	-235.09	-257.13	-173.60	-407.72

continua en la próxima hoja

T (K)	ΔF (meV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
240.60	-2739.87	2340.52	-242.17	-254.14	-301.49	-239.17	-235.09	-257.13	-173.87	-407.41
244.58	-2826.20	2426.30	-241.90	-254.14	-301.49	-239.17	-234.82	-257.13	-174.14	-407.38
248.55	-2913.93	2513.49	-241.62	-254.14	-301.49	-239.45	-234.55	-257.13	-174.14	-407.34
252.53	-3003.07	2602.08	-241.35	-253.87	-301.76	-239.45	-234.55	-257.13	-174.41	-407.03
256.50	-3093.61	2692.35	-241.35	-253.87	-301.76	-239.45	-234.55	-257.13	-174.41	-407.00
260.48	-3185.55	2783.75	-241.08	-253.87	-301.76	-239.45	-234.55	-257.13	-174.41	-406.96
264.46	-3278.89	2876.55	-240.81	-253.87	-301.76	-239.45	-234.55	-256.86	-174.96	-406.65
268.43	-3373.64	2970.76	-240.54	-253.87	-301.76	-239.45	-234.55	-256.86	-174.96	-406.62
272.41	-3469.80	3066.37	-240.26	-253.87	-301.76	-239.45	-234.28	-257.13	-174.96	-406.58
276.38	-3567.35	3163.38	-239.99	-253.87	-301.76	-239.72	-234.00	-257.13	-175.23	-406.27
280.36	-3666.31	3261.79	-239.72	-253.87	-301.76	-239.72	-234.00	-257.13	-175.23	-406.24
284.33	-3766.68	3361.61	-239.45	-254.14	-301.49	-239.72	-234.00	-257.13	-175.23	-406.20
288.31	-3868.44	3463.11	-239.45	-254.14	-301.49	-239.72	-234.00	-256.86	-175.77	-405.90
292.29	-3971.61	3565.73	-239.17	-254.14	-301.49	-239.72	-234.00	-256.86	-175.77	-405.86
296.26	-4076.19	3669.76	-238.90	-254.14	-301.49	-239.99	-233.73	-256.86	-175.77	-405.83
300.24	-4182.16	3775.19	-238.63	-254.14	-301.49	-239.99	-233.73	-256.86	-176.04	-405.52
304.28	-4289.54	3882.03	-238.36	-254.14	-301.49	-239.99	-233.46	-257.13	-176.04	-405.49
308.19	-4398.33	3990.27	-238.09	-254.14	-301.49	-239.99	-233.46	-257.13	-176.04	-405.45
312.17	-4508.51	4099.91	-237.81	-254.14	-301.49	-239.99	-233.46	-256.86	-176.59	-405.14
316.14	-4620.10	4210.96	-237.54	-254.14	-301.49	-240.26	-233.19	-256.86	-176.59	-405.11
320.12	-4733.10	4323.40	-237.27	-254.14	-301.49	-240.26	-233.19	-256.86	-176.86	-404.80
324.09	-4847.49	4437.26	-237.00	-254.14	-301.49	-240.26	-233.19	-256.86	-176.86	-404.76
328.07	-4963.29	4552.51	-237.00	-254.14	-301.49	-240.26	-232.92	-256.86	-176.86	-404.73
332.04	-5080.50	4668.90	-236.45	-254.14	-301.49	-240.26	-232.92	-256.86	-177.13	-404.42
336.02	-5199.10	4786.96	-236.18	-254.14	-301.49	-240.26	-232.92	-256.86	-177.13	-404.39
340.00	-5319.11	4906.43	-235.91	-254.14	-301.49	-240.26	-232.92	-256.86	-177.13	-404.35
343.97	-5440.53	5027.30	-235.64	-254.14	-301.49	-240.54	-232.64	-256.59	-177.68	-404.05
347.95	-5563.34	5149.57	-235.37	-254.14	-301.49	-240.54	-232.64	-256.59	-177.68	-404.01
351.92	-5687.56	5273.25	-235.37	-254.14	-301.22	-240.54	-232.64	-256.59	-177.68	-403.98
355.90	-5813.19	5398.33	-235.09	-254.14	-301.49	-240.54	-232.37	-256.59	-177.95	-403.67
359.88	-5940.22	5524.81	-234.82	-254.14	-301.49	-240.54	-232.37	-256.59	-177.95	-403.63
363.85	-6068.65	5652.43	-234.28	-254.14	-301.49	-240.54	-232.10	-256.86	-177.95	-403.60
367.83	-6198.48	5781.71	-234.00	-254.14	-301.49	-240.81	-231.83	-256.86	-178.22	-403.29
371.80	-6329.72	5912.41	-233.73	-254.41	-301.22	-240.81	-231.83	-256.86	-178.22	-403.25
375.78	-6462.36	6044.50	-233.73	-254.14	-301.49	-240.54	-231.83	-256.86	-178.49	-402.95
379.75	-6596.40	6178.00	-233.46	-254.14	-301.49	-240.81	-231.56	-256.86	-178.49	-402.91
383.73	-6731.85	6312.64	-232.92	-254.14	-301.49	-240.81	-231.56	-256.59	-178.77	-402.88
387.71	-6868.70	6448.94	-232.64	-254.41	-301.22	-241.08	-231.28	-256.59	-179.04	-402.57
391.68	-7006.96	6586.65	-232.64	-254.14	-301.22	-241.08	-231.28	-256.59	-179.04	-402.54
395.66	-7146.61	6725.77	-232.37	-254.14	-301.49	-240.81	-231.28	-256.59	-179.04	-402.50
399.63	-7287.67	6866.01	-231.83	-254.41	-301.22	-241.08	-231.01	-256.59	-179.31	-402.20
403.61	-7430.14	7007.93	-231.56	-254.41	-301.22	-241.08	-231.01	-256.59	-179.31	-402.16
407.59	-7574.01	7151.25	-231.56	-254.14	-301.22	-241.08	-231.01	-256.59	-179.58	-401.85
411.56	-7719.28	7295.98	-231.28	-254.41	-301.22	-241.08	-230.74	-256.59	-179.58	-401.82
415.54	-7865.95	7441.84	-230.74	-254.41	-301.22	-241.08	-230.74	-256.59	-179.58	-401.78
419.51	-8014.03	7589.37	-230.74	-254.14	-301.22	-241.35	-230.47	-256.59	-179.85	-401.48
423.49	-8163.51	7738.31	-230.47	-254.14	-301.22	-241.35	-230.47	-256.59	-179.85	-401.44
427.47	-8314.40	7888.38	-229.92	-254.41	-301.22	-241.35	-230.19	-256.59	-179.85	-401.41
431.44	-8466.68	8040.12	-229.92	-254.14	-301.22	-241.35	-230.19	-256.59	-180.13	-401.10
435.42	-8620.38	8193.27	-229.65	-254.41	-300.94	-241.35	-230.19	-256.59	-180.13	-401.07
439.39	-8775.47	8347.55	-229.11	-254.41	-301.22	-241.35	-229.92	-256.59	-180.40	-400.76
443.37	-8931.97	8503.50	-229.11	-254.14	-301.22	-241.35	-230.19	-256.32	-180.40	-400.72
447.34	-9089.87	8660.59	-228.56	-254.41	-300.94	-241.62	-229.92	-256.32	-180.40	-400.69
451.32	-9249.18	8819.35	-228.56	-254.14	-301.22	-241.35	-229.92	-256.32	-180.67	-400.38
455.30	-9409.88	8979.51	-228.29	-254.14	-301.22	-241.62	-229.65	-256.32	-180.67	-400.35
459.27	-9572.00	9140.81	-227.75	-254.41	-300.94	-241.62	-229.65	-256.32	-180.94	-400.04
463.25	-9735.51	9303.78	-227.75	-254.14	-301.22	-241.62	-229.38	-256.05	-181.21	-400.00
467.22	-9900.43	9467.88	-227.20	-254.41	-300.94	-241.62	-229.38	-256.05	-181.21	-399.97
471.20	-10066.7	9633.66	-227.20	-254.14	-300.94	-241.90	-229.11	-256.05	-181.49	-399.66
475.18	-10234.4	9800.57	-226.66	-254.41	-300.94	-241.62	-229.11	-256.05	-181.49	-399.63
479.15	-10403.6	9969.15	-226.66	-254.14	-300.94	-241.62	-229.11	-256.05	-181.76	-399.32
483.13	-10574.1	10138.87	-226.11	-254.14	-300.94	-241.90	-228.83	-256.05	-181.76	-399.29
487.10	-10746.0	10310.26	-225.84	-254.41	-300.94	-241.62	-228.83	-256.05	-181.76	-399.25
491.08	-10919.4	10482.78	-225.57	-254.14	-300.94	-241.90	-228.56	-256.05	-182.03	-398.95
495.06	-11094.1	10656.98	-225.30	-254.41	-300.94	-241.62	-228.56	-256.05	-182.03	-398.91

continua en la próxima hoja

T (K)	ΔF (meV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
499.03	-11270.3	10832.31	-225.02	-254.14	-300.94	-241.90	-228.29	-256.05	-182.30	-398.61
503.01	-11447.8	11009.31	-224.75	-254.41	-300.67	-241.90	-228.56	-255.77	-182.30	-398.57
506.98	-11626.8	11187.45	-224.48	-254.14	-300.94	-241.90	-228.29	-255.77	-182.30	-398.54
510.96	-11807.1	11367.26	-224.21	-254.41	-300.67	-241.90	-228.29	-255.77	-182.57	-398.23
514.94	-11988.9	11548.20	-223.94	-254.14	-300.67	-242.17	-228.02	-256.05	-182.30	-398.20
518.91	-12172.0	11730.82	-223.94	-254.14	-300.67	-241.90	-228.02	-256.05	-182.57	-397.89
522.89	-12356.6	11914.57	-223.39	-254.14	-300.67	-242.17	-227.75	-256.05	-182.57	-397.86
526.86	-12542.6	12100.00	-223.39	-254.14	-300.67	-242.17	-227.47	-256.05	-182.57	-397.82
530.84	-12729.9	12286.55	-222.85	-254.14	-300.67	-242.17	-227.47	-256.05	-182.85	-397.52
534.81	-12918.7	12474.51	-222.58	-254.14	-300.67	-242.17	-227.20	-256.05	-182.85	-397.48
538.79	-13108.9	12664.15	-222.30	-254.14	-300.67	-242.17	-227.20	-256.05	-183.12	-397.17
542.77	-13300.5	12854.91	-222.03	-254.14	-300.40	-242.44	-227.20	-255.77	-183.12	-397.14
546.74	-13493.5	13047.08	-221.76	-253.87	-300.67	-242.17	-227.20	-255.77	-183.12	-397.11
550.72	-13687.9	13240.93	-221.49	-254.14	-300.40	-242.44	-226.93	-255.77	-183.39	-396.80
554.69	-13883.6	13435.91	-221.22	-253.87	-300.67	-242.17	-226.93	-255.77	-183.39	-396.77
558.67	-14080.8	13632.56	-220.94	-254.14	-300.40	-242.44	-226.66	-255.77	-183.66	-396.46
562.65	-14279.4	13830.34	-220.67	-254.14	-300.40	-242.17	-226.66	-255.77	-183.66	-396.43
566.62	-14479.4	14029.53	-220.40	-253.87	-300.40	-242.44	-226.39	-255.77	-183.94	-396.12
570.60	-14680.9	14230.12	-219.85	-254.14	-300.40	-242.44	-226.39	-255.50	-183.94	-396.09
574.57	-14883.7	14432.38	-219.85	-253.87	-300.40	-242.44	-226.39	-255.50	-183.94	-396.05
578.55	-15087.9	14635.78	-219.58	-253.87	-300.13	-242.71	-226.11	-255.50	-184.21	-395.75
582.53	-15293.5	14840.58	-219.04	-254.14	-300.13	-242.44	-226.11	-255.50	-184.21	-395.71
586.50	-15500.5	15047.06	-219.04	-253.87	-300.13	-242.71	-225.84	-255.50	-184.48	-395.41
590.48	-15708.9	15254.66	-218.77	-253.87	-300.13	-242.44	-225.84	-255.50	-184.48	-395.37
594.45	-15918.8	15463.67	-218.22	-253.87	-300.13	-242.71	-225.84	-255.23	-184.75	-395.07
598.43	-16130.0	15674.09	-217.95	-253.87	-300.13	-242.71	-225.57	-255.50	-184.48	-395.03
602.41	-16342.6	15886.18	-217.95	-253.87	-299.86	-242.71	-225.57	-255.50	-184.48	-395.00
606.38	-16556.7	16099.40	-217.41	-253.87	-300.13	-242.71	-225.30	-255.50	-184.75	-394.70
610.36	-16772.1	16314.02	-217.13	-253.87	-299.86	-242.71	-225.30	-255.50	-184.75	-394.66
614.33	-16988.9	16530.05	-216.86	-253.60	-300.13	-242.71	-225.02	-255.50	-185.02	-394.36
618.31	-17207.2	16747.75	-216.86	-253.60	-299.86	-242.71	-225.30	-255.23	-185.02	-394.32
622.28	-17426.8	16966.59	-216.32	-253.87	-299.86	-242.71	-225.02	-255.23	-185.30	-394.02
626.26	-17647.9	17186.82	-216.04	-253.60	-299.86	-242.98	-224.75	-255.23	-185.30	-393.99
630.24	-17870.4	17408.46	-215.77	-253.60	-299.86	-242.71	-224.75	-255.23	-185.57	-393.68
634.21	-18094.2	17631.51	-215.50	-253.60	-299.58	-242.98	-224.48	-255.23	-185.57	-393.65
638.19	-18319.5	17856.23	-215.23	-253.60	-299.86	-242.71	-224.75	-254.96	-185.57	-393.61
642.16	-18546.1	18082.08	-214.96	-253.60	-299.86	-242.71	-224.48	-255.23	-185.57	-393.31
646.14	-18774.2	18309.33	-214.68	-253.60	-299.58	-242.98	-224.21	-255.23	-185.57	-393.28
650.12	-19003.7	18537.99	-214.41	-253.32	-299.86	-242.71	-224.21	-255.23	-185.84	-392.97
654.09	-19234.6	18768.05	-214.14	-253.32	-299.58	-242.98	-223.94	-255.23	-185.84	-392.94
658.07	-19466.8	18999.52	-213.60	-253.60	-299.58	-242.71	-224.21	-254.96	-186.11	-392.63
662.04	-19700.5	19232.66	-213.60	-253.32	-299.58	-242.98	-223.94	-254.96	-186.11	-392.60
666.02	-19935.6	19466.93	-213.32	-253.32	-299.58	-242.98	-223.66	-254.96	-186.38	-392.30
670.00	-20172.1	19702.60	-213.05	-253.32	-299.31	-242.98	-223.66	-254.96	-186.38	-392.26
673.97	-20410.0	19939.68	-212.78	-253.32	-299.31	-242.98	-223.66	-254.69	-186.66	-391.96
677.95	-20649.3	20178.16	-212.51	-253.05	-299.31	-243.26	-223.39	-254.96	-186.38	-391.93
681.92	-20890.0	20418.05	-211.96	-253.32	-299.31	-242.98	-223.39	-254.96	-186.38	-391.90
685.90	-21132.1	20659.33	-211.69	-253.32	-299.31	-242.98	-223.12	-254.96	-186.66	-391.59
689.88	-21375.6	20902.03	-211.42	-253.05	-299.31	-242.98	-223.39	-254.69	-186.66	-391.56
693.85	-21620.5	21146.12	-211.15	-253.05	-299.31	-242.98	-223.12	-254.69	-186.93	-391.25
697.83	-21866.8	21391.62	-210.87	-253.05	-299.04	-243.26	-222.85	-254.69	-186.93	-391.22
701.80	-22114.6	21638.52	-210.60	-253.05	-299.04	-242.98	-222.85	-254.69	-187.20	-390.92
705.78	-22363.7	21887.10	-210.60	-252.78	-299.04	-243.26	-222.85	-254.69	-186.93	-390.89
709.75	-22614.2	22136.81	-210.06	-253.05	-299.04	-243.26	-222.58	-254.69	-187.20	-390.58
713.73	-22866.1	22387.92	-209.79	-253.05	-299.04	-242.98	-222.58	-254.69	-187.20	-390.55
717.71	-23119.5	22640.43	-209.51	-253.05	-298.77	-243.26	-222.30	-254.69	-187.47	-390.25
721.68	-23374.2	22894.35	-209.24	-252.78	-299.04	-243.26	-222.30	-254.41	-187.47	-390.22
725.66	-23630.3	23149.67	-208.97	-252.78	-298.77	-243.26	-222.30	-254.41	-187.75	-389.91
729.63	-23887.9	23406.40	-208.70	-252.78	-298.77	-243.26	-222.03	-254.41	-187.75	-389.88
733.61	-24146.8	23664.53	-208.43	-252.78	-298.77	-243.26	-221.76	-254.69	-187.75	-389.58
737.59	-24407.2	23924.06	-208.15	-252.51	-298.77	-243.26	-222.03	-254.41	-187.75	-389.55
741.56	-24668.9	24185.00	-207.88	-252.51	-298.77	-243.26	-221.76	-254.41	-188.02	-389.25
745.54	-24932.1	24447.33	-207.61	-252.51	-298.50	-243.53	-221.49	-254.41	-188.02	-389.22
749.51	-25196.6	24711.08	-207.34	-252.51	-298.50	-243.26	-221.76	-254.14	-188.29	-388.91
753.49	-25462.6	24976.22	-207.07	-252.24	-298.77	-243.26	-221.49	-254.14	-188.29	-388.88

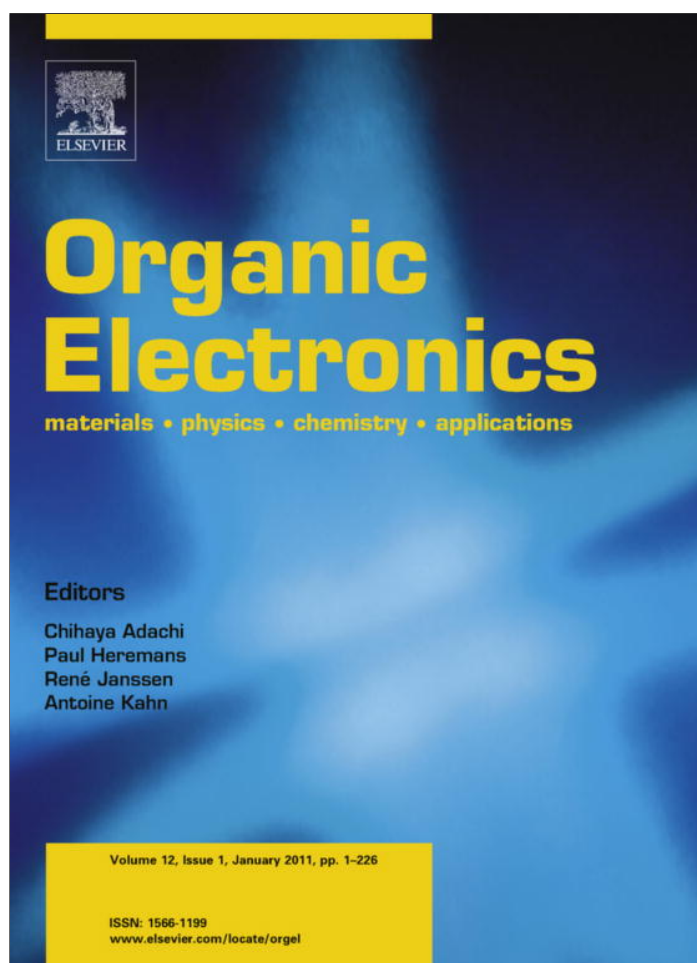
continua en la próxima hoja

T (K)	ΔF (meV)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
757.47	-25730.0	25242.77	-206.79	-252.24	-298.50	-243.53	-221.22	-254.41	-188.29	-388.58
761.44	-25998.7	25510.72	-206.52	-252.24	-298.50	-243.26	-221.22	-254.41	-188.29	-388.55
765.42	-26268.9	25780.08	-206.25	-252.24	-298.50	-243.26	-221.22	-254.14	-188.56	-388.25
769.39	-26540.5	26050.84	-205.98	-252.24	-298.22	-243.53	-220.94	-254.14	-188.56	-388.22
773.37	-26813.5	26323.00	-205.70	-251.96	-298.50	-243.26	-220.94	-254.14	-188.83	-387.91
777.34	-27087.8	26596.57	-205.43	-251.96	-298.22	-243.53	-220.94	-254.14	-188.56	-387.88
781.32	-27363.6	26871.54	-205.16	-251.96	-298.22	-243.53	-220.67	-254.14	-188.56	-387.85
785.30	-27640.8	27147.64	-204.62	-251.96	-298.22	-243.26	-220.67	-254.14	-188.83	-387.55
789.27	-27919.4	27425.41	-204.34	-251.96	-297.95	-243.53	-220.67	-253.87	-188.83	-387.52
793.25	-28199.4	27704.59	-204.07	-251.96	-297.95	-243.53	-220.40	-253.87	-189.11	-387.22
797.22	-28480.8	27985.17	-203.80	-251.69	-298.22	-243.26	-220.40	-254.14	-188.83	-387.19
801.20	-28763.6	28267.16	-203.53	-251.69	-297.95	-243.53	-220.40	-253.87	-189.11	-386.89
805.18	-29047.8	28550.55	-203.26	-251.69	-297.95	-243.53	-220.13	-253.87	-189.38	-386.59
809.15	-29333.4	28835.34	-202.98	-251.69	-297.95	-243.26	-220.13	-253.87	-189.38	-386.56
813.13	-29620.4	29121.54	-202.71	-251.69	-297.68	-243.53	-220.13	-253.60	-189.65	-386.26
817.10	-29908.9	29409.14	-202.44	-251.69	-297.68	-243.53	-219.85	-253.87	-189.38	-386.23
821.08	-30198.7	29698.14	-202.17	-251.42	-297.95	-243.26	-219.85	-253.87	-189.65	-385.93
825.06	-30489.9	29988.55	-201.89	-251.42	-297.68	-243.53	-219.85	-253.60	-189.65	-385.90
829.03	-30782.5	30280.36	-201.62	-251.42	-297.68	-243.53	-219.58	-253.60	-189.92	-385.60
833.01	-31076.6	30573.30	-201.08	-251.42	-297.68	-243.53	-219.31	-253.60	-189.92	-385.57
836.98	-31372.0	30867.92	-200.81	-251.42	-297.41	-243.53	-219.58	-253.60	-189.92	-385.27
840.96	-31668.8	31163.94	-200.53	-251.42	-297.41	-243.53	-219.31	-253.60	-189.92	-385.25
844.94	-31967.1	31461.36	-200.26	-251.42	-297.41	-243.53	-219.04	-253.60	-190.19	-384.95
848.91	-32266.7	31760.19	-199.99	-251.15	-297.41	-243.53	-219.31	-253.32	-190.19	-384.92
852.89	-32567.8	32060.42	-199.99	-250.88	-297.41	-243.53	-219.04	-253.60	-190.19	-384.62
856.86	-32870.2	32362.05	-199.72	-250.88	-297.41	-243.53	-219.04	-253.32	-190.19	-384.59
860.84	-33174.1	32664.82	-199.17	-250.88	-297.41	-243.53	-218.77	-253.32	-190.47	-384.29
864.81	-33479.3	32969.26	-198.90	-250.88	-297.13	-243.53	-218.77	-253.32	-190.47	-384.26
868.79	-33786.0	33275.10	-198.63	-250.88	-297.13	-243.53	-218.77	-253.05	-190.74	-383.96
872.77	-34094.0	33582.35	-198.36	-250.88	-297.13	-243.53	-218.49	-253.32	-190.47	-383.94
876.74	-34403.5	33891.00	-198.09	-250.88	-296.86	-243.53	-218.49	-253.32	-190.74	-383.64
880.72	-34714.4	34201.05	-197.81	-250.88	-296.86	-243.53	-218.49	-253.05	-190.74	-383.61
884.69	-35026.6	34512.24	-197.27	-250.60	-297.13	-243.53	-218.22	-253.05	-191.01	-383.31
888.67	-35340.3	34825.10	-197.27	-250.33	-296.86	-243.80	-218.22	-253.05	-190.74	-383.29
892.65	-35655.4	35139.36	-197.00	-250.33	-296.86	-243.53	-218.22	-253.05	-191.01	-382.99
896.62	-35971.9	35455.03	-196.72	-250.33	-296.86	-243.53	-217.95	-253.05	-191.28	-382.69
900.60	-36289.8	35772.10	-196.45	-250.33	-296.86	-243.53	-217.95	-252.78	-191.28	-382.67
904.57	-36609.1	36090.30	-195.91	-250.33	-296.59	-243.53	-217.95	-253.05	-191.28	-382.37
908.55	-36929.8	36410.18	-195.64	-250.33	-296.59	-243.53	-217.95	-252.78	-191.28	-382.34
912.53	-37251.9	36731.46	-195.36	-250.33	-296.59	-243.53	-217.68	-252.78	-191.55	-382.05
916.50	-37575.4	37054.14	-195.36	-250.06	-296.59	-243.53	-217.41	-252.78	-191.55	-382.02
920.48	-37900.3	37378.23	-195.09	-250.06	-296.32	-243.53	-217.68	-252.78	-191.55	-381.72
924.45	-38226.6	37703.45	-194.55	-250.06	-296.32	-243.53	-217.41	-252.78	-191.55	-381.70
928.43	-38554.3	38030.34	-194.28	-250.06	-296.32	-243.53	-217.41	-252.51	-191.83	-381.40
932.41	-38883.4	38358.64	-194.00	-250.06	-296.05	-243.80	-217.13	-252.78	-191.55	-381.38
936.38	-39213.9	38688.34	-194.00	-249.51	-296.32	-243.53	-217.41	-252.51	-191.83	-381.08
940.36	-39545.8	39019.45	-193.73	-249.51	-296.32	-243.53	-217.13	-252.51	-192.10	-380.79
944.33	-39879.2	39351.68	-193.19	-249.51	-296.32	-243.53	-216.86	-252.51	-192.10	-380.76
948.31	-40213.9	39685.59	-192.92	-249.51	-296.05	-243.80	-216.86	-252.51	-192.10	-380.46
952.28	-40550.0	40020.91	-192.64	-249.51	-296.05	-243.53	-216.86	-252.51	-192.10	-380.44
956.26	-40887.5	40357.63	-192.64	-249.24	-296.05	-243.53	-216.86	-252.24	-192.37	-380.15
960.24	-41226.5	40695.48	-192.10	-249.24	-296.05	-243.53	-216.59	-252.51	-192.10	-380.12
964.21	-41566.8	41035.00	-191.83	-249.24	-295.77	-243.80	-216.59	-252.24	-192.37	-379.83
968.19	-41908.6	41375.93	-191.55	-249.24	-295.77	-243.53	-216.59	-252.24	-192.64	-379.53
972.16	-42251.7	41718.26	-191.28	-249.24	-295.77	-243.53	-216.32	-252.24	-192.64	-379.51
976.14	-42596.3	42061.72	-191.01	-248.97	-295.77	-243.53	-216.32	-252.24	-192.64	-379.21
980.12	-42942.2	42406.86	-190.74	-248.97	-295.77	-243.53	-216.04	-252.24	-192.64	-379.19
984.09	-43289.6	42753.40	-190.47	-248.97	-295.50	-243.53	-216.32	-251.96	-192.92	-378.90
988.07	-43638.3	43101.08	-189.92	-248.97	-295.50	-243.53	-216.04	-252.24	-192.64	-378.88
992.04	-43988.5	43450.42	-189.92	-248.70	-295.50	-243.53	-216.04	-251.96	-192.92	-378.58
996.02	-44340.1	43801.18	-189.65	-248.70	-295.50	-243.53	-215.77	-251.96	-193.19	-378.29
1000	-44693.0	44153.33	-189.38	-248.70	-295.23	-243.53	-216.04	-251.96	-192.92	-378.27

Apéndice

Primeras hojas de los artículos
publicados a partir de esta Tesis
Doctoral

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



(This is a sample cover image for this issue. The actual cover is not yet available at this time.)

This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

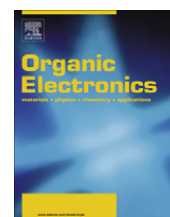
In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Organic Electronics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orgel

Electronic and magnetic properties of C₆₀ thin films under ambient conditions: A multitechnique study

O. Amelines-Sarria^a, P.C. dos Santos Claro^b, P.L. Schilardi^b, B. Blum^b, A. Rubert^b, G. Benitez^b, V.A. Basiuk^a, A. González Orive^c, A. Hernández Creus^c, C. Díaz^b, R.C. Salvarezza^{b,*}

^aInstituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, C.U., 04510 México D.F., Mexico

^bInstituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, Sucursal 4 Casilla de Correo 16, 1900 La Plata, Argentina

^cDepartamento de Química Física, Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Astrofísico F. Sánchez s/n, 38205 La Laguna, Tenerife, Canary Islands, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2011

Received in revised form 6 May 2011

Accepted 25 May 2011

Available online 12 June 2011

Keywords:

Fullerenes

Thin films

Magnetic properties

Electronics properties

Ambient conditions

ABSTRACT

The magnetic and electronic properties of thin C₆₀ films (film thickness ≥ 4 ML) grown by sublimation in vacuum on oxidized Si, Au, highly oriented pyrolytic graphite and glass, and subsequently exposed to ambient conditions, are investigated by using a multitechnique approach. The films exhibit a structure consisting of nanometric aggregates, whose size increases with film thickness, irrespective of the substrate, although larger aggregates are found on Au substrates. The XPS data indicate no significant degradation of the C₆₀ films, even though significant amounts of oxygen are present. Magnetic properties are characteristic of C₆₀ films exposed to oxygen and light. In contrast, STS measurements show that the local electronic properties are similar to those reported for ultrathin films grown on the same substrates under vacuum. A detailed discussion on the effects of film-thickness and substrate-type on the C₆₀ film properties, under ambient conditions, is presented.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since their discovery [1] and the beginning of massive production [2], fullerenes and their derivatives have received great attention. One of the main reasons is that they offer many new applications in science and technology, as building blocks for cluster assembled materials with specific tailored properties [3], in organic photovoltaic devices [4], as substrates for adhesion of bone cells [5], and growth of diamond [6] or silicon carbide films [7]. C₆₀ films grown on different types of surfaces have potential applications as chemical sensors [8–11], superconductors [12] and single-molecule transistors [13].

The adsorption of C₆₀ onto semiconductor [14–20] and metallic [21–25] surfaces was intensively studied during the 90s, primarily under UHV conditions, for crystallographically characterized substrates and very thin films, i.e., far from normal working and ambient conditions. Silicon surfaces have been most studied among semiconductors, due to their scientific importance in such fields as optoelectronic devices and solar cells [4]. However, the nature of the bonding between C₆₀ and Si surfaces shows contradictory results, indicating either C₆₀ physisorption [19,26] or chemisorption [15,18], or both simultaneously [27]. The electronic structure of fullerene films grown on SiO_x/Si(1 0 0) obtained by photoemission indicates that the SiO_x/Si surface is non-reactive with respect to the interaction with C₆₀. Gold has been among the most studied metallic surfaces for thin C₆₀ films. There are reports indicating that the charge transfer from metal to C₆₀ is higher than that produced by semiconductor surfaces

* Corresponding author. Tel.: +54 221 4257430; fax: +54 221 4254642.

E-mail address: robsalva@inifta.unlp.edu.ar (R.C. Salvarezza).

URL: <http://nano.quimica.unlp.edu.ar> (R.C. Salvarezza).

[25]. Therefore, the general belief is that interaction between C_{60} and noble metal surfaces has an ionic character. However, Wang and Cheng reported that this interaction is covalent with some ionic features [28]. By comparison, there are far less studies for C_{60} evaporated onto HOPG [29–32]. Only one of them investigates the nature of the C_{60} -substrate interaction, and finds that C_{60} adsorbs on HOPG by van der Waals interactions [30].

Scanning tunneling spectroscopy (STS) is a unique technique that allows a direct measure of the local density of states (DOS) near the Fermi energy. In order to study the electronic structure, STS has been performed on thin films of C_{60} deposited by sublimation onto different substrates and changes in HOMO, LUMO and HOMO–LUMO gaps are studied. These values have been reported for single C_{60} molecules and ultrathin C_{60} films (thickness < 1 ML) on Si [25,33–35], Au [17,36–40] and HOPG [41], for different adsorption sites and surface conformations. The overall tendency is that the gap values for C_{60} on Si are smaller (ca. 1.7 eV) than those obtained on Au surfaces (ca. 2.55 ± 0.25 eV), due to charge transfer from Au to the C_{60} molecules.

In contrast to the large amount of literature concerning the C_{60} electronic properties at submonolayer or monolayer coverages, less attention has been paid to these properties for C_{60} films on Si, Au and HOPG at coverages above 4 ML. There is even less information on the electronic properties of thin C_{60} films exposed to ambient conditions, despite the fact that in many cases manipulation and applications of these films are performed under light and atmospheric oxygen levels. It is known that under these conditions, changes in macroscopic physical and chemical properties of C_{60} films take place [17,42–45]. For example, exposure to light and oxygen induces changes in the C_{60} films from diamagnetic to ferromagnetic [45]. Light and oxygen exposure of these films can also affect the electronic properties of these films [46–49]. Therefore, further knowledge on their electronic properties under these conditions is a key point for predicting their performance under normal ambient conditions, and could affect many technological developments.

In this paper, we present a study on the magnetic and electronic properties of C_{60} thin films (film thickness ≥ 4 ML) sublimated onto naturally oxidized Si(1 0 0), Au films, glass, and HOPG surfaces exposed to ambient conditions. The films are characterized by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) while magnetic and electronic properties are studied by magnetic force microscopy (MFM) and scanning tunneling spectroscopy (STS), respectively. In particular we estimate for the first time the gap energies for the above mentioned thin films allowing a direct comparison with the values reported at lower coverages and under vacuum conditions. We have also determined the influence of the substrate and thickness of the films on their morphology, electronic structure and adhesion strength/wear resistance. This article is organized as follows: first we explore the structure of the films by AFM, then, we characterize the systems by XPS and MFM, and finally we explore their electronic structure by STS.

2. Experimental

Fullerene films were grown by sublimation of C_{60} (Sigma–Aldrich Company, USA, 99.5%) on clean Au films deposited onto glass (250 nm gold thickness, Arrandees™), freshly cleaved highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), naturally oxidized Si(1 0 0) surfaces and glass. An Edwards 360 metal coater operating at 10^{-6} Torr was used for the deposition. Films were simultaneously prepared on all four kinds of substrates mounted at the same distance and geometry from the C_{60} source, in single evaporation experiments, to assure similar preparation conditions at each given film thickness. The films were then stored in ambient conditions for several days and finally cleaned under nitrogen flux immediately before characterization.

Film morphology was characterized by imaging the samples with an atomic force microscope (Nanoscope IIIa, Digital Instrument/Veeco) operating in the contact mode, with silicon nitride tips. The chemical composition of the films and the nature of the chemical bonds of the species present were corroborated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Photoelectrons were excited with a Mg $K\alpha$ source (XR50, Specs GmbH) and detected with a hemispherical electron energy analyzer (PHOIBOS 100, Specs GmbH). A two-point calibration of the energy scale was performed using sputter-cleaned gold (Au $4f_{7/2}$, binding energy BE = 84.00 eV) and copper (Cu $2p_{3/2}$, BE = 933.67 eV) foils.

Electronic properties of the films were determined by STS measurements using a scanning tunneling microscope (Nanoscope IIIa, Digital Instruments/Veeco) operating in air at room temperature. Pt–Ir tips were used for these measurements. The tunneling current vs bias voltage (I vs V) curves were averaged over at least three different regions of the samples. The dI/dV plots shown in this paper are the average of ten measurements. These measurements were taken under the same experimental conditions, but performed on different regions of each sample. Smoothing of the dI/dV plots was performed by using the Savitzky–Golay differentiation [50].

Film thickness was determined by AFM measurements of films grown by stencil lithography patterning through a hexagonal mask, in parallel with the other C_{60} films. The height difference between the masked and the exposed regions has been taken as a measure of the film thickness of the set of samples grown under the same experimental conditions, taking into account that once the film has nucleated, film thickness growth, on average, proceeds independent of the substrate employed [51].

Magnetic force gradient (MFM) and topographic sample images were obtained simultaneously with a NanoScope IIIa scanning probe microscope (Digital Instruments/Veeco) at room temperature in air. The microscope was operated in the tapping/lift™ scanning mode, i.e., the AFM tip was made to scan the sample at different heights above the topographic height of the sample at each point in order to separate short range topographic effects from long range magnetic signals. Lift-heights ranging from 25 to 100 nm were selected. Images were taken at a scanning rate of 1 Hz using a MESP (60–100 kHz, 1–5 N/m) scanning probe

coated with a magnetic CoCr alloy thin film. In addition, silicon FESP tips with the same range of frequency, force constant and dimensions, but uncovered (non magnetic) were used to compare the contrast phase signal obtained with both tips at different heights of the sample. This procedure was also applied with the bare substrates. Prior to acquiring images, the tips were exposed to a 0.3 T magnetic field.

3. Results and discussion

3.1. AFM characterization

Fig. 1 shows AFM images of C_{60} films of different thickness (h); that were grown by sublimation on the native SiO_x substrates. AFM images show that the films are formed by nanometric aggregates that entirely cover the SiO_x surface.

The average size (d) of the aggregates increases from ≈ 20 to ≈ 70 nm as h is increased from 3 nm (≈ 4 monolayers) to 70 nm (≈ 100 monolayers) and remains constant for thicker films, as determined by power spectral density analyses (right panel in Fig. 1). The mean square roughness

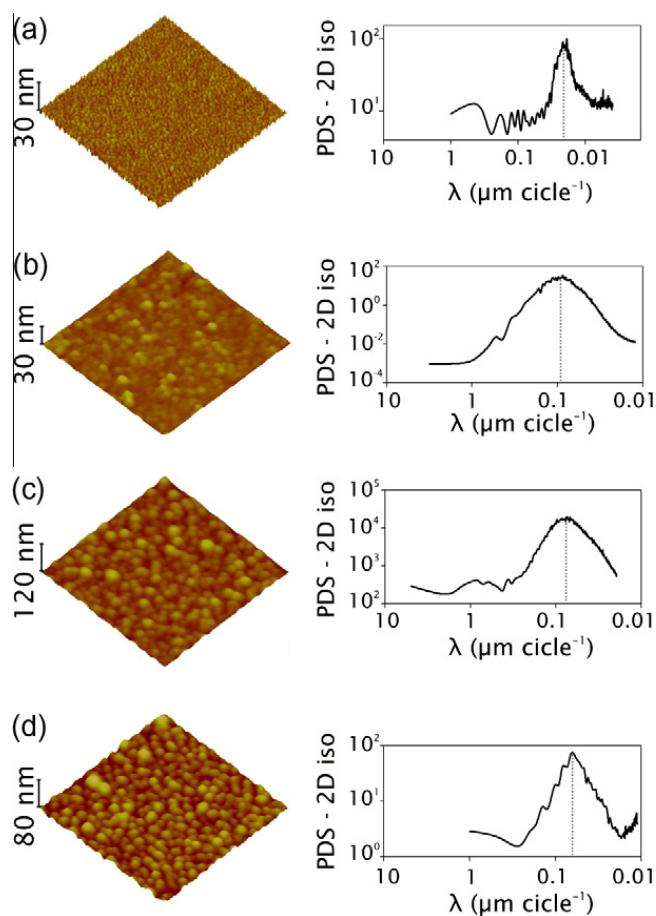


Fig. 1. Left: three-dimensional AFM images ($1 \times 1 \mu m^2$, contact mode) of C_{60} films with different thickness (h) on silicon oxide substrates. Right: power spectral density (PSD) data corresponding to the AFM images on the left, after high-pass filtering. The grey lines indicate the average grain size (d). (a) $h = 3$ nm and $d = 19$ nm. (b) $h = 40$ nm and $d = 55$ nm. (c) $h = 70$ nm and $d = 74$ nm. (d) $h = 100$ nm and $d = 60$ nm.

(R_q) corresponding to the films with h of 3, 40, 70 and 100 nm are 1.06, 1.13, 2.75 and 3.46 nm, respectively.

Comparing h and R_q for each film, we note that for thin films ($h = 3$ nm) the roughness is 35.3% of the total film thickness, that is, the film topographical morphology is very irregular. On the other hand, the roughness parameter for the films with h of 40, 70 and 100 nm is 2.8%, 3.9% and 3.5% of the film thickness, respectively, which suggests a high degree of smoothness.

We observe that the films with $h > 70$ nm exhibit good adherence to the substrates, remaining stable under repetitive scanning with the AFM tip in the contact mode. In contrast, the adherence and wear resistance are poor for films with $h = 3$ nm, where repetitive scans with the tip finally open a window. In the irregular morphology present in the 3 nm thick films we expect that the outer C_{60} molecules exhibit weak van der Waals interactions so that the outer layer can be easily removed by the AFM tip. On the contrary, thicker films consist of large clusters where one expects stronger molecular interactions, and accordingly, the C_{60} molecules remain stable under tip scanning. We also note that the variations in the film thickness is accompanied by a change in the sample color from a pale brown ($h = 3$ nm) to green–blue ($h > 40$ nm). As we will see later, this color change is not related to the gap value and is mainly due to a light interference phenomenon.

Each film thickness was estimated by stencil lithography of a sample prepared in parallel with the continuous films (Fig. 2a). The height difference between the masked and exposed regions (Fig. 2b) has been taken as a measure of the film thickness for the set of samples grown during the same C_{60} sublimation experiment.

Fig. 3 shows high-pass filtered images for films of similar thicknesses grown in different sublimations on oxidized Si, HOPG, Au and glass. The images reveal a similar aggregate morphology irrespective of the substrate, but in the films grown on Au, the size of aggregates and the channels separating them are larger than on other substrates. While the high-pass filtered images allow a direct and easy comparison of the aggregate size, it loses the z-component of the image. The conventional top-view images in Fig. 4 illustrate the difference in film structure providing also information in the z-direction. Here we show C_{60} films prepared simultaneously in the same evaporation chamber on oxidized Si (Fig. 4a) and Au (Fig. 4b), both with a thickness of $h \approx 30$ nm. The images not only reveal larger aggregates for the C_{60} film grown on Au, but

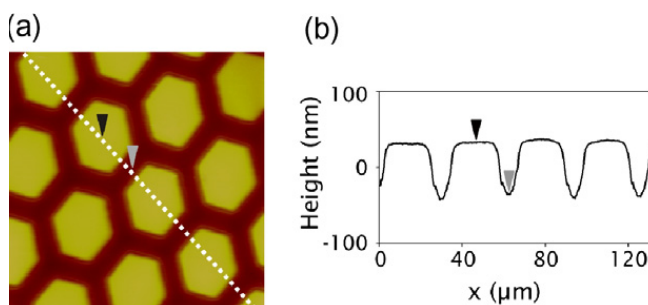


Fig. 2. (a) AFM image (2D view, $1 \times 1 \mu m^2$) of a patterned C_{60} film on SiO_x/Si . (b) Cross section profile across the dashed line in (a); the height difference between the black and grey arrows is $h = 70$ nm.

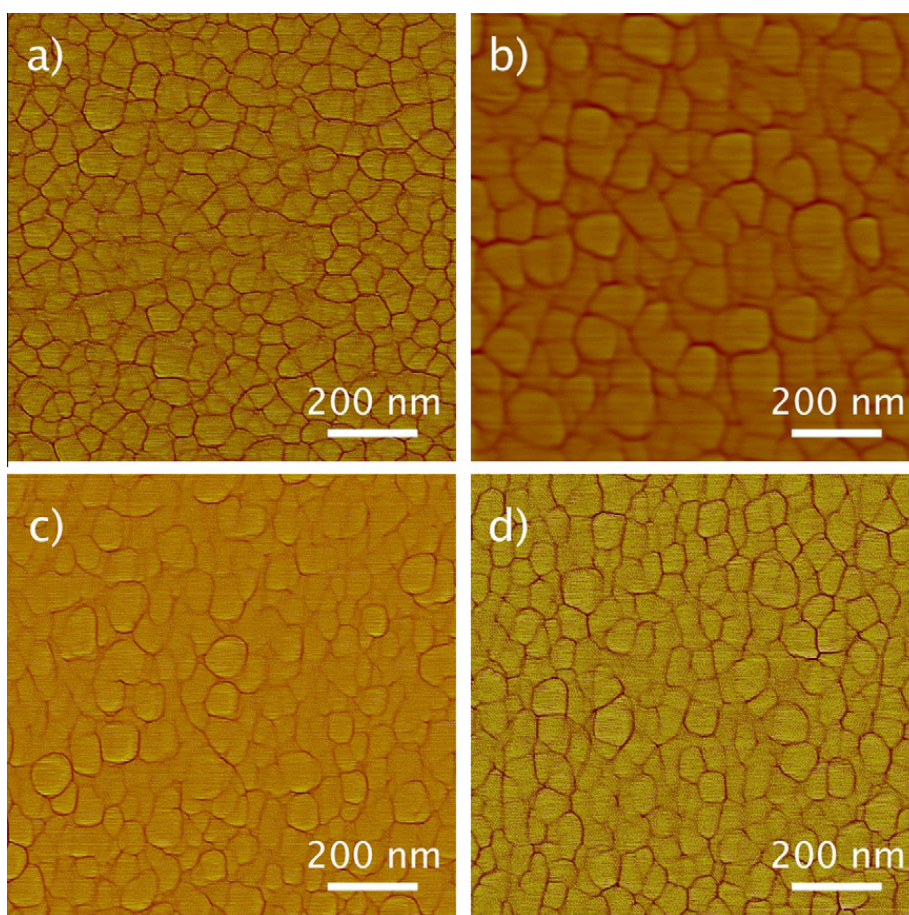


Fig. 3. AFM images (2D view, high pass filtered, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of C_{60} films grown in different sublimations on different substrates. (a) Si, $h = 100$ nm, (b) Au, $h = 140$ nm, (c) HOPG $h = 80$ nm, (d) glass, $h = 100$ nm.

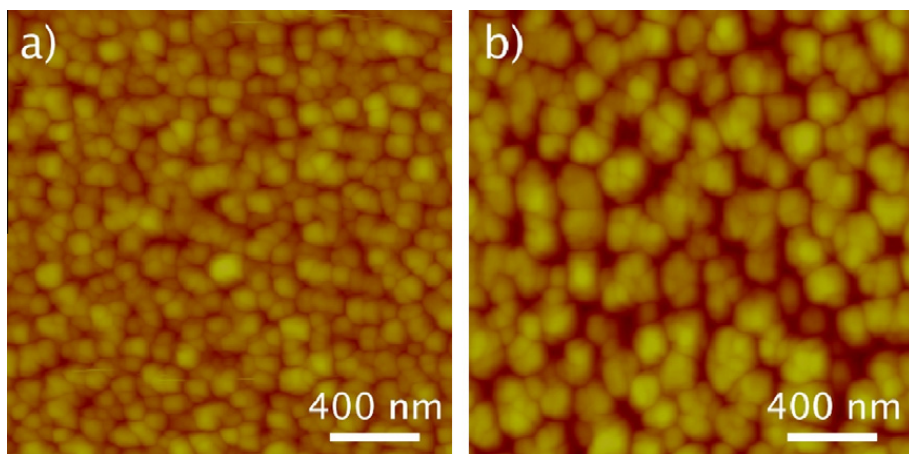


Fig. 4. AFM images (2D view, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) of C_{60} films ($h = 30$ nm) prepared simultaneously on (a) oxidized Si(1 0 0) and (b) Au.

also a smaller connectivity between them, since they are separated by wider and deeper channels. The difference between aggregate size in Fig. 4, can be explained if we consider that, for submonolayer coverages, the C_{60} molecules have higher mobility on Au, facilitating the formation of large islands [21] and trenches, in contrast to what happens to the films grown on SiO_x , HOPG or glass where the first C_{60} molecules are isolated and dispersed on the surfaces, forming many more cluster seeds [15,52]. As a result,

at higher coverages, the films grown on Au show larger clusters than those obtained on the others substrates (SiO_x , HOPG and glass).

3.2. XPS data

The XPS data for C_{60} films deposited onto SiO_x ($h = 70$ nm) are presented in Fig. 5. The survey spectrum (Fig. 5a) exhibits a strong C signal. Some O and only small

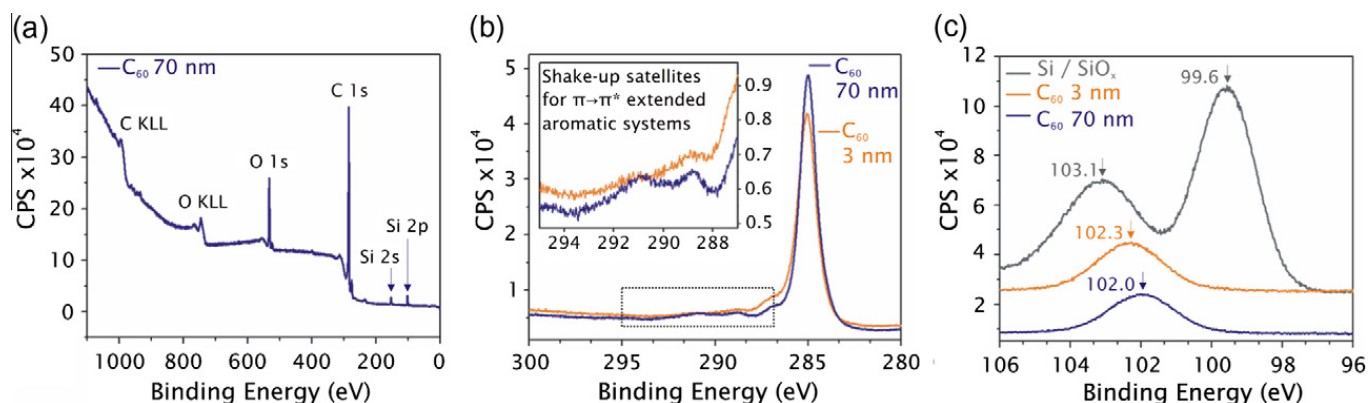


Fig. 5. XPS data for C_{60} films on oxidized silicon support: (a) survey spectrum (70-nm film), (b) C 1s spectra for 3 nm (orange) and 70 nm (blue) thick C_{60} films. Inset shows shake-up satellites attributable to C_{60} presence (c). Comparison Si 2p region between the same two C_{60} films and a SiO_x/Si reference (grey curve). C_{60} films interact with silicon substrate and show a kind of SiO_xC_y species (102.2 ± 0.1 eV) [56]. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

amounts of Si are detected, in agreement with the film thickness and morphology (almost complete coverage of SiO_x by C_{60}) as determined by AFM. The atomic ratio between O and Si is roughly 4:1. The excess O can be associated with the extreme reactivity of C_{60} crystals to (atmospheric) oxygen [53], which quickly penetrates into the bulk fullerene. No traces of metallic contaminants can be observed in the spectra.

Fig. 5b shows XPS spectra of C 1s core level and shake-up satellites (inset in Fig. 5b) for C_{60} with film thicknesses of 3 nm (orange)¹ and 70 nm (blue),¹ and a large peak at 285 eV, typical for C_{60} films. The absence of components at energies below 283 eV is indicative of the lack of Si–C bonding in the films [17,25,54]. The inset in Fig. 5b illustrates the expanded region covering the C1s shake-up satellites. We resolved by high-resolution photoelectron spectroscopy two peaks for the deposited C_{60} film at 3.7 and 6 eV relative to the C1s binding energy; these results are consistent with two of the four peaks obtained in the report by Enkvist [55]. This result indicates that no significant degradation of the C_{60} films takes place under our experimental conditions.

Fig. 5c shows XPS spectra of the Si 2p core level region for a SiO_x/Si reference surface and C_{60} films of 3 and 70 nm thickness on $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$. For the reference surface, two peaks are seen at 99.6 and 103.1 eV corresponding to Si^0 (Si–Si) and Si^{+4} (SiO), respectively. For the fullerene films, only one peak is found at 102.3 eV (3 nm film) or 102.0 eV (70 nm film) corresponding to Si^{+3} . By analogy with reports on oxidation of SiC [56], we can conclude that the SiO_x – C_{60} interface is mainly composed by SiO_xC_y .

3.3. MFM characterization

MFM was used to characterize magnetic properties of the C_{60} films. In order to enhance the magnetic contrast we used hexagonally patterned C_{60} films prepared by stencil lithography, as shown in Fig. 2. In Fig. 6 we show the topographic image (a) and magnetic phase contrast (b) of these films on glass. Magnetic contrast concentrated on

the hexagons is evident in the C_{60} film as shown in Fig. 6b. On the other hand, the same experiments (Fig. 6c–d) under identical imaging conditions but using a non-magnetic tip give no evidence of the hexagons in the phase contrast magnetic image (Fig. 6d). Similar results are obtained for the C_{60} films deposited on the different substrates used in this work. Therefore, the MFM characterization indicates that our films are magnetic. While pristine van der Waals C_{60} crystals are diamagnetic, this behavior changes when the sample is exposed to oxygen under the action of the visible light [17]. These conditions apply to our films exposed to light under atmospheric conditions, since they contain excess amounts of oxygen as shown in the XPS data (Fig. 5a). It is known that light exposure during 2.5 h brings noticeable features of ferromagnetism: non-linear magnetization process at low fields and magnetization increases related to an increase in the exposure time [42,53].

The MFM images at high resolution (insets in Fig. 6a–b) show that the magnetic field corresponds closely to the C_{60} aggregates present on the glass substrate. However, a detailed analysis of these images indicates that the magnetic contrast does not directly map onto the aggregates, consistent with locally induced polymerization of C_{60} films [45]. After having verified that our films exhibit the ferromagnetic behavior expected for C_{60} exposed to oxygen and light we will characterize their electronic properties and discuss them in relation to previous work obtained under UHV conditions.

3.4. STS: electronic properties

Typical curves of tunneling current vs. bias voltage for C_{60} films prepared on three different substrates are shown in Fig. 7. We used metallic (Au), semi-metallic (HOPG) and semiconductor (oxidized Si) substrates in order to gain insight on the influence of the substrate on the electronic structure of C_{60} films on materials with different bulk electronic properties. As a way to calibrate our STS measurements, we first measured the averaged I/V curves for the bare substrates (Fig. 7, left panels). The I/V curve for Au shows an almost linear behavior,

¹ For interpretation of the references to colour in this figure, the reader is referred to the web version of this article.

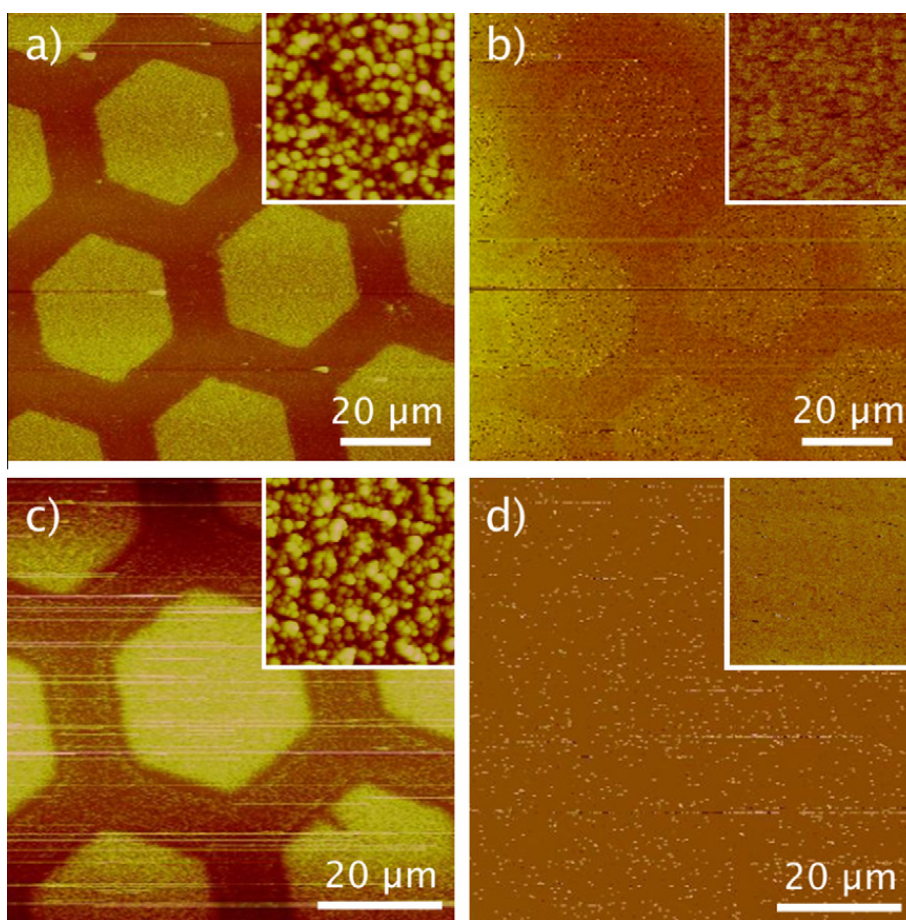


Fig. 6. (a and b) MFM images of patterned C_{60} films on glass. (a) Topographic image, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$; inset: detail of the hexagon ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) (b) magnetic phase contrast, 25 nm lift scan height, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$; inset: detail of the hexagon ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$). (c and d) AFM images of patterned C_{60} films on glass. (c) Topographic image, tapping mode, $72.7 \times 72.7 \mu\text{m}^2$; inset: detail of the hexagon ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$). (d) Phase contrast, 25 nm lift scan height, $72.7 \times 72.7 \mu\text{m}^2$; inset: detail of the hexagon ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$).

as expected for metallic conductors [57]. In contrast, those recorded for $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ show zero current near the Fermi level, typical of semiconductors [58]. Meanwhile, the observed behavior for HOPG is intermediate between Au and $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$. On the other hand, all I/V curves for the C_{60} films (Fig. 7, right panels) exhibit a response characteristic of semiconductor materials. Comparing the curves on the left of Fig. 7 with the curves on the right, it is clear that C_{60} masks the electronic properties of the pristine sample surfaces. For Au and HOPG, the change is very dramatic, while for $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ the only difference is that the width in the zero current response is greater for $C_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ than for $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$, thus suggesting that the gap for the C_{60} film is larger than the corresponding for pristine support. The main difference observed between the three curves on the right is that the width of the linear response current region is greater for C_{60}/Au than for either C_{60}/HOPG or $C_{60}/\text{SiO}_x/\text{Si}$, which suggests that the gap width for the C_{60} film evaporated onto Au is higher than on either SiO_x or HOPG. While this same trend is observed for ultrathin C_{60} films (thickness < 1 ML) in UHV, where the gap is larger on Au [17,36–40] than on either Si [25,33–35], or HOPG [41]), it is very unlikely that STS can detect charge transfer from the substrate to films several layers high.

A better indication of the electronic state of a sample-surface and charge transfer processes involved can be obtained from the derivative tunneling spectra, dI/dV , (Fig. 8) which is a measure of the local density of states (LDOS) of a surface [59]. Our main objective was to quantify and compare the gap for all the fullerene films. The averaged derivative STS spectra for Au, HOPG and $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ were obtained at constant sample-tip separation conditions given by sample biases of 1.0, 0.5 and 2.0 V, respectively and a current of 1.0 nA.

The spectrum for Au (Fig. 8a) shows the expected metallic behavior, with a little curvature close to the Fermi level. On the other hand, the spectrum for HOPG (Fig. 8b) shows a slightly asymmetric parabolic shape of LDOS around the Fermi level as already reported for HOPG conductance data in ambient conditions [60,61].

Moreover, the spectrum for $\text{SiO}_x/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ exhibits a semiconductor behavior with a gap of 1.0 ± 0.1 eV. It shows good agreement with the values obtained in Refs. [62,63] and indicates that the average SiO_x thickness is at least 0.2 nm [62]. Our results are consistent with those reported in the literature, thus indicating that the ambient experimental conditions employed (open air and room temperature) are not responsible for the variations measured between bare and C_{60} -covered surfaces.

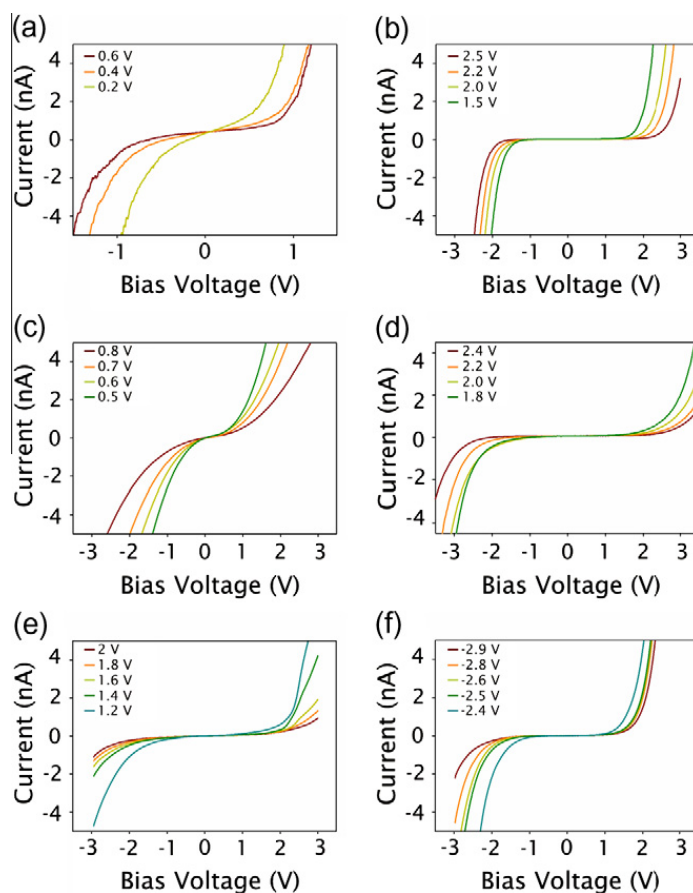


Fig. 7. I/V curves for bare substrates (left side) and C_{60} films (right side). All curves were taken at sample bias range from -3 V to $+3$ V and $I = 1.0$ nA. (a) Au, (b) C_{60}/Au , (c) HOPG, (d) $C_{60}/HOPG$, (e) SiO_x and (f) C_{60}/SiO_x .

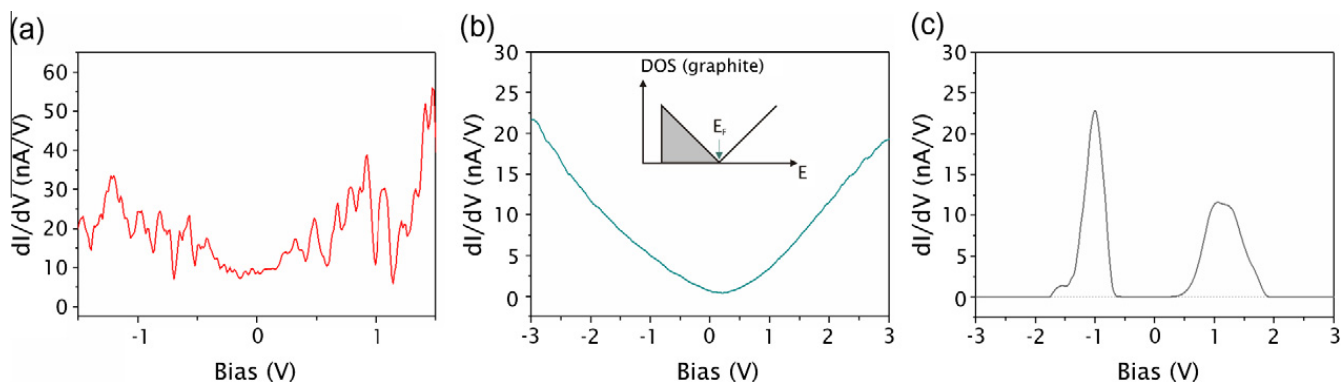


Fig. 8. The dI/dV curves measured for (a) Au (sample bias: 1 V), (b) HOPG (sample bias: 0.5 V) and (c) $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ (sample bias: 2 V) respectively. The current used in all spectra was 1.0 nA.

Fig. 9 shows dI/dV spectra for C_{60} films of different thicknesses prepared on $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$. Our purpose was to address the electronic behavior of $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ system as the film thickness increases. **Fig. 9(a)** shows the STS spectrum for the 3 nm thick film (4 ML). The band gap obtained was 1.4 ± 0.1 eV with HOMO and LUMO at -1.0 and $+0.4$ eV, respectively. The Fermi level is shifted toward the LUMO band, which implies that there is a charge transfer from the $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ substrate to C_{60} consistent with the XPS data shown in **Fig. 5c** for the Si 2p signal, and in agreement with the results reported by Wang et al. for this system [17].

Fig. 9(b–d) summarizes STS data recorded for films thicker than 57 ML (40 nm). The gap values obtained are 1.6 ± 0.1 , 1.6 ± 0.1 and 1.7 ± 0.1 eV, with HOMO energies of -0.7 , -0.8 and -0.8 eV, and LUMO energies of 0.9, 0.8 and 0.9 eV for 40, 70 and 100 nm film-thicknesses, respectively. These results show that the gap is independent of thickness for smooth and thicker films and that their value correlates well with the gap for free C_{60} molecules [35], thus discarding the possibility that the film color could be caused by changes in the HOMO–LUMO position. In addition, we did not observe a LUMO shift towards the Fermi level (the spectra are symmetrical), suggesting that

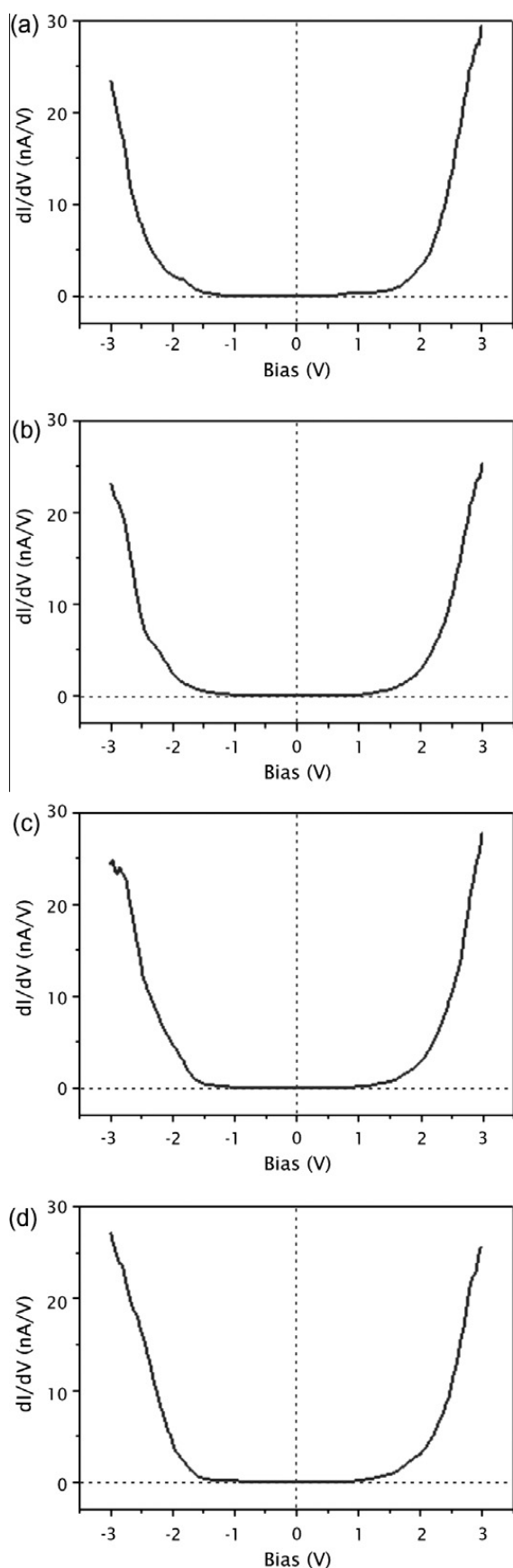


Fig. 9. STS spectra of $C_{60}/SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$ for different film thicknesses: (a) 3 nm, (b) 40 nm, (c) 70 nm and (d) 100 nm. All curves were taken at sample bias of -3 V and current of 1.0 nA. The dashed line is shown to aid the gap visualization, and shows the symmetry with respect to the Fermi level.

there is no detectable charge transfer between Si and the outer C_{60} molecules, as expected for films with these thicknesses. In conclusion, we found that at high coverages (>57 ML) of C_{60} molecules deposited on $SiO_x/Si(1\ 0\ 0)$, the electronic characteristics of C_{60} films are very similar to those for C_{60} .

We have also tested the electronic properties of C_{60} films grown on Au and HOPG (Fig. 10). The clean Au and HOPG substrates exhibit ambient dI/dV curves typical of conducting materials (Fig. 8). However, after C_{60} deposition, the dI/dV plots show a semiconductor behavior with a gap of 1.6 ± 0.1 eV (HOMO = -0.8 eV and LUMO = $+0.8$ eV) and 2.5 ± 0.1 eV (HOMO = -1.3 eV and LUMO = $+1.2$ eV) for $C_{60}/HOPG$ and C_{60}/Au , respectively. Both films have a thickness of 70 nm (100 ML of C_{60}) and show symmetrical behavior with respect to the Fermi level. The gap for $C_{60}/HOPG$ is close to that obtained both for bulk C_{60} , and for the $C_{60}/SiO_x/Si$ film at the same coverage as above. In contrast, the gap of 2.5 ± 0.1 eV obtained for C_{60}/Au is higher than that for $C_{60}/HOPG$ and Si substrate-surfaces, and comparable to those reported for single molecules and 1 ML of C_{60} deposited onto Au (gap values of 2.3–2.8 eV) [36–40]. The difference in the gap values measured for C_{60}/Au with respect to the C_{60} films

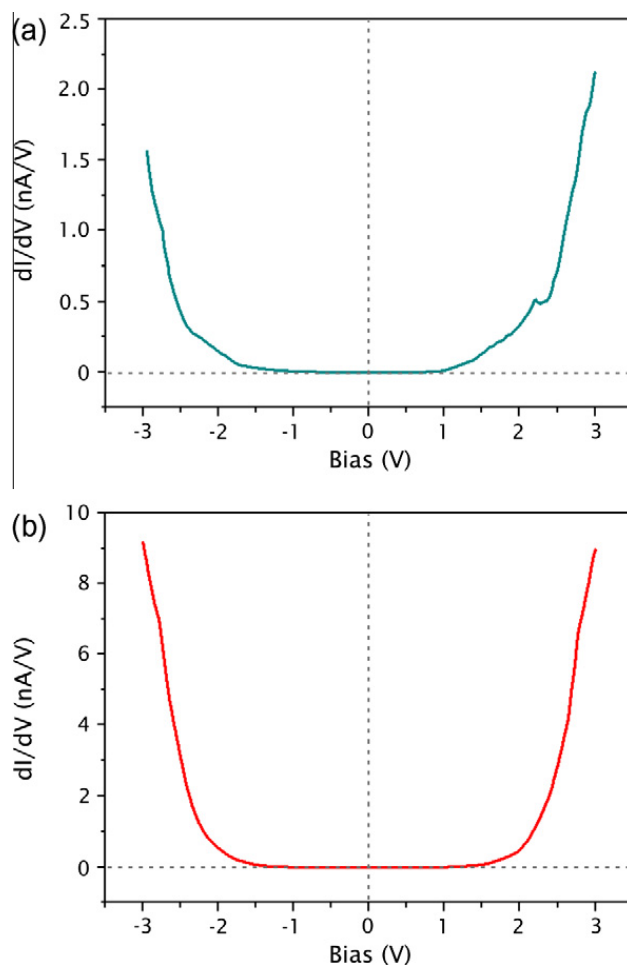


Fig. 10. STS spectra of (a) $C_{60}/HOPG$ and (b) C_{60}/Au taken at sample bias of -3 V and current of 1.0 nA. The dashed line aids to visualize the gap of the film and shows the symmetry with respect to the Fermi level. The film thickness in both cases is 70 nm.

on the other substrates can, in principle, have multiple origins. While at first it is tempting to assign this value to charge transfer from Au to C₆₀, as for ultrathin C₆₀ films, *dI/dV* curves are symmetric, essentially ruling out this possibility.

We next consider the structural differences in these films. Fernández-Torrente et al. [36] have shown that, for C₆₀ films on Au(1 1 1), the gap obtained by STS changes in relation to the molecular environment. The differences in gap values measured for C₆₀/Au(1 1 1), with respect to the other substrates, seems to imply that the molecular environment for C₆₀ on Au is different from the one in C₆₀/SiO_x/Si(1 0 0) and C₆₀/HOPG. If we take into account that the fullerene films were prepared simultaneously, in single evaporation experiments and with the same experimental setup, on all substrates, such preparation conditions imply that the mass of deposited fullerenes per unit surface area is the same for each sample, except perhaps during the very early stages of nucleation. However, once the steady growth state [51] is assumed to set in, (Fig. 4, $h \approx 30$ nm) the C₆₀ films on Au (Fig. 4b) portray larger fullerene aggregates, and wider and deeper channels between them, than for example, on oxidized silicon (Fig. 4a). Bearing in mind that the mass of deposited fullerenes per unit surface area must be the same for each sample, under the same preparation conditions, the different morphologies could imply a local lowering of C₆₀ density in the more extended grain-boundaries, resulting in a smaller number of C₆₀ neighbors within the grain-boundaries. While this factor locally produces an increase in gap values, it is little likely that this change is detected by STS on an individual grain. Given that the initial thicknesses are comparable for all four kinds of substrates, these differences in gap values on Au could be a post-preparation effect, as we discuss below.

The fact that the electronic properties of the C₆₀ films are not strongly modified by ambient conditions is at first surprising, particularly considering that their magnetic properties are modified. It has been reported that oxygen physisorbs (with a very small charge transfer) onto fullerene films, decreasing dramatically their conductivity [48]. Two distinct types of adsorbed oxygen were proposed [46]: oxygen incorporated at intergrain boundaries that rapidly quenches electronic transport, decreasing the intrinsic conductivity of C₆₀ by one or two orders of magnitude, and oxygen at interstitial spaces of the C₆₀ crystallites, resulting from slow diffusion, that lowers the conductivity of the material by about another two orders of magnitude. It has been shown, as well, that water diffusion is also important in C₆₀ film degradation [49]. In principle, our results can be explained considering the kind of oxygen present in our C₆₀ films and the different types of electronic measurements made by us and by other researchers. We propose that in our thicker film (where $d \approx h$) on Si, Au and HOPG, with nanometer sized grains, the dominant kind of physisorbed oxygen is at domain boundaries, so that it does not affect the molecular conductance measured by STS. Here we must recall that STS measures local properties resulting from electron transfer inside each nanometer-sized aggregate, and not the average properties of the films measured in other work, with non-local probes, where the contribution of domain

boundaries is larger. In the case of C₆₀/Au, the larger grain boundary regions possibly enable a faster incorporation of oxygen at grain boundaries, that in turn could then interdiffuse into the grains, producing both swelling [45] and lowering of the conductivity, thus contributing to the increased gap of 2.5 eV observed for C₆₀/Au. In this case, the oxygen, initially incorporated into the more extended and deeper grain boundary regions of the film, can diffuse to interstitial C₆₀ sites, thus effectively decreasing the local conductivity in the STS measurements. In summary, of the possible effects that could concurrently be responsible for the larger local band gap of C₆₀ films on Au: charge transfer from the substrate to C₆₀ molecules, as in ultra thin films; a local lowering of the grain-boundary packing density; and diffusion of oxygen to interstitial C₆₀ sites; the latter is most probably the cause of the increase in the measured band gap on Au.

4. Conclusions

We have investigated the structure, chemical composition, magnetic and local electronic properties of thin C₆₀ films (film thickness ≥ 4 ML) grown by sublimation on native silicon oxide, Au films, highly oriented pyrolytic graphite and glass, and subsequently exposed to ambient conditions. The films exhibit a structure consisting of nanometric aggregates, whose size increases with film thickness, irrespective of the substrate. Larger aggregates are systematically found on Au. The XPS data indicate no significant degradation of the C₆₀ film although important amounts of oxygen are present in the films. The MFM data confirm that oxygen and light impact on the magnetic properties of C₆₀. In contrast, the STS measurements show little influence of ambient conditions on the local electronic properties. In fact, they are similar to those reported for ultrathin films grown and studied on the same substrates in UHV, i.e., in the absence of oxygen. For 4 ML of C₆₀ on SiO_x, XPS data indicate the formation of a SiO_xC_y interface, in agreement with STS data showing charge transfer from SiO_x to C₆₀. The gap values for this film are close to those obtained in previous reports at lower coverages. On the other hand, thicker C₆₀ films on SiO_x/Si and HOPG have gap values similar to those found for bulk C₆₀. In contrast, the electronic properties for C₆₀ films on Au films show a larger gap value than those obtained on either HOPG or oxidized Si surfaces that, in our case, could be attributed to changes in the thin film structure, as a result of deep and extended domain boundaries. These extended boundaries on Au could facilitate the diffusion of oxygen to interstitial C₆₀ sites, thereby increasing the band gap. The good adhesion and wear resistance of the thicker C₆₀ films ($40 \text{ nm} < h < 100 \text{ nm}$), as well as the nearly constant local HOMO–LUMO gap on each substrate could become relevant for applications requiring manipulation, storage and operation under ambient conditions.

Acknowledgments

We acknowledge financial support from ANPCyT (Argentina, PICT06-621, PAE 22711, PICT-CNPQ 08-019), Gobierno de Canarias (ID20100152 ACIISI), MICIIN (Spain,

CTQ2008-06017/BQU), Spain, the National Autonomous University of Mexico (UNAM; grant DGAPA-IN100610), from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT; grant No. 127299) is greatly appreciated. O. A.-S. is grateful to the Posgrado en Ciencias Químicas UNAM and to CONACYT for a PhD fellowship.

References

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [2] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* 347 (1990).
- [3] S.A. Claridge, A.W. Castleman, S.N. Khanna, C.B. Murray, A. Sen, P.S. Weiss, *ACS Nano* 3 (2009).
- [4] C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J.M. Halls, D. Laird, S. Jia, S.P. Williams, *Advanced Materials* 22 (2010) 3839.
- [5] L. Grausova, J. Vacik, V. Vorlicek, V. Svorcik, P. Slepicka, P. Bilkova, M. Vandrovцова, V. Lisa, L. Bacakova, *Diamond and Related Materials* 18 (2009) 578.
- [6] D.M. Gruen, S. Liu, A.R. Krauss, J. Luo, X. Pan, *Applied Physics Letters* 64 (1994) 1502.
- [7] D. Chen, R. Workman, D. Sarid, *Surface Science* 344 (1995).
- [8] E. Radeva, V. Georgiev, L. Spassov, N. Koprinarov, S. Kanev, *Sensors and Actuators B: Chemical* 42 (1997) 11.
- [9] J.-S. Shih, Y.-C. Chao, M.-F. Sung, G.-J. Gau, C.-S. Chiou, *Sensors and Actuators B: Chemical* 76 (2001) 347.
- [10] N.-Y. Pan, J.-S. Shih, *Sensors and Actuators B: Chemical* 98 (2004) 180.
- [11] H.-W. Chang, J.-S. Shih, *Sensors and Actuators B: Chemical* 121 (2007).
- [12] R.M. Fleming, A.P. Ramirez, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.C. Haddon, S.M. Zahurak, A.V. Makhija, *Nature* 352 (1991).
- [13] H. Park, J. Park, A.K.L. Lim, E.H. Anderson, A.P. Alivisatos, P.L. McEuen, *Nature* 407 (2000).
- [14] Y.Z. Li, M. Chander, J.C. Patrin, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley, *Science* 253 (1991) 429.
- [15] T. Hashizume, X.D. Wang, Y. Nishina, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Kuk, T. Sakurai, *Japan Journal of Applied Physics* 31 (1992) L880.
- [16] H. Xu, D.M. Chen, W.N. Creager, *Physical Review Letters* 70 (1993) 1850.
- [17] A.M. Rao, P. Zhou, K.A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster, *Science* 259 (1993) 955.
- [18] P. Moriarty, M.D. Upward, A.W. Dunn, Y.R. Ma, P.H. Beton, D. Teehan, *Physical Review B* 57 (1998) 362.
- [19] K. Sakamoto, D. Kondo, Y. Ushimi, A. Kimura, A. Kakizaki, S. Suto, *Surface Science* 438 (1999) 248.
- [20] J.I. Pascual, J. Gómez-Herrero, C. Rogero, A.M. Baró, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejón, J.M. Soler, *Chemical Physics Letters* 321 (2000) 78.
- [21] E.I. Altman, R.J. Colton, *Surface Science* 279 (1992) 49.
- [22] A.J. Maxwell, P.A. Brühwiler, D. Arvanitis, J. Hasselström, M.K.-J. Johansson, N. Märtensson, *Physical Review B* 57 (1998) 7312.
- [23] C. Cepek, I. Vobornik, A. Goldoni, E. Magnano, G. Selvaggi, J. Kröger, G. Panaccione, G. Rossi, M. Sancrotti, *Physical Review Letters* 86 (2001) 3100.
- [24] M. Grobis, X. Lu, M.F. Crommie, *Physical Review B* 66 (2002) 161408.
- [25] A.W. Dunn, E.D. Svensson, C. Dekker, *Surface Science* 498 (2002).
- [26] S. Suto, K. Sakamoto, T. Wakita, C.-W. Hu, A. Kasuya, *Physical Review B* 56 (1997) 7439.
- [27] D. Kondo, K. Sakamoto, H. Takeda, F. Matsui, K. Amemiya, T. Ohta, W. Uchida, A. Kasuya, *Surface Science* 514 (2002) 337.
- [28] L.-L. Wang, H.-P. Cheng, *Physical Review B* 69 (2004) 165417.
- [29] H. Yu, J. Yan, Y. Li, W.S. Yang, Z. Gu, Y. Wu, *Surface Science* 286 (1993) 116.
- [30] S. Suto, A. Kasuya, C.W. Hu, A. Wawro, K. Sakamoto, T. Goto, Y. Nishina, *Thin Solid Films* 281–282 (1996) 602.
- [31] S. Szuba, R. Czajka, A. Kasuya, A. Wawro, H. Rafii-Tabar, *Applied Surface Science* 144–145 (1999) 648.
- [32] D.J. Kenny, R.E. Palmer, *Surface Science* 447 (2000) 126.
- [33] X. Yao, T.G. Ruskell, R.K. Workman, D. Sarid, D. Chen, *Surface Science* 366 (1996) L743.
- [34] X. Yao, R.K. Workman, C.A. Peterson, D. Chen, D. Sarid, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 66 (1998) S107.
- [35] H. Wang, C. Zeng, Q. Li, B. Wang, J. Yang, J.G. Hou, Q. Zhu, *Surface Science* 442 (1999) L1024.
- [36] I. Fernández Torrente, K.J. Franke, J.I. Pascual, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 184001.
- [37] X. Lu, M. Grobis, K.H. Khoo, S.G. Louie, M.F. Crommie, *Physical Review B* 70 (2004) 115418.
- [38] C. Rogero, J.I. Pascual, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *The Journal of Chemical Physics* 116 (2002) 832.
- [39] F. Schiller, M. Ruiz-Oses, J.E. Ortega, P. Segovia, J. Martinez-Blanco, B.P. Doyle, V. Perez-Dieste, J. Lobo, N. Neel, R. Berndt, J. Kroger, *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006) 144719.
- [40] G. Schull, N. Néel, M. Becker, J. Kröger, R. Berndt, *New Journal of Physics* 10 (2008).
- [41] M. Nakaya, Y. Kuwahara, M. Aono, T. Nakayama, *Small* 4 (2008) 538.
- [42] Y. Murakami, H. Suematsu, *Pure and Applied Chemistry* 68 (1996) 1463.
- [43] A. Kumar, D.K. Avasthi, J.C. Pivin, *Applied Physics Express* 1 (2008) 125002.
- [44] O.E. Kvyatkovskii, I.B. Zakharovab, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures 16 (2008) 574.
- [45] T.L. Makarova, K.-H. Han, P. Esquinazi, R.R. Silva, Y. Kopelevich, I.B. Zakharov, B. Sundqvist, *Carbon* 41 (2003) 1575.
- [46] B. Pevzner, A.F. Hebard, M.S. Dresselhaus, *Physical Review B* 55 (1997).
- [47] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Nanotechnology in carbon materials*, in: G.L. Timp (Ed.), *Nanotechnology*, Springer-Verlag, New York, 1998, pp. 285–330.
- [48] M. Foley, C. Ton-That, L. Kirkup, in: A. Barnhoorn, J.D. Fitz Gerald, I. Jackson, T.J. Senden (Eds.), *31st Annual Condensed Matter and Materials Meeting*, Australian Institute of Physics, Wagga Wagga, 2007.
- [49] H.B. Yang, Q.L. Song, C. Gong, C.M. Li, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010).
- [50] A. Savitzky, M.J.E. Golay, *Analytical Chemistry* 36 (1964) 1627.
- [51] P.C. dos Santos Claro, P.L. Schilardi, B. Blum, M.F. Castez, R.C. Salvarezza, *Physical Review B* 76 (2007).
- [52] X.D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina, T. Sakurai, *Physical Review B* 47 (1993) 15923.
- [53] T.L. Makarova, B.B. Liu, B. Sundqvist, *AIP Conference Proceedings* 591 (2001).
- [54] M. De Seta, N. Tomozeiu, D. Sanvitto, F. Evangelisti, *Surface Science* 460 (2000).
- [55] C. Enkvist, S. Lunell, B. Sjogren, P.A. Bruhwiler, S. Svensson, *The Journal of Chemical Physics* 103 (1995) 6333.
- [56] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, H. Glénat, E. Bêche, E. Laborde, F. Audubert, *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010).
- [57] H. Yu, L.J. Webb, J.R. Heath, N.S. Lewis, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 252111.
- [58] K. Xue, H.P. Ho, J.B. Xu, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007) 2886.
- [59] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Physical Review B* 31 (1985) 805.
- [60] Z. Klusek, P. Kowalczyk, P. Byszewski, *Vacuum* 63 (2001) 145.
- [61] Z.-Y. Yang, H.-M. Zhang, C.-J. Yan, S.-S. Li, H.-J. Yan, W.-G. Song, L.-J. Wan, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104 (2007) 3707.
- [62] H. Ikegami, K. Ohmori, H. Ikeda, H. Iwano, S. Zaima, Y. Yasuda, *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1996) 1593.
- [63] E. Nogales, B. Mendez, J. Piqueras, R. Plugaru, *Semiconductor Science and Technology* 16 (2001) 789.

Noncovalent 1:2 Complex of *meso*-Tetraphenylporphine with C₆₀ Fullerene: A Density Functional Theory Study

Oscar Amelines-Sarria, Yevgeniy Kolokoltsev, and Vladimir A. Basiuk*

*Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México,
Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico*

We performed DFT calculations of noncovalent 1:2 complex of *meso*-tetraphenylporphine H₂TPP with fullerene C₆₀, using PW91, PBE and BLYP functionals of general gradient approximation (GGA), as well as PWC and VWN functionals of local density approximation (LDA) implemented in the DMol3 module of Materials Studio. The computed geometries were compared to the experimental ones obtained previously by X-ray analysis of rhombohedral and monoclinic H₂TPP+C₆₀ crystalline complexes. The covalent bond lengths and angles within H₂TPP are best reproduced by BLYP; PWC and VWN are least precise. LDA functionals better perform for dihedral angles. PWC and VWN are the best functionals in reproducing the experimental separations between H₂TPP and C₆₀: the LDA-calculated N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances are of about 2.9–3.0 Å, whereas the experimental values are 3.0–3.1 Å. Next are PW91 and PBE functionals, giving N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances of ca. 3.4–3.6 Å. BLYP produced the separations of around 4.7 Å, which are inconsistent with both X-ray data and the results obtained with other functionals. Of DFT methods incorporated into DMol3 module and tested in this study, PWC and VWN functionals were concluded to be most adequate, and BLYP to be least recommended to study noncovalent interactions of porphyrins with carbon nanoclusters (fullerenes and carbon nanotubes).

Keywords: Porphyrins, *meso*-tetraphenylporphine, C₆₀ Fullerene, Noncovalent Interactions, Density Functional Theory, General Gradient Approximation, Local Density Approximation.

1. INTRODUCTION

Noncovalent interaction of fullerenes with porphyrin ligands and their metal complexes is a subject for constantly growing number of research reports on different physicochemical and material aspects, which include the development of new efficient light harvesting systems, photovoltaic and electrochemical devices, data storage media, etc.^{1–20} Electronic and chemical properties of separated porphyrin and fullerene constituents are very complex, thus giving rise to extreme complexity of the resulting porphyrin-fullerene systems, whose characterization and understanding attracts a major joint effort of both experimental and theoretical scientists.

As regards theoretical studies, they mainly employ electronic structure techniques,^{21–38} mostly those of density functional theory (DFT). The computational results available up to now were recently summarized by our research group.³⁹ The emphasis was done on their comparison with direct structural information on porphyrin-fullerene

systems provided by X-ray diffraction.^{7, 10, 40–47} The obtaining as close match as possible of experimental results by theoretical ones is a top goal for computational scientists, which faces many obstacles. In the present case, the problems originate from a large molecular size of porphyrin-fullerene systems, which implies a great difficulty to total impossibility of calculating them at a sufficiently high true *ab initio* level of theory. On the other hand, DFT methods are much more time and cost efficient, but unfortunately, they poorly perform for noncovalently bound systems. (A very few known examples of calculations of porphyrin-fullerene systems, which employed Møller–Plesset MP2 related techniques,^{23, 37} did not show an evident improvement as compared to the results of DFT calculations.) Variations in DFT functionals, basis sets and other computational settings produces notable to rampant variations in the computed geometries, energies, and other characteristics.

Nevertheless, there is a strong stimulus for further tests of DFT capabilities to adequately describe the interactions of porphyrins with fullerenes, namely, the search for computation techniques capable of treating the hybrids

*Author to whom correspondence should be addressed.

with larger carbon nanoclusters, such as carbon nanotubes, where the results achieved up to now are very modest,^{48–52} and where the routine use of true *ab initio* methods is envisioned impossible in the near future. There is a variety of molecular modeling programs, which incorporate a choice of DFT functionals. Among the most popular packages, one can mention the DMol3 module^{53–56} of Materials Studio from Accelrys, which was optimized to accelerate convergence and thus to enhance calculation efficiency for materials. Recently^{33,35} we reported on DFT calculations of the noncovalent dyads of unsubstituted porphine and its transition metal complexes with C₆₀ fullerene, by employing the BLYP functional in conjunction with the double numerical basis sets DN, DND and DNP, as implemented in DMol3. A rather typical situation that we faced was too large separations between the interacting molecular species, making us believe that BLYP is not an optimal functional to study such systems.

Another major point of our concern and dissatisfaction is that commonly considered unsubstituted porphine and its metal complexes are too simplified models and have a little relevance to real porphyrin-fullerene dyads studied experimentally. The main reason why experimentalists prefer substituted porphyrins is that the parent porphine synthesis is difficult and the commercialized product is very expensive.⁵⁷ Most experimental studies instead employ substituted porphines based on *meso*-tetraphenylporphine (also known as 21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenyl-porphine, or H₂TPP) backbone, without or with additional polar or nonpolar groups in its phenyl substituents: many of them are readily synthesized and/or commercially available at a very moderate price.

One has to specially mention the fact that all known (by us) examples of calculations on porphyrin-fullerene systems consider isolated dyads in vacuum as model systems, even though the porphyrin models are realistic H₂TPP and its metal complexes.^{24,25} At the same time, X-ray crystal structures are resolved in the solid phase, where the molecules are densely packed. The validity of comparison between intermolecular separations obtained for 1:1 complexes *in vacuo* and for those in crystalline packing is not obvious. Unfortunately, the seemingly straightforward solution by employing periodic models imply a dramatic loss in computation efficiency, a very high cost, as well as new uncertainties due to the need to use pseudopotentials, plane waves, etc.

However, there is a way to make one step toward the real condensed-phase systems without drastic complications, but with only a moderate decrease in computation efficiency. In the particular case of H₂TPP+C₆₀ ‘quasi-polymorphs’⁴⁶ (which differ by the amount of the crystallization solvent), it is known that H₂TPP unit is sandwiched between two fullerene molecules. Therefore, even though the crystal environment cannot be reproduced by a simple adding of one more C₆₀ molecule to the traditionally studied 1:1 porphyrin-fullerene pair, this model

modification helps to match the closest physico-chemical environment of porphyrin moiety.

The main goal of the present report was to perform DFT calculations of noncovalent 1:2 complex (triad) of H₂TPP with C₆₀ fullerene, using a series of general gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) functionals incorporated into the DMol3 module of Materials Studio package, in conjunction with the DNP basis set (which is the largest basis set available in DMol3). The results obtained with different functionals are analyzed in order to estimate how realistic they are, what differences and similarities they have, with the main emphasis made on the comparison of calculated geometries with those afforded previously from X-ray crystal structure determination.⁴⁶ Based on the above analysis, we expected to propose a DFT functional from DMol3 which is capable of producing as reliable results as possible for the hybrids of porphyrins and carbon nanoclusters (including the carbon nanotube-containing systems).

2. COMPUTATIONAL DETAILS

All DFT results presented in this paper were obtained by using the DMol3 numerical-based density-functional module implemented in the Materials Studio 3.2 package from Accelrys Inc. The following DFT functionals were tested: Perdew-Wang (PW91),⁵⁸ Perdew-Burke-Ernzerhof correlation (PBE),^{59,60} and Becke exchange^{61,62} plus Lee-Yang-Parr correlation⁶³ (BLYP) GGA, as well as Perdew-Wang (PWC)⁵⁸ and Vosko-Wilk-Nusair (VWN)⁶⁴ LDA. All the above functionals were used in conjunction with the double numerical basis set DNP, which has a polarization *d*-function added on all non-hydrogen atoms and a polarization *p*-function added on all hydrogen atoms.⁵⁶ The global orbital cutoff was extended to 4.5 Å (the default value corresponding to fine computation settings is 3.7 Å).

Formation energies $\Delta E_{\text{H}_2\text{TPP}+2\text{C}_{60}}$ for the porphyrin complex with C₆₀ were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{\text{H}_2\text{TPP}+2\text{C}_{60}} = E_{\text{H}_2\text{TPP}+2\text{C}_{60}} - (2E_{\text{C}_{60}} + E_{\text{H}_2\text{TPP}})$$

where *E* is the corresponding absolute energy.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The main goal of the present report was to compare the geometries of H₂TPP+2C₆₀ complex calculated with different GGA (namely, PW91, PBE and BLYP) and LDA functionals (PWC and VWN) available in DMol3 with those obtained experimentally by X-ray diffraction of crystalline H₂TPP+C₆₀ complex⁴⁶ (both rhombohedral and monoclinic forms). For such a comparison, there was no need to consider two C₆₀ units in the crystal structure (Fig. 1), since they occupy equivalent positions with

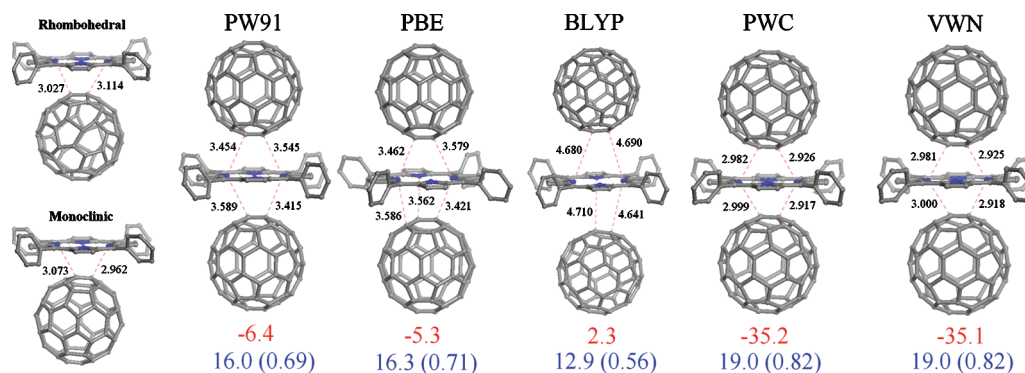


Fig. 1. Geometries of H₂TPP+2C₆₀ complex calculated with different GGA and LDA functionals in comparison with experimental X-ray geometries of H₂TPP+C₆₀ complex⁴⁶ (rhomboidal and monoclinic forms) emphasizing the separations between H₂TPP and C₆₀ units as N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances (in Angstroms). The values of DFT formation energies in kcal/mol are shown in red; HOMO-LUMO gap in kcal/mol (eV in parenthesis), in blue.

respect to H₂TPP moiety. Another important circumstance is that X-ray diffraction analysis does not allow for a reliable experimental determination of the positions of hydrogen atoms (they are calculated according to well-established geometrical criteria during the data refinement); therefore, all H atoms were removed from both X-ray and DFT-calculated structures, and no bonds and angles where H atoms participate were analyzed.

In principle, the structural comparison can be done considering the following three criteria:

- (i) the geometry of covalent bonds within H₂TPP unit;
- (ii) the geometry of covalent bonds within C₆₀ unit; and
- (iii) close approaches between the H₂TPP and C₆₀ units.

Regarding the second criterion, unfortunately the fullerene geometry afforded from X-ray diffraction cannot be taken as the basis for a valid structural comparison, due to a high rotational mobility of spherical fullerene cages. As a result, a reliable determination of the carbon atom positions is extremely complicated, giving rise to distorted or overlapping cage geometries like the one shown in Figure 1 for the rhomboidal H₂TPP+C₆₀ ‘quasi-polymorph’. (The C₆₀ cage in monoclinic form presented in Figure 1 looks ‘correct’, however the original structure obtained by direct visualization of the CIF file was actually a superposition of two C₆₀ molecules: one of them was removed to obtain the monoclinic structure shown.)

The third criterion regards the close contacts (or approaches) between H₂TPP and C₆₀ units. It is this geometrical parameter which is most influenced by the choice of calculation technique, which can be easily appreciated even with a fast look at Figure 1. The closest approaches between H₂TPP and C₆₀ units are those between the nitrogen donor atoms of porphyrin and fullerene carbon atoms, that is, the N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances, with the latter atoms belonging to the 6:6 C–C bond of pyracylene unit. As it can be seen in Figure 1, the N···C(C₆₀) distances are about 3.0–3.1 Å for both rhomboidal and monoclinic H₂TPP+C₆₀ ‘quasi-polymorphs’.⁴⁶ The best match of this value by theoretical calculations was obtained using

PWC and VWN LDA functionals (which produce virtually identical results, in all regards), namely about 2.9–3.0 Å. Next follow PW91 and PBE GGA functionals, giving values of ca. 3.4–3.6 Å, the PW91 distances being slightly shorter. The remaining GGA functional, BLYP, produced the separations of 4.7 Å on average, which are totally inconsistent with both X-ray experimental structures and the values calculated by all other GGA and LDA functional. This result is difficult to explain in view of the earlier studies by Boyd et al.⁴¹ who employed BLYP (in conjunction with a similar double basis set augmented by a single 3*d* polarization function) to study the noncovalent H₂TPP+C₆₀ dyad, and obtained N···C(C₆₀) contacts of 3.14–3.26 Å. The PBE-calculated separations turn to be overestimated as well, when compared to the data reported by Wang and Lin²⁴ for H₂TPP+C₆₀ system. The basis set of their choice was a double- ζ Slater-type (STO) basis set plus polarization functions (DZP) with no frozen core treatment, that is, very similar to DNP. The calculated distance between the geometric centers of porphyrin ring and the 6:6 bond of C₆₀ was 2.743 Å, whereas in our case it is about 3.2 Å. One last comment regarding the close contacts is that in most cases (both theory and experiment) two shortest separations involve opposite N donor atoms of H₂TPP. However in two cases (PBE and BLYP, the bottom C₆₀ molecule in Fig. 1), they were found to be between neighboring N atoms and the 6:6 junction of fullerene.

The geometry of covalent bonds within H₂TPP moiety was analyzed in most detail. The way we compared the calculated and experimental parameters (bonds and angles) was to plot them versus each other,⁶⁵ as exemplified for bond lengths in Figure 2. We used a correlation coefficient (cc) as a quantitative measure of how good the theoretical results match the data obtained by X-ray diffraction. An ideal case of cc = 1 was never observed, since none of the computational techniques is capable of exactly reproducing experimental geometries. In a particular case of

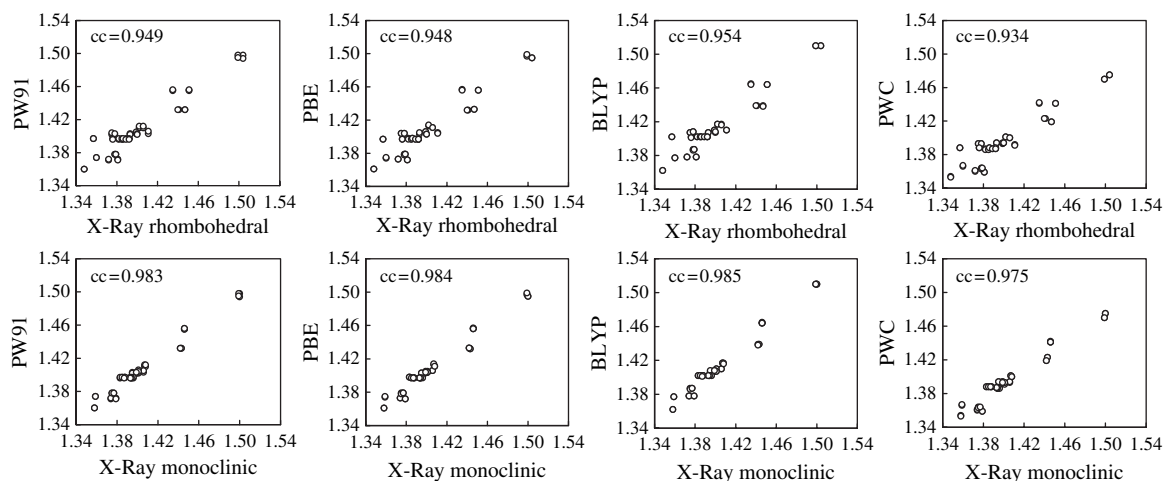


Fig. 2. Graphic interrelation between DFT-calculated and experimental X-ray (rhombohedral and monoclinic) bond lengths in H₂TPP. Bond lengths in Angstroms; cc, correlation coefficient. The results obtained by VWN (not shown) are very close to those obtained by PWC.

bond lengths (Fig. 2), one can see three following general features:

- (i) BLYP is the most precise, whereas PWC(=VWN) is the least precise calculation method;
- (ii) LDA functionals underestimate longer bond lengths (the closer the points to the right upper corner of the plots, the more notably they shift down);
- (iii) the calculated (by all functionals) bond lengths better match the experimental ones corresponding to monoclinic H₂TPP+C₆₀ ‘quasi-polymorph’ (the bottom series of the plots).

In the latter case, the cc values increase in the following order of DFT functionals: PWC=VWN < PW91 < PBE < BLYP.

For bond angles, the GGA and LDA functionals tested exhibit much closer similarity to each other. As it can be seen in Figure 3, the magnitude of variations in the cc values is 0.004 and 0.005 for the ‘rhombohedral’ and ‘monoclinic’ series of plots, whereas for bond lengths the

respective values are 0.02 and 0.01 (Fig. 2). Furthermore, all GGA functionals in the ‘monoclinic’ series show the same value of cc = 0.990. What all GGA and LDA functionals have in common is that they systematically underestimate smaller angles (left lower points at ca. 107° shift down) and, at the same time, overestimate larger angles (right upper points at ca. 126° shift up). All of these angles belong to the porphine system: the smaller angles are found in pentagonal pyrrol rings, and the larger angles are associated with *meso*-carbon atoms connecting them. The angles around 120° in C₆H₅ substituents behave in a more uniform way, with a better fit into a straight line.

A comparison of the experimental and calculated dihedral angles (Fig. 4) is less straightforward. The reason is that their values can be not only positive, but negative as well. The sign can be easily inverted due to a minor change in the absolute value of dihedral angle. For example, the real difference between two values of -179° and 179° is not 358°, but 2° only. Thus, the points lying at the upper

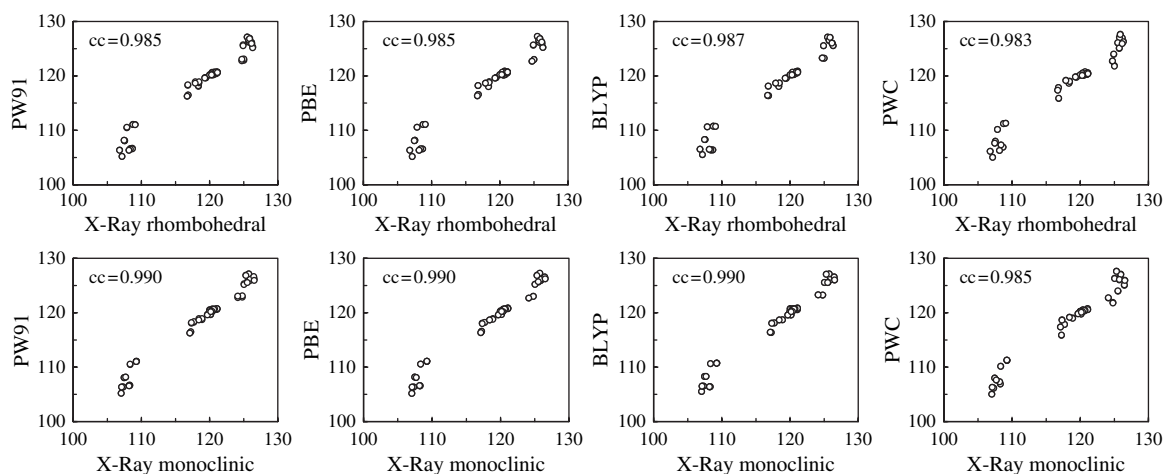


Fig. 3. Graphic interrelation between DFT-calculated and experimental X-ray (rhombohedral and monoclinic) bond angles in H₂TPP. Angles in degrees; cc, correlation coefficient. The results obtained by VWN (not shown) are very close to those obtained by PWC.

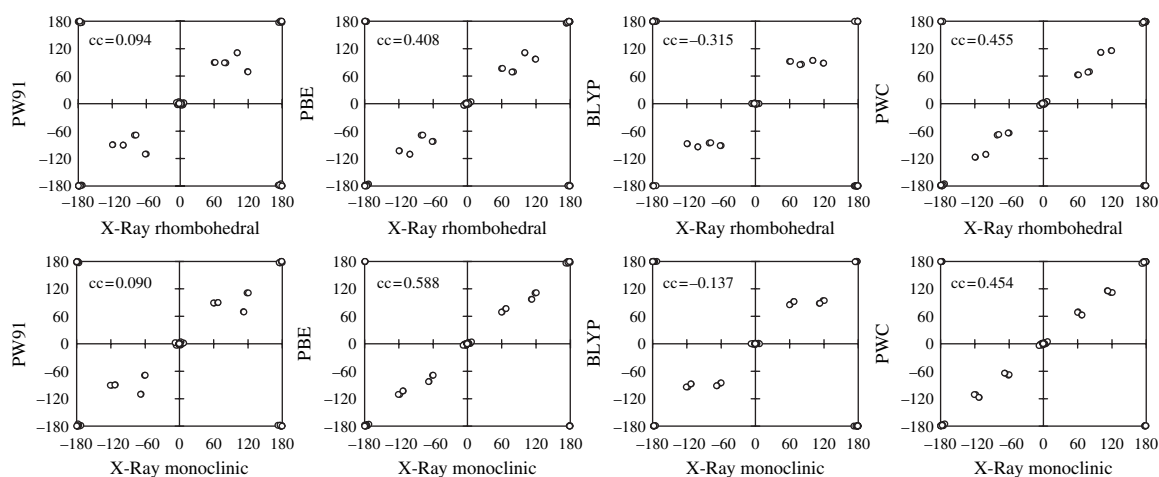


Fig. 4. Graphic interrelation between DFT-calculated and experimental X-ray (rhombohedral and monoclinic) dihedral angles in H₂TPP. Angles in degrees; cc, correlation coefficient. The results obtained by VWN (not shown) are very close to those obtained by PWC.

left and lower right corners of the plots in Figure 4 actually imply very close values of dihedral angles, although have a strong effect on the cc value. More attention should be paid to how the points grouped along the main diagonal (bottom left to top right) fit into a straight line. For the ‘rhombohedral’ series of plots, the best results are obtained by using LDA functionals, both in terms of the fit and numerical correlation (cc = 0.455), followed by PBE, BLYP and PW91. For the ‘monoclinic’ series, PBE performs better in terms of numerical correlation, showing the highest value of cc = 0.588; at the same time, the linear fit is apparently better for LDA functionals.

The calculated formation energies for H₂TPP+2C₆₀ complex (Fig. 1) strongly depend on DFT functional employed. The lowest values were produced by LDA functionals, of -35.2 and -35.1 kcal/mol for PWC and VWN, respectively; this correlates with the shortest inter-unit separations obtained with these functionals. They are followed by PW91 and PBE, which gave the formation energies of -6.4 and -5.3 kcal/mol, respectively. The unrealistically long separations of ca. 4.7 Å obtained with BLYP are indicative of repulsive interaction between H₂TPP and C₆₀ molecules, which is in concordance with a positive formation energy of 2.3 kcal/mol, calculated with this functional. The latter value is found in a strong disagreement with a negative value of -5.8 kcal/mol (along with the realistic N...C(C₆₀) contacts of 3.14–3.26 Å mentioned above) calculated by Boyd et al.⁴¹ with the same BLYP functional for noncovalent H₂TPP+C₆₀ dyad. Logically, adding the second fullerene molecule must have made the interaction stronger and further decrease the formation energy (that is, make it more negative). The difference in calculation settings, however, is that Boyd et al. used a double basis set augmented by a single 3*d*-polarization function, and in addition the inner electron configurations were assigned to the core and were treated using the frozen core approximation, whereas in our case DNP basis set is roughly

equivalent to 6-31G(d,p) and full-electron treatment was employed.

One more disagreement with the results published previously by other research groups is the PBE formation energy of -5.3 kcal/mol as compared to -17.33 kcal/mol obtained by Wang and Lin²⁴ for H₂TPP+C₆₀ system using DZP basis set with no frozen core treatment, that is, very similar to DNP. Again, it would be more logic to expect that adding the second C₆₀ makes the interaction stronger, with a more negative value of formation energy, instead of increasing it by ca. 12 kcal/mol. So far we cannot find a reasonable explanation for the above discrepancies, but two immediate suspicions are that they originate either from the spherical numerical (vs. Gaussian-type analytical) atomic orbitals in DNP basis set, or from a particular implementation of the DFT functionals discussed in DMol3 module.^{53–56}

Among other properties of possible interest, we calculated molecular electrostatic potential (ESP; Fig. 5). The presence of four C₆H₅ *meso*-substituents brings new features into ESP plots, as compared to unsubstituted porphines interacting with carbon nanoclusters (fullerenes

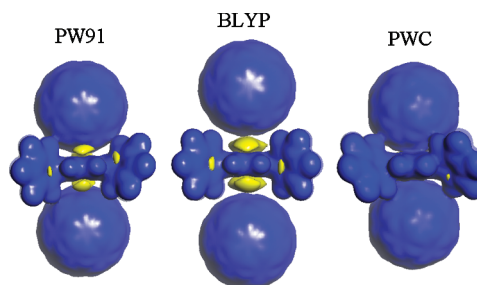


Fig. 5. Electrostatic potential isosurfaces (at 0.016 a.u.) for H₂TPP+2C₆₀ complex, produced by different GGA and LDA functionals. Plots for PBE and VWN are similar to those for PW91 and PWC, respectively, and thus not shown. Blue and yellow lobes correspond to positive and negative potential, respectively.

and carbon nanotubes).^{33, 34, 39, 48, 50, 51} In all cases, negative lobes are associated with the nitrogen donor atoms together with central hydrogen or metal atoms. In addition to that, small negative lobes can be found at the centers of phenyl rings (clearly seen in Fig. 5 for PW91 and BLYP). While differences in the shape of positive lobes calculated by different DFT functionals are not easy to see, the variations are evident for negative lobes. The main factor influencing the appearance of negative lobes turns to be the separation between porphyrin and fullerene units: a closer contact makes the central negative lobes decrease in size as compared to isolated porphyrin molecule. In our calculations, three general cases can be distinguished. BLYP produces large unrealistic inter-unit separations, which change ESP of isolated H₂TPP molecule (not shown) to a minimal degree. Another extreme is ESP plots calculated by both LDA functionals (exemplified for PWC in Fig. 5), where negative lobes become invisible at all in the isosurfaces at 0.016 a.u., due to the closest contacts of 2.9–3.0 Å. PW91 and PBE represent an intermediate case, where the central negative lobes are much smaller as compared to those for both isolated H₂TPP and BLYP-calculated H₂TPP+2C₆₀, but still clearly visible.

HOMO plots of H₂TPP+2C₆₀ complex (Fig. 6) are generally featureless and match HOMO isosurfaces typical for H₂TPP (not shown) as well as for unsubstituted porphine.^{33, 34, 39, 48, 50, 51} In addition to the porphine ring, a minor fraction of HOMO can be found on the phenyl carbon atoms, being more noticeable in the case of LDA functionals. LUMO is known to be usually located on more electrophilic C₆₀ (as in isolated C₆₀).^{33, 34, 39, 48, 50, 51} H₂TPP+2C₆₀ complex has two fullerene units, which are expected to be equivalent, and correspondingly LUMO of the entire system is expected to be uniformly distributed between the two C₆₀ moieties. Actually, this type of LUMO plot was obtained only in the case of LDA calculations, which is shown in Figure 7. At the same time, all GGA functionals produce a totally asymmetric distribution, so that in the isosurfaces at 0.03 a.u., the entire LUMO is found at one fullerene unit only, with barely visible signs of it at the second C₆₀ molecule in the plot obtained with PBE functional.

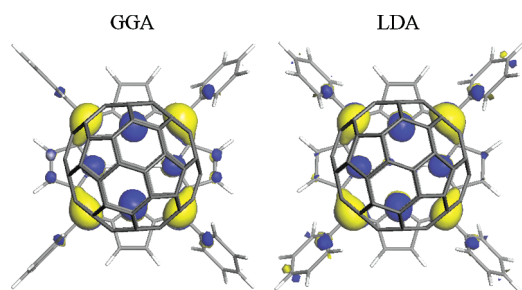


Fig. 6. HOMO plots (at 0.03 a.u.) for H₂TPP+2C₆₀ complex, produced by GGA and LDA functionals.

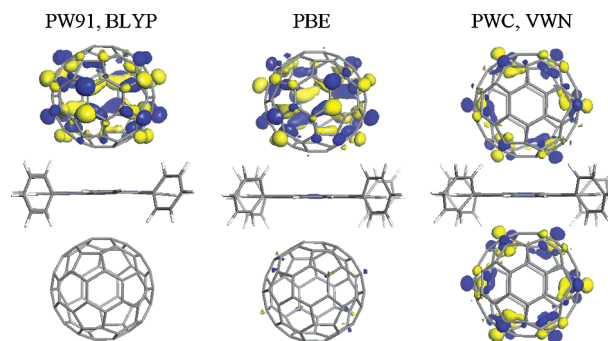


Fig. 7. LUMO plots (at 0.03 a.u.) for H₂TPP+2C₆₀ complex, produced by different GGA and LDA functionals.

We calculated HOMO-LUMO gap energies, which are specified in Figure 1. As it can be seen, larger gap values are generally associated with more negative formation energies. The former increase in the order of BLYP < PW91 < PBE < PWC = VWN, and the formation energies decrease in the order of BLYP > PBE > PW91 > PWC = VWN, so a minor deviation from this trend is an inversion of the order for PW91 and PBE, which produce insignificantly differing gap and formation energies.

Since porphyrin-fullerene systems are of special interest as charge transfer systems, we also calculated a net charge transfer in H₂TPP+2C₆₀ complex by using the Mulliken and Hirshfeld schemes of population analysis. The results are summarized in Table I. The main difference between the two types of population analysis is that according to the Mulliken scheme, electron transfer is from H₂TPP (acquires positive charge) to fullerene molecules, whereas according to the Hirshfeld analysis it is the other way. In the former case, the positive charge on H₂TPP increases in the following order of functionals: BLYP < PBE < PW91 < PWC < VWN. This generally correlates with the inter-unit separations, formation energies and HOMO-LUMO gap energies. The Hirshfeld population analysis gives rise to the following order of increasing the absolute value of negative charge: PWC < VWN < BLYP < PBE < PW91. BLYP is situated between other two GGA functionals, on one hand, and LDA functionals, on the other hand; this sequence does not match the observed trends in close contacts, formation energies and HOMO-LUMO gap energies. Therefore,

Table I. Comparison of charge transfer analysis using Mulliken and Hirshfeld schemes.

	Mulliken			Hirshfeld		
	H ₂ TPP	C ₆₀ (1)	C ₆₀ (2)	H ₂ TPP	C ₆₀ (1)	C ₆₀ (2)
PW91	0.075	-0.036	-0.036	-0.075	0.042	0.040
PBE	0.069	-0.033	-0.034	-0.071	0.033	0.035
BLYP	0.011	-0.003	-0.004	-0.033	0.019	0.020
PWC	0.228	-0.118	-0.114	-0.015	0.012	0.012
VWN	0.234	-0.122	-0.111	-0.016	0.012	0.013

the Mulliken scheme of population analysis is more recommendable, since its results are easier to explain and to link to other computed properties of porphyrin-fullerene systems.

4. CONCLUSIONS

As a whole, the covalent bond lengths and angles within H₂TPP moiety of H₂TPP+2C₆₀ complex are best reproduced (in terms of the coefficient of correlation, cc, between calculated and experimental X-ray values) by BLYP functional; PWC and VWN are the least precise calculation techniques. Nevertheless, the differences in cc values for BLYP and PWC/VWN are of a few per cent at most. In addition to that, LDA functionals better perform for dihedral angles, both in terms of linear fit and cc values.

What is most important for the noncovalent system studied, PWC and VWN are the best functionals in reproducing the separations between H₂TPP and C₆₀ found from X-ray diffraction analysis: the LDA-calculated values of N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances are of about 2.9–3.0 Å, whereas the corresponding experimental values are of ca. 3.0–3.1 Å for both rhombohedral and monoclinic H₂TPP+C₆₀ ‘quasi-polymorphs’.⁴⁶ The next are PW91 and PBE GGA functionals, giving N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances of ca. 3.4–3.6 Å, the PW91 values being slightly smaller. The remaining GGA functional, BLYP, produced the separations of around 4.7 Å, which are totally inconsistent with both X-ray structural data and the results obtained by using other functionals.

One more deficiency of BLYP is positive formation energy of 2.3 kcal/mol, thus implying repulsive interaction. On the contrary, both LDA functionals yield negative values of ca. –35 kcal/mol, whereas the remaining GGA functionals PW91 and PBE give very moderate energies of –6.4 and –5.3 kcal/mol (evidently underestimated absolute values). Based on the above observations, of DFT methods incorporated into DMol3 module and tested here, PWC and VWN functionals can be considered as the most recommended, and BLYP as the least recommended for the studies of noncovalent interactions of porphyrins with carbon nanoclusters (fullerenes and carbon nanotubes). One more argument on favor of PWC and VWN is that only these functionals produce LUMOs, which are realistic in terms of equivalence of two C₆₀ units.

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grants DGAPA-IN103009 and -IN100107) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (grants CONACYT-U48863-R and -56420) is greatly appreciated. We are also thankful to DGSCA UNAM for computer resources.

References

1. D. V. Konarev, E. I. Yudanova, I. S. Neretin, Yu. L. Slovokhotov, and R. N. Lyubovskaya, *Synth. Met.* 121, 1125 (2001).
2. Y. Kubo, A. Sugasaki, M. Ikeda, K. Sugiyasu, K. Sonoda, A. Ikeda, M. Takeuchi, and S. Shinkai, *Org. Lett.* 4, 925 (2002).
3. D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, X. Li, I. S. Neretin, A. L. Litvinov, N. V. Drichko, Yu. L. Slovokhotov, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.* 41, 3638 (2002).
4. D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, and P. D. W. Boyd, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99, 5088 (2002).
5. T. Ishii, N. Aizawa, R. Kanehama, M. Yamashita, K.-I. Sugiura, and H. Miyasaka, *Coord. Chem. Rev.* 226, 113 (2002).
6. T. Hasobe, H. Imahori, S. Fukuzumi, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 107, 12105 (2003).
7. H. M. Lee, M. M. Olmstead, G. G. Gross, and A. L. Balch, *Crystal Growth Des.* 3, 691 (2003).
8. T. Hasobe, P. V. Kamat, M. A. Absalom, Y. Kashiwagi, J. Sly, M. J. Crossley, K. Hosomizu, H. Imahori, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B* 108, 12865 (2004).
9. S. Yoshimoto, A. Saito, E. Tsutsumi, F. D’Souza, O. Ito, and K. Itaya, *Langmuir* 20, 11046 (2004).
10. D. V. Konarev, A. L. Litvinov, I. S. Neretin, N. V. Drichko, Yu. L. Slovokhotov, R. N. Lyubovskaya, J. A. K. Howard, and D. S. Yufit, *Crystal Growth Des.* 4, 643 (2004).
11. I. S. Neretin and Yu. L. Slovokhotov, *Russ. Chem. Rev.* 73, 455 (2004).
12. P. D. W. Boyd and C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* 38, 235 (2005).
13. D. M. Guldi, A. Rahman, V. Sgobba, and C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.* 35, 471 (2006).
14. D. I. Schuster, K. Loa, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, C. Stanisky, R. J. Cross, M. Niemi, N. V. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 15973 (2007).
15. A. Kotiaho, R. M. Lahtinen, N. V. Tkachenko, A. Efirnov, A. Kira, H. Imahori, and H. Lemmetyinen, *Langmuir* 23, 13117 (2007).
16. K. I. Matsuoka, T. Akiyama, and S. Yamada, *J. Phys. Chem. C* 112, 7015 (2008).
17. N. K. Subbaiyan, L. Obraztsov, C. A. Wijesinghe, K. Tran, W. Kutner, and F. D’Souza, *J. Phys. Chem. C* 113, 8982 (2009).
18. H. Imahori and T. Umeyama, *J. Phys. Chem. C* 113, 9029 (2009).
19. E. Maligaspe, N. V. Tkachenko, N. K. Subbaiyan, R. Chitta, M. E. Zandler, H. Lemmetyinen, and F. D’Souza, *J. Phys. Chem. A* 113, 8478 (2009).
20. M. E. Zandler and F. D’Souza, *DFT Calculations on Fullerenes and Carbon Nanotubes*, edited by V. A. Basiuk and S. Irlé, Research Signpost, Kerala, India (2008), pp. 81–126.
21. T. Ishii, N. Aizawa, M. Yamashita, H. Matsuzaka, T. Komada, K. Kikuchi, I. Ikemoto, and Y. Iwasa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 23, 4407 (2000).
22. T. Ishii, R. Sekine, T. Enoki, E. Miyazaki, T. Miyamae, and T. Miyazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 66, 3424 (1997).
23. M. J. Shephard and M. N. Paddon-Row, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 6, 783 (2002).
24. Y. B. Wang and Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6072 (2003).
25. S. Gadde, D. R. Powell, M. E. Zandler, and F. D’Souza, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 9, 691 (2005).
26. F. D’Souza, G. R. Deviprasad, M. S. Raman, and J. P. Choi, *Inorg. Chem.* 38, 2157 (1999).
27. F. D’Souza, N. P. Rath, G. R. Deviprasad, and M. E. Zandler, *Chem. Commun.* 267 (2001).
28. F. D’Souza, M. E. El-Khouly, S. Gadde, M. E. Zandler, A. L. McCarty, Y. Araki, and O. Ito, *Tetrahedron* 62, 1967 (2006).
29. F. D’Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, V. T. Hoang, A. Klykov, M. VanStipdonk, A. Perera, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, and O. Ito, *J. Phys. Chem. A* 106, 3243 (2002).
30. M. E. Zandler and F. D’Souza, *C. R. Chimie* 9, 960 (2006).

31. M. E. El-Khouly, L. M. Rogers, M. E. Zandler, G. Suresh, M. Fujitsuka, O. Ito, and F. D'Souza, *ChemPhysChem* 4, 474 (2003).
32. T. L. J. Toivonen, T. I. Hukka, O. Cramariuc, T. T. Rantala, and H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. A* 110, 12213 (2006).
33. V. A. Basiuk, *J. Phys. Chem. A* 109, 3704 (2005).
34. V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2, 370 (2005).
35. F. F. Contreras-Torres, A. F. Jalbout, O. F. Amelines, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 1367 (2008).
36. M.-S. Liao, J. D. Watts, and M.-J. Huang, *J. Phys. Chem. B* 111, 4374 (2007).
37. Y. Jung and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2831 (2006).
38. M. S. Liao, J. D. Watts, and M. J. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 4365 (2009).
39. V. A. Basiuk, F. F. Contreras-Torres, M. Bassioui, and E. V. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 1383 (2009).
40. Y. Sun, T. Drovetskaya, R. D. Bolskar, R. Bau, P. D. W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Org. Chem.* 62, 3642 (1997).
41. P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 10487 (1999).
42. F. D'Souza, S. Gadde, M. E. Zandler, K. Arkady, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, and O. Ito, *J. Phys. Chem. A* 106, 12393 (2002).
43. F. D'Souza, M. E. El-Khouly, S. Gadde, A. L. McCarty, P. A. Karr, M. E. Zandler, K. Arkady, and O. Ito, *J. Phys. Chem. B* 109, 10107 (2005).
44. M. M. Olmstead, D. A. Costa, K. Maitra, B. C. Noll, S. L. Phillips, P. M. Van Calcar, and A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7090 (1999).
45. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, Y. Yoshida, and G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7648 (2002).
46. D. V. Konarev, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, E. I. Yudanov, N. V. Drichko, Y. M. Shul'ga, B. P. Tarasov, L. L. Gumanov, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, and R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.* 7, 2605 (2001).
47. A. L. Litvinov, D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, I. S. Neretin, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *Crystal Growth Des.* 5, 1807 (2005).
48. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, P. Santiago, and I. Puente-Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 1530 (2007).
49. S. I. Pascu, N. Kuganathan, L. H. Tong, R. M. J. Jacobs, P. J. Barnard, B. T. Chu, Y. Huh, G. Tobias, C. G. Salzmann, J. K. M. Sanders, M. L. H. Green, and J. C. Green, *J. Mater. Chem.* 18, 2781 (2008).
50. V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 3, 767 (2006).
51. V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 2114 (2008).
52. J.-X. Zhao and Y.-H. Ding, *J. Phys. Chem. C* 112, 11130 (2008).
53. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 92, 508 (1990).
54. B. Delley, *J. Phys. Chem.* 100, 6107 (1996).
55. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 113, 7756 (2000).
56. B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends, and D. Post, *Phys. Rev. B* 27, 2132 (1983).
57. S. Neya, J. Quan, M. Hata, T. Hoshino, and N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* 47, 8731 (2006).
58. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
59. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
60. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
61. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
62. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 1372 (1993).
63. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
64. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
65. V. A. Basiuk, E. V. Basiuk, and J. Gómez-Lara, *J. Mol. Struct. Theochem.* 536, 17 (2001).

Received: 18 November 2009. Accepted: 7 January 2010.

Noncovalent Interaction of *Meso*-Tetraphenylporphine with C₆₀ Fullerene as Studied by Several DFT Methods

Vladimir A. Basiuk*, Yevgeniy Kolokoltsev, and Oscar Amelines-Sarria

*Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México,
Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico*

We performed density functional theory (DFT) calculations of noncovalently bonded 1:1 complex of *meso*-tetraphenylporphine H₂TPP with fullerene C₆₀. The functionals used were PW91, PBE and BLYP of general gradient approximation (GGA), as well as PWC and VWN of local density approximation (LDA) as implemented in the DMol3 module of Materials Studio package from Accelrys. The computed geometries were compared to the experimental X-ray diffraction data obtained elsewhere for rhombohedral and monoclinic H₂TPP + C₆₀ crystalline complexes. If the correlation coefficient between the calculated and experimental data is applied, the covalent bond lengths and angles within H₂TPP unit are best reproduced by BLYP functional, whereas PWC and VWN are least precise. On the other hand, PWC and VWN are the best functionals in reproducing the separations between H₂TPP and C₆₀ found from X-ray diffraction analysis: the LDA-calculated N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances are of about 2.9–3.0 Å, whereas the corresponding experimental values are of ca. 3.0–3.1 Å. Next are PW91 and PBE functionals, giving N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances of ca. 3.5–3.6 Å. BLYP produced the separations of around 4.0–4.1 Å, which are inconsistent with both X-ray data and the results produced other functionals. We also analyzed functional-dependent variations in formation energies, electrostatic potential, HOMO, LUMO and charge transfer. We concluded that of DFT functionals incorporated into DMol3 module and tested in this study, PWC and VWN are the most adequate ones, and BLYP is the least recommended one for the studies of noncovalent interactions of porphyrins with carbon nanoclusters.

Keywords: Porphyrins, *Meso*-Tetraphenylporphine, C₆₀ Fullerene, Noncovalent Interactions, Density Functional Theory, General Gradient Approximation, Local Density Approximation.

1. INTRODUCTION

Noncovalent interaction of fullerenes with porphyrin ligands and their metal complexes are extensively studied both experimentally and theoretically in the context of new efficient light harvesting systems, photovoltaic and electrochemical devices, data storage media, and other potential applications (see, for example, Refs. [1–7]). The related theoretical studies mainly employ electronic structure methods,^{8–26} mainly those based on density functional theory (DFT). One of the points of special attention is a comparison of optimized geometries with the direct structural information on porphyrin–fullerene systems afforded from X-ray diffraction analysis.^{2, 3, 27–34}

Finding the best calculation method is not an easy task. A large molecular size of porphyrin–fullerene systems implies a great difficulty of modeling them at a sufficiently high true *ab initio* level of theory. DFT methods are more time and cost efficient, although unfortunately they are known to poorly perform for noncovalently bound systems; on the other hand, the reported examples of calculations using Møller–Plesset MP2-based techniques^{10, 24} did not show a convincing improvement as compared to the DFT results. Variations in DFT functionals, basis sets and other computational settings can produce dramatic changes in the computed geometries, energies, and other calculated properties.

Nevertheless, the number of research reports exploring the capability of DFT methods to adequately treat the interactions of porphyrins with fullerenes continues to

*Author to whom correspondence should be addressed.

grow. In addition to the importance of porphyrin–fullerene systems *per se*, one of major reasons is the search for computation techniques capable of describing the hybrids of porphyrins with larger carbon nanoclusters, in particular carbon nanotubes. The results achieved in the latter area up to now are very modest,^{35–39} and there is no close prospect of the routine use of true *ab initio* methods. A variety of molecular modeling programs are available, which incorporate a number of DFT functionals. In particular, the Materials Studio package from Accelrys incorporates the DMol3 DFT module,^{40–43} which was specifically optimized to accelerate convergence and thus to improve computation efficiency for materials. Using this module, we reported previously^{20,22} on DFT calculations of the noncovalent dyads of unsubstituted porphine and its transition metal complexes with C₆₀ fullerene, by employing the BLYP functional in conjunction with the double numerical basis sets DN, DND and DNP. However, we were dissatisfied with too long separations between the interacting molecular species, which made us believe that BLYP is not the best choice for studying such systems.

Furthermore, there is an evident disagreement between the usual choice of theoretical model and the experimental, application-oriented chemistry. It turns out that the commonly modeled unsubstituted porphine and its metal complexes have a little relevance to real porphyrin–fullerene dyads studied experimentally. The main reason why experimentalists study substituted porphyrins is that synthetic procedures for the parent porphine are complicated, and consequently the price for the commercialized product is very high.⁴⁴ Instead, most experimental reports employ substituted porphyrins based on *meso*-tetraphenylporphine (also known as 21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenyl-porphine, or H₂TPP) backbone, which can additionally contain polar or nonpolar groups in its phenyl substituents: their enormous advantage is an easy preparation and/or commercial availability at a very moderate price.

The main goal of the present report was to carry out calculations of noncovalent 1:1 complex (dyad) of H₂TPP with C₆₀ fullerene, by employing a series of general gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) DFT functionals, which are available within the DMol3 module of Materials Studio package. The results obtained with different functionals were analyzed in order to estimate how realistic they are, what differences and similarities they exhibit. The main attention was paid to the detailed comparison of computed geometries with those experimentally determined previously from X-ray diffraction analysis.³³ Based on the above comparison, we hoped to be able to propose a DFT functional from DMol3, which would be capable of producing reliable results for the hybrids of porphyrins and carbon nanoclusters (including the carbon nanotube-based systems).

2. COMPUTATIONAL DETAILS

The results of DFT computations reported in this paper were obtained by using the DMol3 numerical-based DFT module as implemented in the Materials Studio 3.2 package from Accelrys Inc. The following DFT functionals were tested: Perdew-Wang (PW91),⁴⁵ Perdew-Burke-Ernzerhof correlation (PBE),^{46,47} and Becke exchange^{48,49} plus Lee-Yang-Parr correlation⁵⁰ (BLYP) GGA; the LDA functionals were Perdew-Wang (PWC)⁴⁵ and Vosko-Wilk-Nusair (VWN).⁵¹ All the functionals were used in conjunction with the double numerical basis set DNP, which has a polarization *d*-function added on all non-H atoms and a polarization *p*-function added on all H atoms.⁴³ The global orbital cutoff was extended to 4.5 Å, whereas the default value corresponding to fine computation settings is 3.7 Å only.

Formation energies $\Delta E_{\text{H}_2\text{TPP}+\text{C}_{60}}$ for the porphyrin complex with C₆₀ were calculated by using the following formula:

$$\Delta E_{\text{H}_2\text{TPP}+\text{C}_{60}} = E_{\text{H}_2\text{TPP}+\text{C}_{60}} - (E_{\text{C}_{60}} + E_{\text{H}_2\text{TPP}})$$

where *E* is the corresponding absolute energy.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In the present report, we focused on the comparison of the geometries of H₂TPP + C₆₀ complex calculated with different GGA (namely, PW91, PBE and BLYP) and LDA functionals (PWC and VWN) available in DMol3 with those obtained experimentally by X-ray diffraction analysis of rhombohedral and monoclinic forms of crystalline H₂TPP + C₆₀ complex.³³ Since the X-ray analysis does not allow for a reliable experimental determination of the hydrogen atom positions (instead they are calculated according to well-established geometrical criteria during the diffraction data refinement), all H atoms were removed from both X-ray and DFT-calculated structures (Fig. 1), and no bonds and angles where H atoms participate were analyzed in this study.

For the structural comparison, the following three elements can be taken into account:

- (a) the geometry of covalent bonds (bond lengths, bond angles and dihedral angles) within H₂TPP unit;
- (b) the geometry of covalent bonds within C₆₀ unit; and
- (c) close contacts between the H₂TPP and C₆₀ units.

It turns out, however, that the experimental geometry of C₆₀ unit determined by means of X-ray diffraction analysis cannot be taken as the basis for a valid structural comparison. The reason is that due to a high rotational mobility of spherical fullerene cages, a reliable determination of the C atom positions is extremely complicated, producing distorted or overlapping cage geometries like the one shown in Figure 1 for the rhombohedral H₂TPP + C₆₀ ‘quasi-polymorph.’ Regarding the monoclinic form, even though the C₆₀ cage presented in Figure 1 looks much better, the

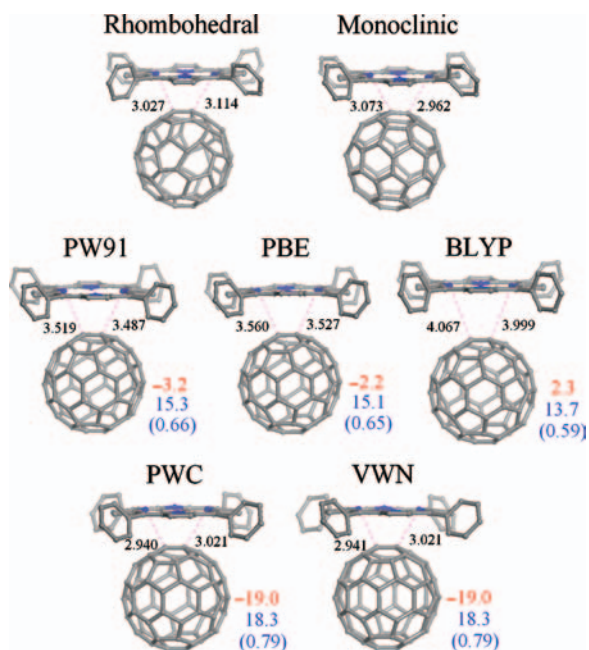


Fig. 1. Geometries of H₂TPP + C₆₀ complex calculated with different GGA and LDA functionals in comparison with experimental X-ray geometries of H₂TPP + C₆₀ complex³³ (rhombohedral and monoclinic forms). The separations between H₂TPP and C₆₀ units are specified as N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances in Angstroms (values in black). The DFT formation energies in kcal/mol are shown in red; HOMO-LUMO gap in kcal/mol (eV in parenthesis), in blue.

original molecular structure obtained by direct visualization of the CIF file actually appeared as a superposition of two C₆₀ molecules, and one of them was removed to obtain the monoclinic structure shown.

The criterion (c) considers the close contacts (or approaches) between H₂TPP and C₆₀ structural units. According to numerous previous observations,^{8–26} it is this geometrical parameter which is most affected by the choice of computation technique. In the present work we observed the same situation, which is demonstrated in Figure 1. The closest contacts between H₂TPP and C₆₀ molecules form between the nitrogen donor atoms of porphyrin and the C atoms of fullerene, that is, the N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances, where the carbon atoms belong to the 6:6 C–C bond of pyracylene unit. The experimental N···C(C₆₀) distances are of ca. 3.0–3.1 Å for both rhombohedral and monoclinic H₂TPP + C₆₀ ‘quasi-polymorphs’.³³ One can see from Figure 1 that the best match of the experimental value by theoretical simulations was obtained using PWC and VWN LDA functionals (which produce essentially identical results for all calculated parameters), which gave N···C(C₆₀) close contacts of ca. 2.9–3.0 Å. PW91 and PBE GGA functionals gave longer separations of about 3.5–3.6 Å (PW91 distances are slightly shorter). The last GGA functional, BLYP, produced the separations of about 4.0–4.1 Å, which are totally inconsistent with both experimental values and the ones calculated here by all other DFT functionals. Furthermore,

this result is difficult to explain taking into account the earlier report by Boyd et al.,²⁸ who employed the same BLYP functional (in conjunction with a similar double basis set augmented by a single 3*d* polarization function) to study the same noncovalently bonded H₂TPP + C₆₀ dyad, but obtained reasonable values of 3.14–3.26 Å for the N···C(C₆₀) separations. The PBE-calculated close contacts are somewhat overestimated as well, as compared to the data reported by Wang and Lin¹¹ for the same system. The basis set they employed was a double- ζ Slater-type (STO) basis set plus polarization functions (DZP) without frozen core treatment, which is very similar to DNP. The resulting computed distance between the geometric centers of porphine ring and the 6:6 bond of fullerene was 2.743 Å, whereas in our case it is of ca. 3.2 Å.

The most detailed analysis was performed for the geometry of covalent bonds within H₂TPP unit. The approach used to compare the calculated and experimental geometric parameters (bonds lengths, bond angles and dihedral angles) was to plot them versus each other.⁵² The results for bond lengths are presented in Figure 2. We used a correlation coefficient (CC) and a root mean square error (RMSE) as quantitative measures of how good the calculated results reproduce the parameters obtained from X-ray diffraction. One should note that an ideal case of CC = 1 was never observed, which is quite logical since none of the computational techniques is capable to exactly reproduce experimental geometries. In the case of bond lengths (Fig. 2), one can see three following general features. If we consider CC as the calculation quality criterion, then:

- BLYP is the most precise, followed by PBE and PW91, whereas PWC (=VWN) is the least precise calculation method;
- both LDA functionals underestimate longer bond lengths (the closer the points to the right upper corner of the plots, the more notably they shift down);
- the bond lengths calculated by all functionals better match the experimental values corresponding to monoclinic H₂TPP + C₆₀ ‘quasi-polymorph’ (the bottom row of plots in Fig. 2), where the CC values increase in the following order of DFT functionals: PWC = VWN < PW91 < PBE < BLYP.

When RMSE is applied instead of CC, then for the rhombohedral form BLYP is the least precise functional (the largest value of 0.018), followed by PWC = VWN, whereas PW91 and PBE are equally the most precise. For the monoclinic form the best results are produced by PW91 (the smallest RMSE value of 0.007), followed by PBE, BLYP and PWC = VWN.

In terms of bond angles and applying CC as the calculation quality criterion, the GGA and LDA functionals tested exhibit much closer similarity to each other. As it can be seen from Figure 3, the magnitude of CC variations is 0.003 and 0.001 for the ‘rhombohedral’ and ‘monoclinic’ series of plots, whereas for bond lengths the respective

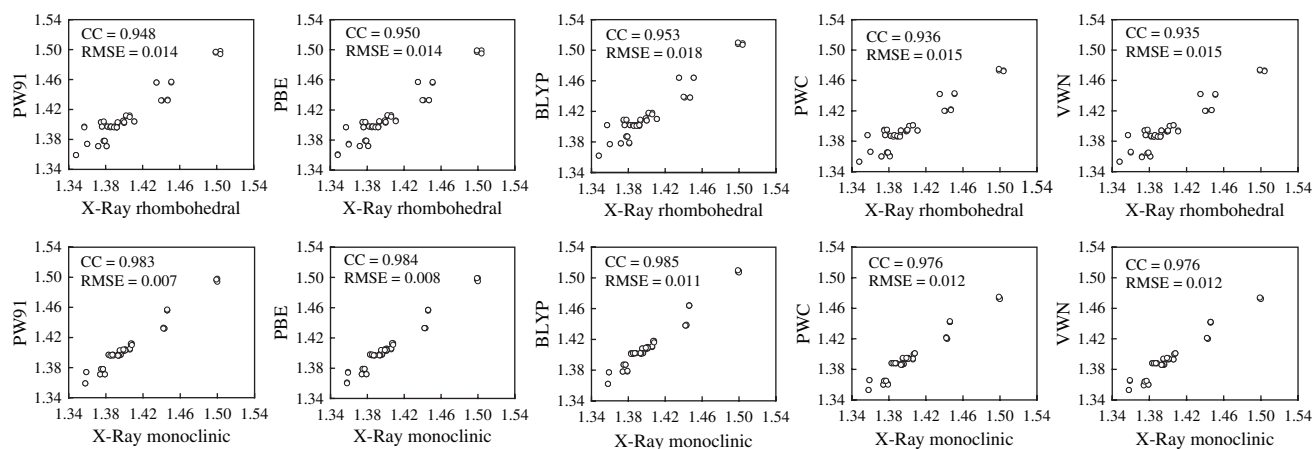


Fig. 2. Graphic interrelation between DFT-calculated and experimental X-ray (rhombohedral and monoclinic) bond lengths in H₂TPP unit. Bond lengths in Angstroms; CC, correlation coefficient; RMSE, root mean square error.

values were 0.018 and 0.009 (Fig. 2). In particular, all GGA functionals in the ‘monoclinic’ series show the same CC value of 0.990, and LDA, of 0.989. With RMSE as the calculation quality criterion, the results are less uniform: for the rhombohedral form, RMSE values increase in the order of BLYP < PW91 < PBE < VWN < PWC; for the monoclinic form, in the order of BLYP < PW91 < VWN < PBE < PWC. A common feature for all GGA and LDA functionals is that they systematically underestimate smaller angles (left lower points at ca. 107° shift down) and, on the contrary, overestimate larger angles (right upper points at ca. 126° shift up). All of these angles belong to the porphine macrocyclic system: the smaller angles are found in pentagonal pyrrol rings, and the larger angles are associated with the *meso*-C atoms connecting pyrrol rings. The angles around 120° in phenyl substituents behave in a more uniform way, showing a better fit into a straight line.

A comparison of the experimental and calculated dihedral angles (Fig. 4) is more ambiguous. This case is

more complicated, since the values of dihedral angles can be not only positive, but negative as well, contrary to bond lengths and ordinary angles. The sign can be easily inverted through a minor rotation around the central bond. For example, as minor as 2°-rotation is required to change the dihedral bond of -179° to 179°, whereas an apparent absolute difference between these two values is 358°. Thus, the points found at the upper left and lower right corners of the plots shown in Figure 4 actually correspond to very similar flat conformations with very close values of dihedral angles. Under such circumstances, a RMSE does not make much sense. The same relates to CC, and the values presented in Figure 4 serve to illustrate how rampant they can be for different functionals, and that they do not adequately describe the calculation quality. On the contrary, more attention should be paid to how the data points grouped along the main diagonal (bottom left to top right) fit into a straight line. Thus, while for both ‘rhombohedral’ and ‘monoclinic’ series of plots, the best results in terms of CC are obtained with BLYP (CC values of 0.456

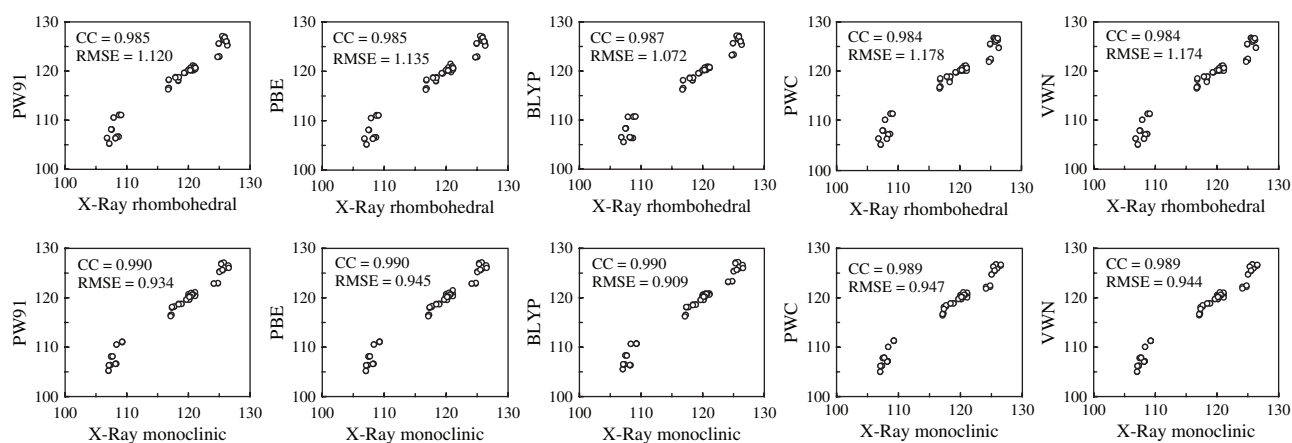


Fig. 3. Graphic interrelation between DFT-calculated and experimental X-ray (rhombohedral and monoclinic) bond angles in H₂TPP unit. Angles in degrees; CC, correlation coefficient; RMSE, root mean square error.

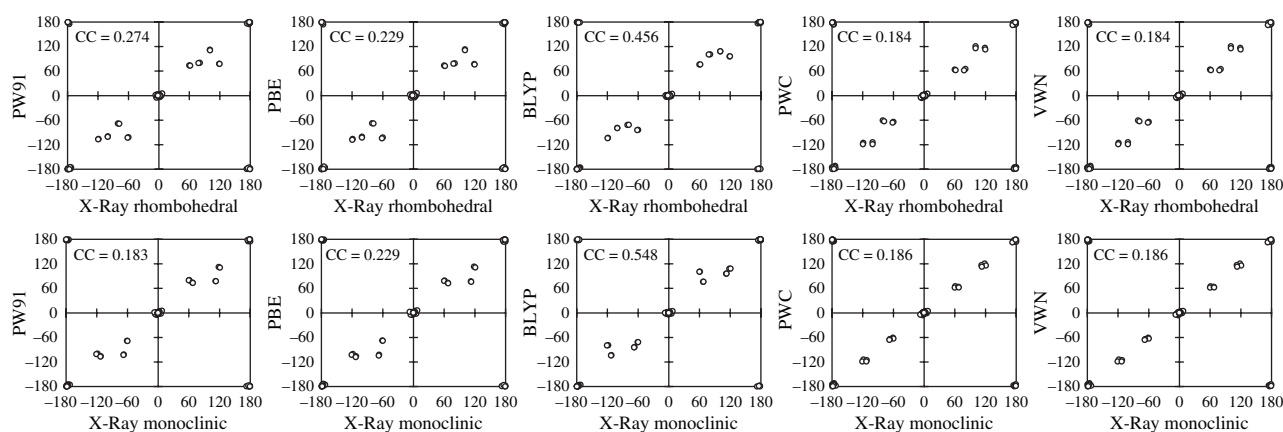


Fig. 4. Graphic interrelation between DFT-calculated and experimental X-ray (rhombohedral and monoclinic) dihedral angles in H₂TPP unit. Angles in degrees; CC, correlation coefficient.

and 0.548, respectively), a much better linearity is obtained by using LDA functionals, especially for the ‘monoclinic’ plots—even though PWC and VWN exhibit CC values as low as 0.184–0.186.

The formation energies calculated for H₂TPP + C₆₀ dyad (Fig. 1) are strongly functional-dependent. The lowest value of −19.0 kcal/mol was obtained with LDA functionals, which correlates with the shortest intermolecular separations of 2.9–3.0 Å. PW91 and PBE follow next, giving small absolute, but still negative values of −3.2 and −2.2 kcal/mol, respectively. The unrealistically long separations of 4.0–4.1 Å obtained with BLYP were a manifestation of repulsive interaction between H₂TPP and C₆₀ units, which is in concordance with a calculated formation energy of 2.3 kcal/mol. This value strongly disagrees with negative formation energy of −5.8 kcal/mol (taken together with realistic N·C(C₆₀) contacts of 3.14–3.26 Å mentioned above) obtained by Boyd et al.²⁸ with the same BLYP functional for the same noncovalent H₂TPP + C₆₀ dyad. There are some difference in calculation settings: Boyd et al. used a double basis set augmented by a single 3*d*-polarization function, and in addition the inner electron configurations were assigned to the core and were treated using the frozen core approximation, whereas DNP basis set employed by us is roughly equivalent to 6–31 G(d, p), and full-electron treatment was used. One more disagreement with the previous studies by other research groups is the PBE formation energy of −2.2 kcal/mol as compared to −17.33 kcal/mol calculated by Wang and Lin¹¹ for the same H₂TPP + C₆₀ system. The authors used DZP basis set without frozen core treatment, which is very similar to DNP. So far we cannot find a reasonable explanation for the discrepancies found. One of the possibilities is that they originate from the spherical numerical (vs. Gaussian-type analytical) atomic orbitals in DNP basis set.

The molecular electrostatic potential (ESP; Fig. 5) is among other properties of possible interest. The presence of four phenyl substituents in the *meso*-positions brings new features into ESP plots, as compared to unsubstituted

porphines noncovalently interacting with fullerenes and carbon nanotubes.^{20, 21, 26, 35, 37, 38} Principal negative ESP lobes are associated with the N donor atoms together with central H or metal atoms. In the present case, additional small negative lobes can be found over the centers of C₆H₅ rings. As it can be seen in Figure 5, for the given isosurfaces at 0.016 a.u., they can be connected to or separated from the principal negative lobes, depending on the phenyl rotation with respect to porphine ring: the closer the absolute value of dihedral angle to 90°, the more separated are the lobes. There are two main factors influencing the shape of negative lobes in H₂TPP + C₆₀ as compared to that in isolated H₂TPP. The first one is the separation between

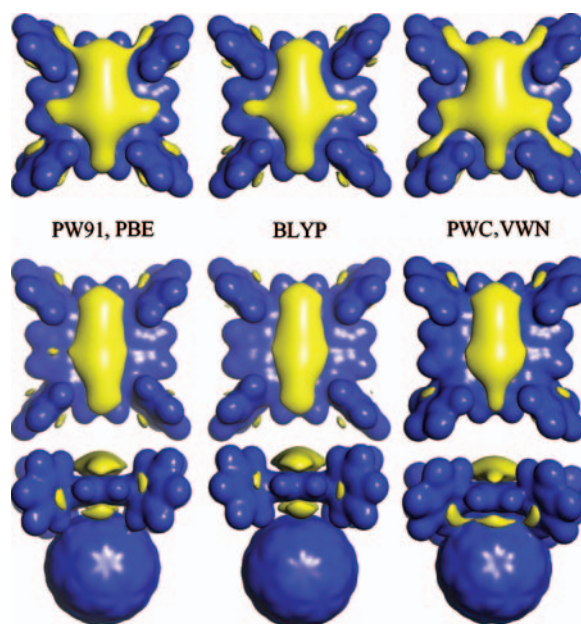


Fig. 5. Electrostatic potential isosurfaces (at 0.016 a.u.) for isolated H₂TPP (above) and H₂TPP + C₆₀ complex (below; top and side view), produced by different GGA and LDA functionals. Blue and yellow lobes correspond to positive and negative potential, respectively.

porphyrin and fullerene units: a shorter separation makes the central negative lobes contacting C₆₀ decrease in size. The second factor is the change in phenyl rotation with respect to porphine nucleus, when the absolute values of dihedral angles become closer to 90°; this effect is best appreciated for ESP plots calculated with LDA functionals.

The HOMO plots of H₂TPP + C₆₀ complex (Fig. 6) are generally featureless and match very closely the HOMO isosurfaces typical for H₂TPP and unsubstituted porphine.^{20, 21, 26, 35, 37, 38} A subtle difference between GGA and LDA functionals is that the latter produce a slightly larger HOMO fraction at the carbon atoms of C₆H₅ rings. LUMO in noncovalent porphyrin–fullerene complexes^{20, 21, 26, 35, 37, 38} is known to be usually located on C₆₀ as a more electrophilic component (keeping general characteristics of LUMO in isolated C₆₀), which can be observed in the present case as well. For LUMO in isolated H₂TPP (Fig. 6), the main difference between GGA and LDA functionals is whether LUMO can (GGA) or cannot (LDA) be found at the central N–H groups.

We also calculated HOMO-LUMO gap energies, which are presented in Figure 1. It is evident that larger gap values correlate well with more negative formation energies. The gap energies increase in the order of BLYP < PBE < PW91 < PWC = VWN, and the formation energies decrease in the order of BLYP < PBE < PW91 < PWC = VWN.

Since porphyrin–fullerene systems are of special interest and commonly discussed as charge transfer systems, we calculated a net charge transfer in H₂TPP + C₆₀ dyad by using two types of population analysis, namely Mulliken and Hirshfeld schemes. As it can be seen from the results presented in Table I, the principal difference between the two population analysis types is that according to Mulliken scheme, electron transfer occurs from H₂TPP (which acquires positive charge) to C₆₀, whereas according to Hirshfeld scheme it is from C₆₀ to H₂TPP. For Mulliken scheme, the positive charge on H₂TPP increases in the order of BLYP < PBE = PW91 < PWC = VWN, which generally correlates with the intermolecular separations,

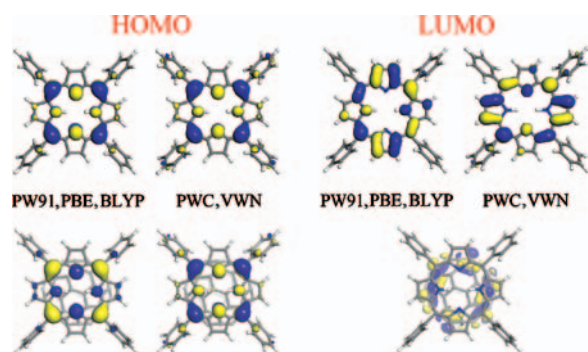


Fig. 6. HOMO and LUMO plots (at 0.03 a.u.) for isolated H₂TPP (above) and H₂TPP + C₆₀ complex (below), produced by different GGA and LDA functionals.

Table I. Comparison of charge transfer analysis using Mulliken and Hirshfeld schemes.

	Mulliken		Hirshfeld	
	H ₂ TPP	C ₆₀	H ₂ TPP	C ₆₀
PW91	0.04	−0.04	−0.04	0.04
PBE	0.04	−0.04	−0.04	0.04
BLYP	0.01	−0.01	−0.03	0.03
VWN	0.15	−0.15	−0.02	0.02
PWC	0.15	−0.15	−0.02	0.02

formation energies and HOMO-LUMO gap energies. The negative charge on H₂TPP found using Hirshfeld scheme decreases the following order of functionals: PW91 = PBE < BLYP < VWN = PWC. This sequence (where BLYP is situated between other two GGA functionals, on one hand, and LDA functionals, on the other hand) does not match the observed trends in close contacts, formation energies and HOMO-LUMO gap energies. Based on the latter observation, Mulliken scheme of population analysis has an obvious advantage as the one producing more logical results, which are easier to explain and to link to other calculated properties of porphyrin–fullerene systems.

4. CONCLUSIONS

When the correlation coefficient (CC) between the calculated and experimental X-ray data is applied, the covalent bond lengths and angles within H₂TPP unit of noncovalent H₂TPP + C₆₀ complex are best reproduced by BLYP functional; PWC and VWN are the least precise calculation techniques. Nevertheless, the variations in CC values are of <2%, and in addition, LDA functionals apparently better reproduce dihedral angles. When root mean square error is applied instead of CC, no evident trend can be observed for the performance of different functionals.

One of the most important parameters for the noncovalent system studied is the close contacts between porphyrin and fullerene units. In these terms, PWC and VWN are the best functionals in reproducing the intermolecular separations found experimentally from X-ray diffraction analysis: the N(H₂TPP)⋯C(C₆₀) distances obtained with both LDA functionals are of about 2.9–3.0 Å, whereas the experimental values are of ca. 3.0–3.1 Å for both rhombohedral and monoclinic H₂TPP + C₆₀ ‘quasi-polymorphs.’³³ PW91 and PBE GGA functionals follow next, giving N(H₂TPP)⋯C(C₆₀) distances of about 3.5–3.6 Å. BLYP produced the separations of around 4.0–4.1 Å, which are inconsistent with both X-ray data and the results produced other functionals.

Another evident deficiency of BLYP is positive formation energy of 2.3 kcal/mol, which implies repulsive interaction, in line with the large intermolecular separations. On the contrary, both LDA functionals produced negative values of −19.0 kcal/mol. PW91 and PBE

gave moderately negative formation energies of -3.2 and -2.2 kcal/mol, which are evidently overestimated (i.e., underestimated absolute values). The above factors taken together suggest that of the DFT methods incorporated into DMol3 module and tested in the present report, PWC and VWN are the most appropriate functionals, whereas BLYP is the least recommendable for the DFT studies of noncovalent interactions of porphyrins with carbon nanoclusters (fullerenes and carbon nanotubes).

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grants DGAPA-IN103009 and -IN100610) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (grants CONACYT-U48863-R and -56420) is greatly appreciated. We are also thankful to DGSCA UNAM for computer resources.

References and Notes

1. T. Ishii, N. Aizawa, R. Kanehama, M. Yamashita, K.-I. Sugiura, and H. Miyasaka, *Coord. Chem. Rev.* 226, 113 (2002).
2. H. M. Lee, M. M. Olmstead, G. G. Gross, and A. L. Balch, *Crystal Growth Des.* 3, 691 (2003).
3. D. V. Konarev, A. L. Litvinov, I. S. Neretin, N. V. Drichko, Y. L. Slovokhotov, R. N. Lyubovskaya, J. A. K. Howard, and D. S. Yufit, *Crystal Growth Des.* 4, 643 (2004).
4. I. S. Neretin and Y. L. Slovokhotov, *Russ. Chem. Rev.* 73, 455 (2004).
5. P. D. W. Boyd and C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* 38, 235 (2005).
6. D. M. Guldi, A. Rahman, V. Sgobba, and C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.* 35, 471 (2006).
7. M. E. Zandler and F. D'Souza, DFT Calculations on Fullerenes and Carbon Nanotubes, edited by V. A. Basiuk and S. Irlé, Research Signpost, Kerala, India (2008), pp. 81–126.
8. T. Ishii, N. Aizawa, M. Yamashita, H. Matsuzaka, T. Komada, K. Kikuchi, I. Ikemoto, and Y. Iwasa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 23, 4407 (2000).
9. T. Ishii, R. Sekine, T. Enoki, E. Miyazaki, T. Miyamae, and T. Miyazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 66, 3424 (1997).
10. M. J. Shephard and M. N. Paddon-Row, *J. Porphyrins Pthalocyanines* 6, 783 (2002).
11. Y. B. Wang and Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6072 (2003).
12. S. Gadde, D. R. Powell, M. E. Zandler, and F. D'Souza, *J. Porphyrins Pthalocyanines* 9, 691 (2005).
13. F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. S. Raman, and J. P. Choi, *Inorg. Chem.* 38, 2157 (1999).
14. F. D'Souza, N. P. Rath, G. R. Deviprasad, and M. E. Zandler, *Chem. Commun.* 3, 267 (2001).
15. F. D'Souza, M. E. El-Khouly, S. Gadde, M. E. Zandler, A. L. McCarty, Y. Araki, and O. Ito, *Tetrahedron* 62, 1967 (2006).
16. F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, V. T. Hoang, A. Klykov, M. VanStipdonk, A. Perera, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, and O. Ito, *J. Phys. Chem. A* 106, 3243 (2002).
17. M. E. Zandler and F. D'Souza, *C. R. Chimie* 9, 960 (2006).
18. M. E. El-Khouly, L. M. Rogers, M. E. Zandler, G. Suresh, M. Fujitsuka, O. Ito, and F. D'Souza, *ChemPhysChem* 4, 474 (2003).
19. T. L. J. Toivonen, T. I. Hukka, O. Cramariuc, T. T. Rantala, and H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. A* 110, 12213 (2006).
20. V. A. Basiuk, *J. Phys. Chem. A* 109, 3704 (2005).
21. V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2, 370 (2005).
22. F. F. Contreras-Torres, A. F. Jalbout, O. F. Amelines, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 1367 (2008).
23. M.-S. Liao, J. D. Watts, and M.-J. Huang, *J. Phys. Chem. B* 111, 4374 (2007).
24. Y. Jung and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2831 (2006).
25. M. S. Liao, J. D. Watts, and M. J. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 4365 (2009).
26. V. A. Basiuk, F. F. Contreras-Torres, M. Bassiuk, and E. V. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 1383 (2009).
27. Y. Sun, T. Drovetskaya, R. D. Bolskar, R. Bau, P. D. W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Org. Chem.* 62, 3642 (1997).
28. P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 10487 (1999).
29. F. D'Souza, S. Gadde, M. E. Zandler, K. Arkady, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, and O. Ito, *J. Phys. Chem. A* 106, 12393 (2002).
30. F. D'Souza, M. E. El-Khouly, S. Gadde, A. L. McCarty, P. A. Karr, M. E. Zandler, K. Arkady, and O. Ito, *J. Phys. Chem. B* 109, 10107 (2005).
31. M. M. Olmstead, D. A. Costa, K. Maitra, B. C. Noll, S. L. Phillips, P. M. Van Calcar, and A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7090 (1999).
32. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, Y. Yoshida, and G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7648 (2002).
33. D. V. Konarev, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, E. I. Yudanov, N. V. Drichko, Y. M. Shul'ga, B. P. Tarasov, L. L. Gumanov, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, and R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.* 7, 2605 (2001).
34. A. L. Litvinov, D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, I. S. Neretin, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *Crystal Growth Des.* 5, 1807 (2005).
35. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, P. Santiago, and I. Puente-Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 1530 (2007).
36. S. I. Pascu, N. Kuganathan, L. H. Tong, R. M. J. Jacobs, P. J. Barnard, B. T. Chu, Y. Huh, G. Tobias, C. G. Salzmann, J. K. M. Sanders, M. L. H. Green, and J. C. Green, *J. Mater. Chem.* 18, 2781 (2008).
37. V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 3, 767 (2006).
38. V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 2114 (2008).
39. J.-X. Zhao and Y.-H. Ding, *J. Phys. Chem. C* 112, 11130 (2008).
40. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 92, 508 (1990).
41. B. Delley, *J. Phys. Chem.* 100, 6107 (1996).
42. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 113, 7756 (2000).
43. B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends, and D. Post, *Phys. Rev. B* 27, 2132 (1983).
44. S. Neyá, J. Quan, M. Hata, T. Hoshino, and N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* 47, 8731 (2006).
45. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
46. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
47. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
48. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
49. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 1372 (1993).
50. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
51. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
52. V. A. Basiuk, E. V. Basiuk, and J. Gómez-Lara, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 536, 17 (2001).

Received: 11 November 2009. Accepted: 14 January 2010.

A Density Functional Theory Study of Porphyrin–Pyridine–Fullerene Triad ZnTPP · Py · C₆₀

Vladimir A. Basiuk*, Oscar Amelines-Sarria, and Yevgeniy Kolokol'tsev

Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico

We report on DFT calculations of noncovalent porphyrin–pyridine–fullerene triad ZnTPP · Py · C₆₀ (ZnTPP = zinc(II) complex of *meso*-tetraphenylporphine; Py = pyridine), using PW91, PBE and BLYP functionals of general gradient approximation (GGA), as well as PWC and VWN functionals of local density approximation (LDA) implemented in the DMol3 module of Materials Studio. The optimized geometries were compared to the corresponding experimental parameters obtained previously by X-ray diffraction study of ZnTPP · BPy · C₆₀ complex (BPy = bipyridyl). If the correlation coefficient between the calculated and experimental X-ray geometric parameters is used, all DFT functionals tested show a very similar performance for the covalent/coordination bond lengths and angles within ZnTPP · Py unit. If the root mean square error is applied, BLYP is the best functional for calculating bond angles and worst for calculating bond lengths, and vice versa for LDA functionals. The separation between ZnTPP and fullerene units, expressed as N(ZnTPP)···C(C₆₀) and Zn···C(C₆₀) distances, was best reproduced using PWC and VWN LDA functionals (slightly shortened by 0.1–0.2 Å). PW91 and PBE GGA functionals overestimated the experimental N(ZnTPP)···C(C₆₀) and Zn···C(C₆₀) distances by roughly 0.4 Å. The worst results were obtained by BLYP, which produced totally unrealistic separations. Taken together with positive formation energy obtained with BLYP (which implies repulsive interaction), the results obtained suggest that PWC and VWN are the most appropriate, whereas BLYP is the least recommendable functional of DMol3 for the studies of noncovalent interactions of porphyrins with fullerenes and carbon nanotubes.

Keywords: Porphyrins, *Meso*-Tetraphenylporphine, Zn Complex, C₆₀ Fullerene, Density Functional Theory, General Gradient Approximation, Local Density Approximation.

1. INTRODUCTION

Theoretical calculations of porphyrin–fullerene systems employing electronic structure techniques were reported by a number of authors.^{1–18} The computational results available up to now were recently summarized by our research group,¹⁹ emphasizing those obtained by using density functional theory (DFT), as well as their comparison with direct structural information on porphyrin–fullerene hybrids afforded from X-ray diffraction.^{20–29} A typical large molecular size of porphyrin–fullerene systems results in great difficulties for characterizing them at a sufficiently high true *ab initio* level of theory. At the same time, DFT methods gained a wide recognition as much more time/cost efficient computation techniques. With their well-known deficiencies of inadequate treatment of noncovalently bound systems, these functionals remain

an indispensable tool for computational materials scientists working with carbon nanoclusters. On the other hand, scarce examples of calculations of porphyrin–fullerene hybrids with Møller-Plesset MP2 related methods^{3,17} did not show evident advantages in the quality as compared to DFT techniques. An additional strong argument for further efforts on testing DFT capabilities to reasonably describe the interactions of porphyrins with fullerenes-related systems is the need for computation techniques capable of treating the porphyrin hybrids with larger carbon nanoclusters, in particular carbon nanotubes. In the latter area, even the DFT data reported up to now are scarce,^{30–34} not to mention total impossibility of employing true *ab initio* methods.

A variety of DFT functionals is available in different commercial and free molecular modeling software packages. One of the widely advertised programs for computational materials science is the DMol3 module^{35–38} of Materials Studio from Accelrys. It gained a rather wide

*Author to whom correspondence should be addressed.

popularity, being optimized to accelerate convergence and thus to enhance calculation efficiency for diverse materials. We also employed this module, starting with DFT calculations of the noncovalent dyads of unsubstituted porphine and its transition metal complexes with fullerene C₆₀, using the BLYP functional in conjunction with the double numerical basis sets DN, DND and DNP.^{13,15} Too large separations usually found between the interacting molecular species, made us believe that BLYP functional is a wrong choice to study porphyrin–fullerene hybrids, at least the one implemented in DMol3.

Unsubstituted porphine and its metal complexes are commonly studied as the simplest model porphyrins. They have a little relevance to real porphyrin–fullerene hybrids studied experimentally. The main reason why experimentalists employ substituted porphyrins is that the preparation of parent porphine is difficult, resulting in a high cost of the commercialized product.³⁹ On the contrary, substituted porphyrins based on *meso*-tetraphenylporphine (also known as 21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenyl-porphine, or H₂TPP) are easily synthesized, available at moderate prices; they can contain additional polar or nonpolar groups in their phenyl substituents.

One more mismatch between theoretical and experimental studies is that the calculations on porphyrin–fullerene systems are performed on their isolated complexes (dyads) in vacuum, even in the case of realistic H₂TPP and its metal complexes,^{4,5} whereas X-ray crystal structures are resolved in the densely packed solid phase. Therefore, the validity of comparison between intermolecular separations obtained for the dyads *in vacuo* and for crystalline complexes is not obvious. A better match of the experimental conditions could be obtained, in principle, by employing periodic models. However, this would imply a dramatic loss in computation efficiency and a very high cost, as well as the appearance of new uncertainties due to pseudopotentials, plane waves, etc., used in such calculations.

As an alternative way to make one step toward the real condensed-phase systems without a considerable loss in computational efficiency, in our previous report⁴⁰ we suggested to model sandwich-type three component systems (triads), in which porphyrin molecule interacts with two neighbors, likewise in the real crystal structure. In that particular case, we performed DFT calculations of noncovalent 1:2 complex H₂TPP·2C₆₀, in which H₂TPP unit is sandwiched between two fullerene molecules, using PW91, PBE and BLYP functionals of general gradient approximation (GGA), as well as PWC and VWN functionals of local density approximation (LDA) implemented in the DMol3 module. The computed geometries were compared to the experimental data obtained previously by X-ray analysis of rhombohedral and monoclinic H₂TPP·C₆₀ crystalline complexes ('quasi-polymorphs', which differ by the amount of the crystallization solvent).²⁶ The covalent bond lengths and angles within the porphyrin unit

were found to be best reproduced by BLYP, whereas PWC and VWN were least precise. On the other hand, LDA functionals better performed for dihedral angles. Most importantly, PWC and VWN were the best functionals in reproducing the experimental separations between H₂TPP and C₆₀ molecules; next were PW91 and PBE functionals. As regards BLYP, it again produced totally unrealistic separations (of ca. 4.7 Å), which are totally inconsistent with both X-ray data and the results obtained with other functionals. Our conclusion was that, of DFT functionals tested within DMol3, PWC and VWN are the most adequate ones to study noncovalent interactions of porphyrins with carbon nanoclusters.

In continuation of the previous study,⁴⁰ in the present work we carried out similar comparative calculations with the same set of GGA (namely, PW91, PBE and BLYP) and LDA (PWC and VWN) functionals in conjunction with the DNP basis set (the largest basis set available in DMol3) on another noncovalently bonded triad ZnTPP·Py·C₆₀ (Py = pyridine). The results obtained with different functionals are analyzed in order to evaluate how realistic they are and what similarities and differences they have, in order to choose the best functional, first of all in terms of calculated geometry. The ZnTPP·Py·C₆₀ model system was selected for the same reason as H₂TPP·2C₆₀ reported previously.⁴⁰ Detailed structural data were afforded by other research group²⁷ by means of X-ray diffraction experiment on a very similar triad, ZnTPP·BPy·C₆₀ (BPy = bipyridyl). As compared to H₂TPP·2C₆₀, the latter hybrid has two important differences: (1) it has a central metal atom; and (2) the ligands sandwiching ZnTPP are non-equivalent.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

All the data presented in this paper were calculated by using the DMol3, which is a numerical-based DFT module implemented in the Materials Studio 3.2 package from Accelrys Inc. The functionals tested are as follows: Perdew-Wang (PW91),⁴¹ Perdew-Burke-Ernzerhof correlation (PBE),^{42,43} and Becke exchange^{44,45} plus Lee-Yang-Parr correlation⁴⁶ (BLYP) GGA, as well as Perdew-Wang (PWC)⁴¹ and Vosko-Wilk-Nusair (VWN)⁴⁷ LDA. All them were used in conjunction with the double numerical basis set DNP, which has a polarization *d*-function added on all non-hydrogen atoms and a polarization *p*-function added on all H atoms.³⁸ The global orbital cutoff was set at 4.5 Å (the default value corresponding to fine computation settings is 4.4 Å for the systems with Zn atoms, and 3.7 Å for the molecules of C₆₀ and Py which do not contain as heavy atoms as Zn).

Formation energies $\Delta E_{\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}}$ for the triad were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}} = E_{\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}} - (E_{\text{ZnTPP}} + E_{\text{C}_{60}} + E_{\text{Py}})$$

where *E* is the corresponding absolute energy.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The primary goal of the present study was to optimize the geometries of ZnTPP·Py·C₆₀ triad by using a series of different GGA (PW91, PBE and BLYP) and LDA functionals (PWC and VWN) available in DMol3 module, in order to compare them with those obtained experimentally by X-ray diffraction of crystalline ZnTPP·BPy·C₆₀ complex.²⁷ One should note, that the axial ligand in our theoretical models is pyridine, whereas in the crystalline compound is bipyridyl, which is a dimer of pyridine linking two ZnTPP units. The substitution of BPy for Py allowed us to reduce the computational cost. Correspondingly in the experimental structure used for the comparison one pyridyl moiety was truncated, as shown in Figure 1. Since X-ray diffraction analysis is unable to provide a reliable experimental determination of the positions of hydrogen atoms (which are instead calculated according to well-established geometrical criteria during the data refinement), the latter

were omitted from both X-ray and DFT-calculated structures (Fig. 1), and no bonds and angles where H atoms participate were analyzed.

There are a number of criteria, of different level of importance, which can be considered for the detailed structural comparison. Among the most crucial ones is the geometry of covalent bonds within the porphyrin unit; we applied this criterion in our previous report on 1:2 complex H₂TPP·2C₆₀.⁴⁰ In the present case of ZnTPP·Py·C₆₀ triad, however, the axial coordination of ZnTPP to Py ligand is comparable in nature with the binding of Zn atom to four porphine nitrogen atoms, which makes quite appropriate the consideration of ZnTPP·Py as a single chemical entity. The geometry of covalent bonds within fullerene cage is also of importance; however, due to a high rotational mobility of C₆₀ molecules, a reliable determination of the carbon atom positions is extremely complicated, and restraints are often applied to fix them during the diffraction data

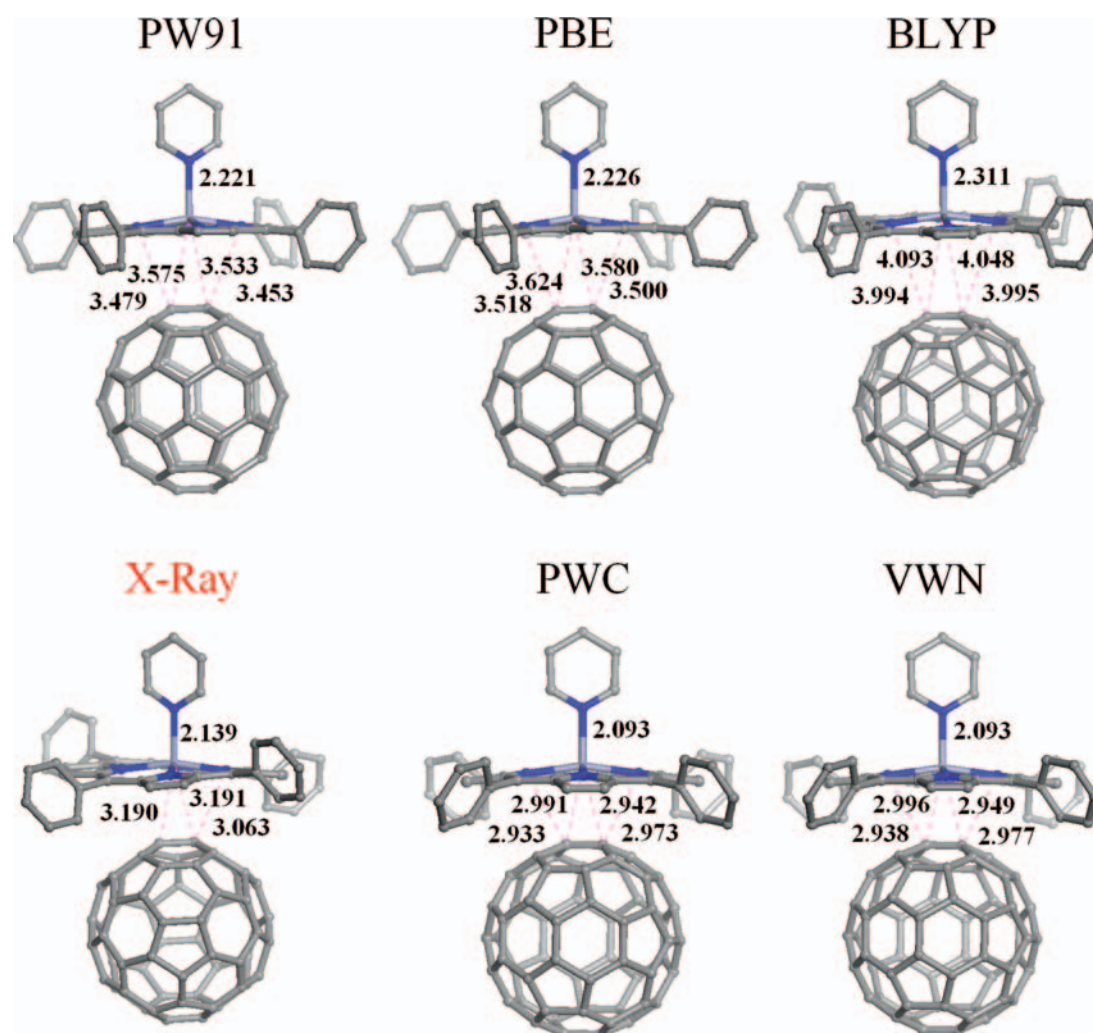


Fig. 1. Geometries of ZnTPP·Py·C₆₀ triad calculated with different GGA and LDA functionals in comparison with experimental X-ray geometry of ZnTPP·BPy·C₆₀ crystalline complex²⁷ (with only one Py ring shown) specifying the separations between ZnTPP and C₆₀ units as Zn(ZnTPP)···C(C₆₀) and N(H₂TPP)···C(C₆₀) distances (below the porphine plane), as well as Zn(ZnTPP)···N(Py) coordination bond length. The distances are in Angstroms.

refinement.^{26,27} The third criterion of extreme importance is the inter-unit separations ZnTPP···C₆₀ and ZnTPP···Py. It is these parameters which are most strongly affected by the known deficiency of DFT techniques to describe non-covalent interactions. Therefore, we focus on the first and third criteria of structural comparison.

The degree to which the close contacts (or approaches) between ZnTPP and axial ligands are influenced by the choice of DFT functional can be appreciated from the comparison of experimental and calculated geometries in Figure 1. The closest approaches between ZnTPP and C₆₀ units are those between the nitrogen donor atoms of porphyrin and fullerene carbon atoms N(ZnTPP)···C(C₆₀), where the latter atoms belong to the 6:6 C–C bond of pyracylene unit, as well as those between the central Zn atom and the same C atoms of 6:6 bond of pyracylene, that is Zn···C(C₆₀). In the experimental X-ray structure, the N···C(C₆₀) distances are 3.062–3.170 Å, and the Zn···C(C₆₀) closest approach is 3.19 Å.²⁷ In the calculated structures, the best match for N···C(C₆₀) distances was obtained using PWC and VWN LDA functionals: they produced very similar distances of 2.933–2.973 and 2.938–2.977 Å, respectively, which are slightly shortened by 0.1–0.2 Å as compared to the experimental ones. The Zn···C(C₆₀) contacts obtained by both LDA functionals are also shortened by ca. 0.2 Å, but still most realistic ones, 2.942–2.991 (PWC) and 2.949–2.996 Å (VWN). PW91 and PBE GGA functionals gave the N···C(C₆₀) distances of 3.453–3.479 and 3.500–3.518 Å, respectively, and the calculated Zn···C(C₆₀) contacts are 3.453–3.479 and 3.500–3.518 Å, respectively. Thus all of these values are overestimated by roughly 0.4 Å. The worst results were

obtained by BLYP, which produced the N···C(C₆₀) distances of 3.994–3.995 Å, and the Zn···C(C₆₀) distances of 4.048–4.093 Å, being all far beyond reasonable values.

We found an inconsistency between our PBE results and those reported by Wang and Lin⁴ for ZnTPP···C₆₀ system. Those authors employed a double- ζ Slater-type (STO) basis set plus polarization functions (DZP), which is very similar to DNP. They obtained a distance between the geometric centers of ZnTPP and the 6:6 bond of C₆₀ of 2.770 Å, whereas in our case it is about 3.52 Å. In part, this can be attributed to a considerable displacement of Zn atom toward the pyridine ligand (by ca. 0.3 Å),²⁷ clearly seen in all the structures in Figure 1. However, even accounting for this effect, the disagreement is obvious. Our assumption is that the PBE implementation in DMol3 and in ADF 2002.2 package, used by Wang and Lin,⁴ function in considerably different ways.

Another important parameter best characterizing the performance of DFT functionals is the length of Zn···N axial coordination bond between ZnTPP and Py ligand. The experimental value found by X-ray diffraction is 2.139 Å,²⁷ which is best reproduced by PWC and VWN LDA, both giving 2.093 Å (underestimated by 0.046 Å). GGA functionals gave the values of 2.221 (PW91), 2.226 (PBE) and 2.311 Å (BLYP), which are overestimated by 0.082, 0.087 and 0.172 Å, respectively. Thus, BLYP exhibited the worst performance again.

To analyze the computation quality for ZnTPP·Py geometry, we plotted the calculated versus experimental parameters (bonds and angles).^{40,48} As a quantitative measure of how good the calculated results reproduce the parameters obtained from X-ray diffraction, we applied

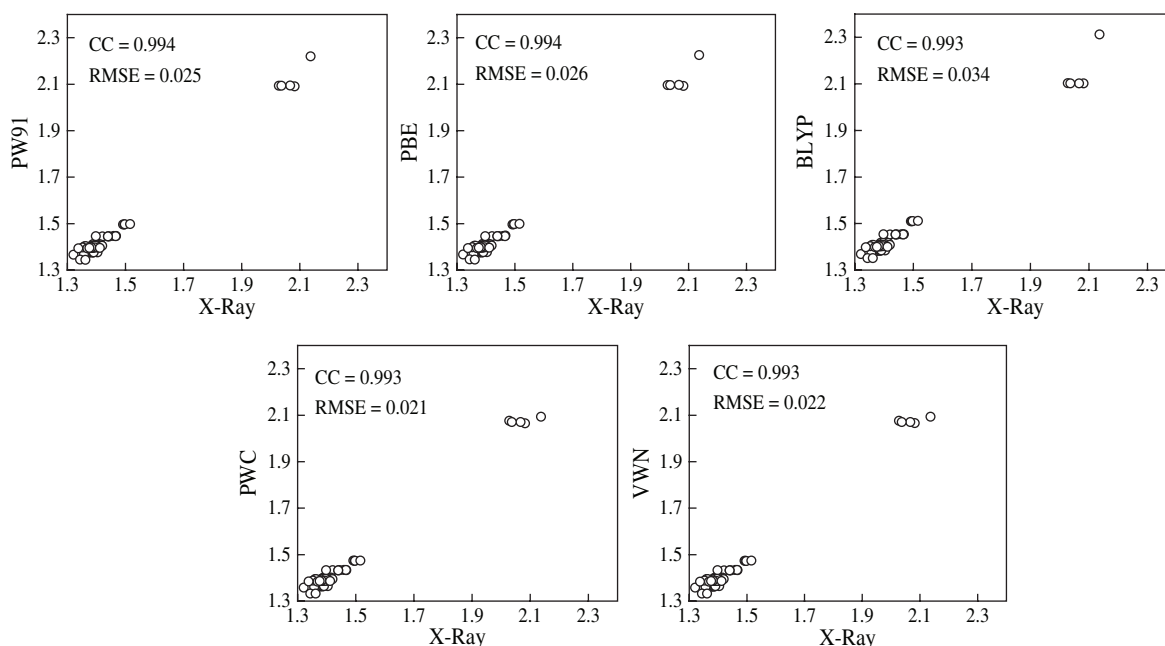


Fig. 2. Graphic interrelation between DFT-calculated and experimental X-ray bond lengths in ZnTPP·Py unit of ZnTPP·Py·C₆₀ triad. Bond lengths in Angstroms; CC—Correlation coefficient; RMSE—Root mean square error.

two statistical values: a correlation coefficient (CC) and a root mean square error (RMSE). In the case of bond lengths within ZnTPP·Py (Fig. 2), the following results were obtained. If CC is used as the calculation quality criterion, PW91 and PBE are the most precise functionals with CC = 0.994. However, they are only insignificantly superior to BLYP, PWC and VWN, since the latter three functionals have CC = 0.993. When RMSE is applied instead of CC, the most precise functionals are PWC and VWN (RMSE of 0.021 and 0.022, respectively), followed by PW91 (0.025), PBE (0.026) and finally by BLYP (0.034). Evidently, these values are notably influenced by the sensitivity of Zn···N(Py) coordination bond (last right-hand point in the plots) to the functional employed.

In the case of bond angles (Fig. 3), we found similar insignificant variations in CC values. BLYP (CC = 0.992) is only insignificantly superior to the other two GGA (CC = 0.991 for both PW91 and PBE) and LDA functionals (CC = 0.989 for both PWC and VWN). With RMSE as the optimization quality criterion, PWC and VWN are the least precise as well (RMSE = 1.700 for both), followed by PW91 (1.501), PBE (1.502) and BLYP (1.407).

A comparison of the experimental and calculated dihedral angles (Fig. 4) cannot be as straightforward as the previous cases of bond lengths and angles. Contrary to bond lengths and angles, the values of dihedral angles can be not only positive, but negative as well. The sign can be easily inverted through an insignificant rotation with respect to the central bond. For example, only a 2°-rotation is required to change the dihedral bond of −179° to 179°, whereas an apparent absolute difference between these two values is as much as 358°. As a result,

the points found at the upper left and lower right corners in all the plots actually correspond to very similar flat conformations, which exhibit very close values of dihedral angles. Given this fact, the use of RMSE is ambiguous. Similar considerations are valid for CC, and the values shown in Figure 4 merely demonstrate how rampant they can be depending on the DFT functional employed, rather than characterize the computation quality for dihedral angles. They decrease in the following order: PWC(0.477) > PBE(0.447) > VWN(0.446) > PW91(0.418) > BLYP(0.186). On the other hand, the way of how densely the data points are grouped along the main diagonal (bottom left to top right), in other words how they fit into a straight line, does reflect the calculation quality. Then, BLYP shows the best fit, whereas LDA functionals show the worst one. As it could be expected, the calculated formation energies for ZnTPP·Py·C₆₀ triad (Table I) strongly depend on the choice of DFT functional. The strongest binding was observed with LDA functionals, with the energy of −20.6 kcal/mol for both PWC and VWN. This correlates with the shortest ZnTPP···C₆₀ and ZnTPP···Py inter-unit separations and with the well-known ‘overbinding’ obtained with LDA functionals. PW91 and PBE follow next, which gave the formation energies of −3.7 and −2.8 kcal/mol, respectively. The positive value of 2.2 kcal/mol obtained with BLYP is indicative of repulsive interaction between the components, and is in line with the unrealistically long ZnTPP···C₆₀ and ZnTPP···Py separations. In other words, the binding decreases in the following order of functionals: PWC = VWN > PW91 > PBE > BLYP. It was also interesting to verify how the binding energies behave

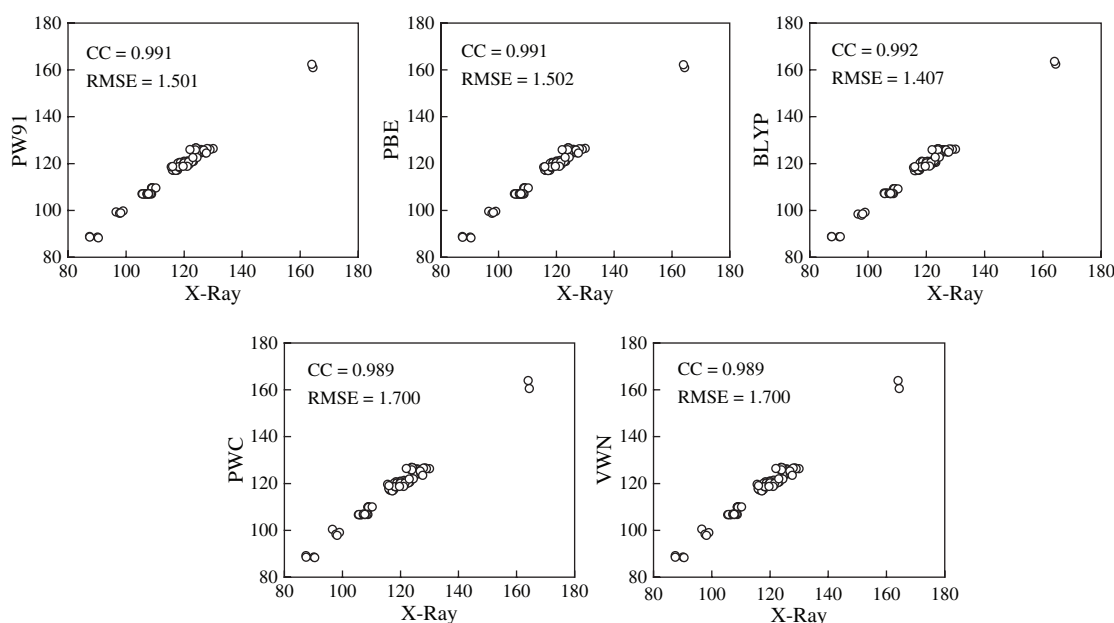


Fig. 3. Graphic interrelation between DFT-calculated and experimental X-ray bond angles in ZnTPP·Py unit of ZnTPP·Py·C₆₀ triad. Angles in degrees; CC—correlation Coefficient; RMSE—Root mean square error.

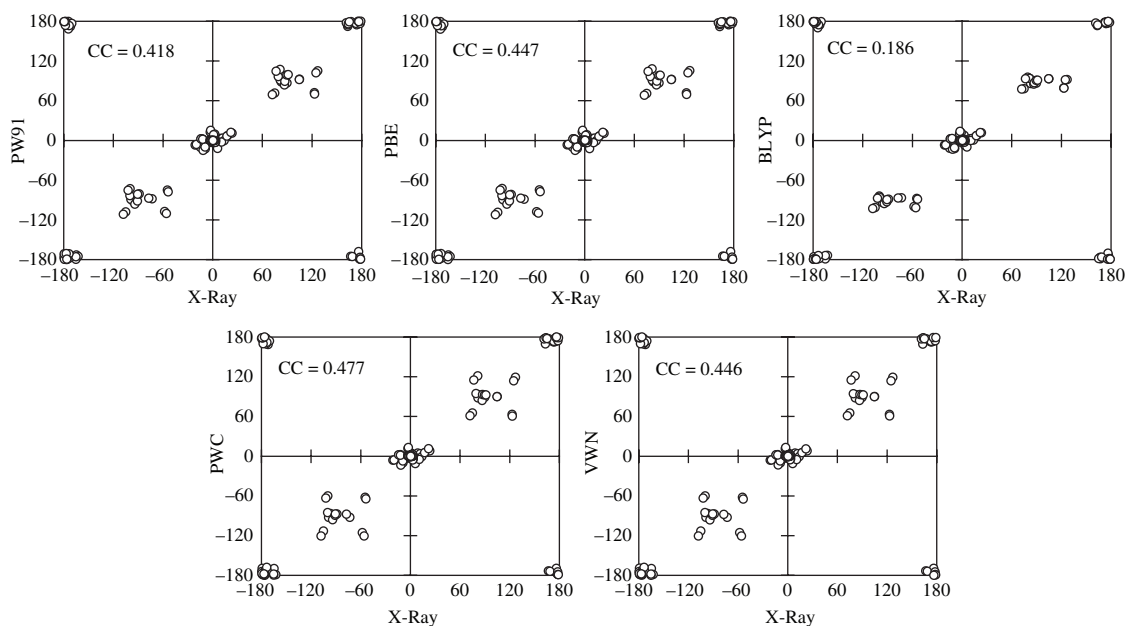


Fig. 4. Graphic interrelation between DFT-calculated and experimental X-ray dihedral angles in ZnTPP·Py unit of ZnTPP·Py·C₆₀ triad. Angles in degrees; CC—Correlation coefficient.

when they are computed (single point calculations) on the X-ray geometry. From the results presented in Table I, one can see that the single point values obtained correlate very well with the energies obtained for optimized geometries, and follow the same order of functionals (kcal/mol):

$$\begin{aligned} \text{PWC} = \text{VWN}(-17.5) > \text{PW91}(-3.3) \\ > \text{PBE}(-2.1) > \text{BLYP}(8.1) \end{aligned}$$

The molecular electrostatic potential (ESP; Fig. 5) was next property of interest we analyzed. While differences in the shape of dominating positive lobes calculated by different DFT functionals are not easily distinguishable, the variations are evident for always smaller negative lobes. As it is typical for both unsubstituted and substituted porphines interacting with carbon nanoclusters (fullerenes and carbon nanotubes),^{13, 14, 19, 30, 32, 33, 40} the major negative

lobes are associated with the nitrogen donor atoms of porphyrin ring together with central hydrogen or metal atoms. As compared to isolated porphyrin molecules, these lobes can be deformed depending on the distance between the porphyrin molecules and carbon nanocluster: the closer the distance (= the stronger the interaction), the more deformed the negative ESP lobes turn to be. In the previously studied case of H₂TPP,⁴⁰ in which four C₆H₅ *meso*-substituents are present, new features appeared in ESP plots: small negative lobes were found at the centers of phenyl rings. Their shape was also functional-dependent, however for another reason. In the geometries calculated, phenyl rings rotate to a different degree with respect to porphine plane; the closer the dihedral angle between the rings to 90°, the more separated C₆H₅ negative lobes become from the porphine lobes. In the case of ZnTPP·Py·C₆₀ triad (Fig. 5), the latter feature of separated negative lobes can be found for BLYP, whereas LDA functionals represent the opposite situation. As regards the main (porphine) negative lobe at the site of contact with C₆₀, it is

Table I. Formation energies $\Delta E_{\text{ZnTPP}\cdot\text{Py}\cdot\text{C}_{60}}$ (in kcal/mol) and HOMO–LUMO band gap values (in kcal/mol and eV, in parenthesis) for ZnTPP·Py·C₆₀ complex calculated for optimized and X-ray geometries (single point calculations).

	GGA functional			LDA functional	
	PW91	PBE	BLYP	PWC	VWN
Formation energy, optimized	-3.7	-2.8	2.2	-20.6	-20.6
Formation energy, X-ray	-3.3	-2.1	8.1	-17.5	-17.5
Band gap, optimized	11.8 (0.51)	11.6 (0.50)	10.4 (0.45)	15.5 (0.67)	15.4 (0.67)
Band gap, X-ray	12.9 (0.56)	13.0 (0.56)	13.0 (0.56)	12.6 (0.55)	12.6 (0.55)

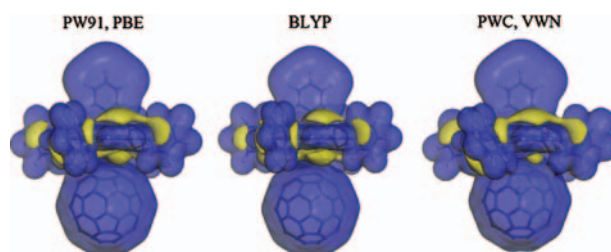


Fig. 5. Electrostatic potential isosurfaces (at 0.016 a.u.) for ZnTPP·Py·C₆₀ triad, produced by different GGA and LDA functionals. Blue and yellow lobes correspond to positive and negative potential, respectively.

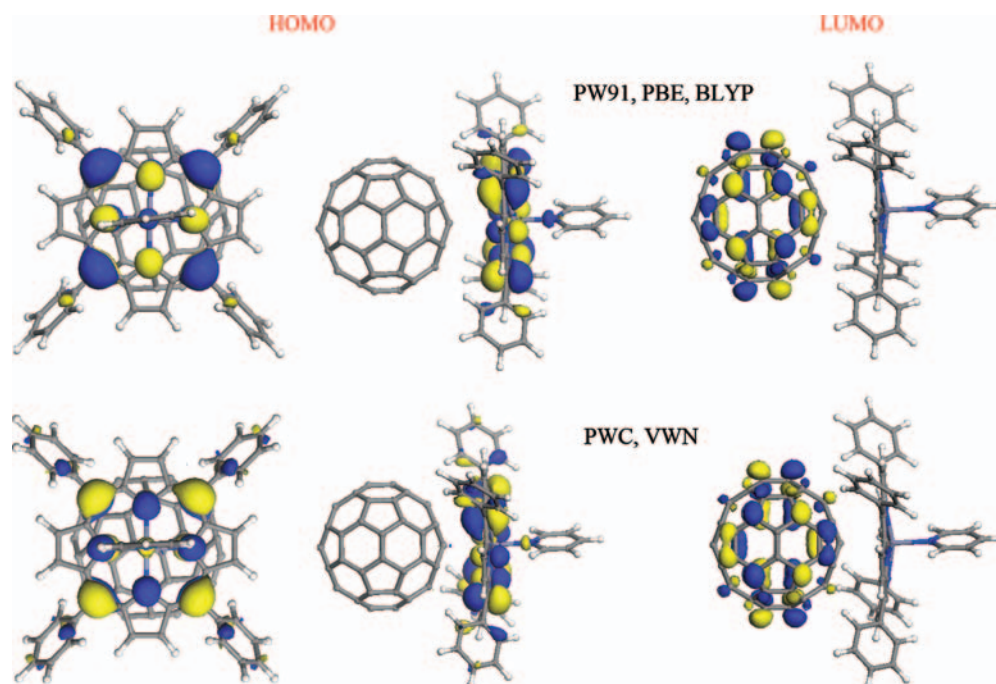


Fig. 6. HOMO and LUMO plots (at 0.03 a.u.) for ZnTPP·Py·C₆₀ triad, produced by GGA and LDA functionals.

reduced (as compared to isolated ZnTPP; not shown) to a minimal degree for BLYP due to the unrealistically large separation between ZnTPP and fullerene, strongly reduced for both LDA functionals, with PW91 and PBE representing an intermediate case.

In the HOMO plots of ZnTPP·Py·C₆₀ triad (Fig. 6), calculated by all DFT functional employed, the main contribution is due to HOMO of ZnTPP; this situation is very common for related systems including both unsubstituted porphine^{13, 14, 19, 30, 32, 33} and H₂TPP.⁴⁰ An overwhelming part of HOMO is found on porphine ring, with a minor fraction extended to the C₆H₅ carbon atoms, which is more noticeable in the case of LDA functionals. In addition, there is a very small contribution from the nitrogen atom of Py ligand, which is strongly coordinated to ZnTPP contrary to fullerene molecule. LUMO of the triad is featureless at all, being entirely located on more electrophilic C₆₀ and reproducing the LUMO isosurface in isolated C₆₀.^{13, 14, 19, 30, 32, 33, 40}

The calculated HOMO–LUMO band gap energies are listed in Table I. As in the case of formation energies, they were obtained for optimized ZnTPP·Py·C₆₀ structures as well as by employing single point calculations on the experimental X-ray geometry, for comparison. For the optimized structures, larger gap values correlate very well with more negative formation energies (stronger binding), similarly to what was observed for H₂TPP·2C₆₀.⁴⁰ As it was discussed before, the binding decreases in the order of functionals PWC = VWN > PW91 > PBE > BLYP, and the band gap values decrease in essentially the same order of PWC > VWN > PW91 > PBE > BLYP.

When expressed in kcal/mol, the latter span from 15.5 with PWC to 10.4 kcal/mol with BLYP, i.e., differ by 5.1 kcal/mol. On the other hand, the single point-calculated values are relatively functional-independent and vary by 0.4 kcal/mol only, between 12.6 (both LDA functionals) and 13.0 kcal/mol (PBE and BLYP). That is, PWC and VWN produced the lowest values, whereas BLYP (together with PBE) gave the highest values, contrary to the case of optimized geometries.

4. CONCLUSIONS

When the correlation coefficient (CC) between the calculated and experimental X-ray geometric parameters is employed, all DFT functionals tested show a very similar performance for the covalent/coordination bond lengths and angles within ZnTPP·Py unit of ZnTPP·Py·C₆₀ triad: the CC values for bond lengths vary between 0.993 (BLYP, PWC and VWN) and 0.994 (PW91 and PBE) only, and between 0.989 (PWC and VWN) and 0.992 (BLYP) for bond angles. BLYP apparently better reproduce dihedral angles, especially as compared to both LDA functionals. In terms of root mean square error (RMSE), BLYP is the best for calculating bond angles and worst for calculating bond lengths, and vice versa for LDA functionals.

The parameter most sensitive to DFT functional is the separation between ZnTPP and fullerene units, expressed as N(ZnTPP)···C(C₆₀) and Zn···C(C₆₀) distances. The closest match for the experimental N···C(C₆₀) distances²⁷ was obtained using PWC and VWN LDA functionals, which are slightly shortened by 0.1–0.2 Å. The

Zn···C(C₆₀) contacts obtained by both LDA functionals are also shortened by ca. 0.2 Å, but still are the most realistic ones. PW91 and PBE GGA functionals overestimated the experimental N(ZnTPP)···C(C₆₀) and Zn···C(C₆₀) distances by roughly 0.4 Å. The worst results were obtained by BLYP, which produced totally unrealistic separations, like in the case of H₂TPP·2C₆₀ complex studied in our previous work.⁴⁰

One more failure of BLYP is positive formation energy of 2.2 kcal/mol for ZnTPP·Py·C₆₀ optimized structure (again, similarly to the case of H₂TPP·2C₆₀ complex studied before⁴⁰), which implies repulsive interaction, in line with the overestimated intermolecular separations. Both LDA functionals produced negative values of –20.6 kcal/mol, whereas PW91 and PBE gave moderately negative formation energies of –3.7 and –2.8 kcal/mol, which are likely strongly overestimated (that is, underestimated absolute values). The results obtained in this work support our conclusion suggested previously⁴⁰ that of the five tested DFT functionals of DMol3 module, PWC and VWN are the most appropriate ones, whereas BLYP is the least recommendable for the studies of noncovalent interactions of porphyrins with fullerenes (and hopefully carbon nanotubes).

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grants DGAPA-IN103009 and -IN100610) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (grants CONACYT-U48863-R and -56420) is greatly appreciated. Oscar Amelines-Sarria and Yevgeniy Kolokol'tsev are grateful to CONACYT for their Ph.D. fellowships. We also thank DGSCA UNAM for computer resources.

References

1. T. Ishii, N. Aizawa, M. Yamashita, H. Matsuzaka, T. Komada, K. Kikuchi, I. Ikemoto, and Y. Iwasa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 23, 4407 (2000).
2. T. Ishii, R. Sekine, T. Enoki, E. Miyazaki, T. Miyamae, and T. Miyazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 66, 3424 (1997).
3. M. J. Shephard and M. N. Paddon-Row, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 6, 783 (2002).
4. Y. B. Wang and Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6072 (2003).
5. S. Gadde, D. R. Powell, M. E. Zandler, and F. D'Souza, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 9, 691 (2005).
6. F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. S. Raman, and J. P. Choi, *Inorg. Chem.* 38, 2157 (1999).
7. F. D'Souza, N. P. Rath, G. R. Deviprasad, and M. E. Zandler, *Chem. Commun.* 3, 267 (2001).
8. F. D'Souza, M. E. El-Khouly, S. Gadde, M. E. Zandler, A. L. McCarty, Y. Araki, and O. Ito, *Tetrahedron* 62, 1967 (2006).
9. F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, V. T. Hoang, A. Klykov, M. VanStipdonk, A. Perera, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, and O. Ito, *J. Phys. Chem. A* 106, 3243 (2002).
10. M. E. Zandler, F. D'Souza, and C. R. Chimie, 9, 960 (2006).
11. M. E. El-Khouly, L. M. Rogers, M. E. Zandler, G. Suresh, M. Fujitsuka, O. Ito, and F. D'Souza, *Chem. Phys. Chem.* 4, 474 (2003).
12. T. L. J. Toivonen, T. I. Hukka, O. Cramariuc, T. T. Rantala, and H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. A* 110, 12213 (2006).
13. V. A. Basiuk, *J. Phys. Chem. A* 109, 3704 (2005).
14. V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2, 370 (2005).
15. F. F. Contreras-Torres, A. F. Jalbout, O. F. Amelines, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 1367 (2008).
16. M. -S. Liao, J. D. Watts, and M. -J. Huang, *J. Phys. Chem. B* 111, 4374 (2007).
17. Y. Jung and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2831 (2006).
18. M. S. Liao, J. D. Watts, and M. J. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 4365 (2009).
19. V. A. Basiuk, F. F. Contreras-Torres, M. Bassiouk, and E. V. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 6, 1383 (2009).
20. Y. Sun, T. Drovetskaya, R. D. Bolskar, R. Bau, P. D. W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Org. Chem.* 62, 3642 (1997).
21. P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham, and C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 10487 (1999).
22. F. D'Souza, S. Gadde, M. E. Zandler, K. Arkady, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, and O. Ito, *J. Phys. Chem. A* 106, 12393 (2002).
23. F. D'Souza, M. E. El-Khouly, S. Gadde, A. L. McCarty, P. A. Karr, M. E. Zandler, K. Arkady, and O. Ito, *J. Phys. Chem. B* 109, 10107 (2005).
24. M. M. Olmstead, D. A. Costa, K. Maitra, B. C. Noll, S. L. Phillips, P. M. Van Calcar, and A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7090 (1999).
25. D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, Y. Yoshida, and G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7648 (2002).
26. D. V. Konarev, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, E. I. Yudanov, N. V. Drichko, Y. M. Shul'ga, B. P. Tarasov, L. L. Gumanov, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, and R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.* 7, 2605 (2001).
27. A. L. Litvinov, D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, I. S. Neretin, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *Crys. Growth Des.* 5, 1807 (2005).
28. H. M. Lee, M. M. Olmstead, G. G. Gross, and A. L. Balch, *Crys. Growth Des.* 3, 691 (2003).
29. D. V. Konarev, A. L. Litvinov, I. S. Neretin, N. V. Drichko, Y. L. Slovokhotov, R. N. Lyubovskaya, J. A. K. Howard, and D. S. Yufit, *Crys. Growth Des.* 4, 643 (2004).
30. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, P. Santiago, and I. Puente-Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 1530 (2007).
31. S. I. Pascu, N. Kuganathan, L. H. Tong, R. M. J. Jacobs, P. J. Barnard, B. T. Chu, Y. Huh, G. Tobias, C. G. Salzmann, J. K. M. Sanders, M. L. H. Green, and J. C. Green, *J. Mater. Chem.* 18, 2781 (2008).
32. V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 3, 767 (2006).
33. V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 2114 (2008).
34. J. -X. Zhao and Y. -H. Ding, *J. Phys. Chem. C* 112, 11130 (2008).
35. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 92, 508 (1990).
36. B. Delley, *J. Phys. Chem.* 100, 6107 (1996).
37. B. Delley, *J. Chem. Phys.* 113, 7756 (2000).
38. B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends, and D. Post, *Phys. Rev. B* 27, 2132 (1983).
39. S. Neya, J. Quan, M. Hata, T. Hoshino, and N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* 47, 8731 (2006).
40. O. Amelines-Sarria, Y. Kolokol'tsev, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* (2010).
41. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
42. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).

43. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
44. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
45. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 1372 (1993).
46. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
47. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
48. V. A. Basiuk, E. V. Basiuk, and J. Gómez-Lara, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 536, 17 (2001).

Received: 25 January 2010. Accepted: 4 March 2010.

Interaction of *meso*-Tetraphenylporphines with C₆₀ Fullerene: Comparison of Several Density Functional Theory Functionals Implemented in DMol3 Module

Yevgeniy Kolokoltsev¹, Oscar Amelines-Sarria¹, Taras Yu. Gromovoy², and Vladimir A. Basiuk^{1,*}

¹Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., 04510 México D.F., Mexico

²Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 Generala Naumova St., 03164 Kiev, Ukraine

We performed DFT calculations of noncovalently bonded complexes (or dyads) of metal-free *meso*-tetraphenylporphine H₂TPP and its complexes Co(II)TPP and Ni(II)TPP with fullerene C₆₀, using PW91, PBE and BLYP functionals of general gradient approximation (GGA), as well as PWC and VWN functionals of local density approximation (LDA) implemented in the DMol3 module of Materials Studio package, in conjunction with the DNP basis set. The results obtained are analyzed in order to estimate how realistic they are, what differences and similarities they have. We found that none of five functionals tested matches well enough the experimentally observed separations between porphyrin and fullerene units; the experimental separations turn to be in between those calculated by PW91 and PBE GGA and those obtained by PWC and VWN LDA. BLYP produces totally unrealistic values for all the dyads, reaching almost 5 Å in the case of NiTPP + C₆₀. Laser desorption/ionization time-of-flight (LDI-TOF) mass spectrometry of mechanical porphyrin/fullerene mixtures was employed to roughly estimate relative stability of the porphyrin–C₆₀ dyads. In the case of H₂TPP + C₆₀ and NiTPP + C₆₀ we observed much weaker complexation (estimated as the dyad peak intensity attributed to the intensity of porphyrin peak) as compared to the case of CoTPP + C₆₀. Apparently, the closed-shell systems behave similarly to each other and different to the paramagnetic Co complex, which matches better the formation energies found from LDA calculations.

Keywords: Porphyrins, *meso*-Tetraphenylporphine, Metal Complexes, C₆₀ Fullerene, Non-covalent Interactions, Density Functional Theory, General Gradient Approximation, Local Density Approximation.

1. INTRODUCTION

Molecular complexes of fullerenes with the parent porphyrin, various substituted porphyrins and their metal complexes is a subject for constantly increasing number of research reports, focusing on different physicochemical and material aspects including the design of new efficient photosynthetic systems, data storage media, photovoltaic and electrochemical devices.^{1–18} Properties of the fullerene–porphyrin systems are extremely complex, and therefore it is not surprising that their understanding requires a joint effort of both experimental and theoretical chemists.

Theoretical studies mainly employ electronic structure methods,^{19–36} especially those of density functional theory (DFT). Their results were recently summarized by our research group,³⁷ with an emphasis on the comparison with direct structural data provided by X-ray diffraction.^{7, 10, 38–44} Matching experimental results by theoretical ones is a major goal for computational scientists, facing a large number of obstacles. In the particular case of fullerene–porphyrin systems the problems originate from their large molecular size and thus great difficulty (or even impossibility) to treat with sufficiently high true *ab initio* levels of theory. DFT methods are more time and cost efficient, but poorly perform for noncovalently bound systems, exemplified by most known fullerene–porphyrin complexes. Varying DFT functionals, basis sets and other

*Author to whom correspondence should be addressed.

parameters employed produces (sometimes rampant) differences in computed results. Furthermore, the known examples of calculations on fullerene–porphyrin systems consider isolated dyads *in vacuo*, whereas X-ray crystal structures are obtained in the solid phase. Similar considerations are valid for the estimation of binding energies and complex stabilities.

A few known examples of higher-level calculations of fullerene–porphyrin systems, which employed Møller–Plesset MP2 related techniques,^{21,35} did not yield substantially improved and precise results as compared to those produced by DFT calculations. Another reason to insist on the latter is the strong interest and need for computation techniques capable of treating the hybrids of porphyrins with carbon nanotubes, where the results achieved are less than modest,^{45–49} and where the routine use of true *ab initio* methods is absolutely impossible at present.

There is a number of molecular modeling packages offering a choice of DFT functionals. One of them is the DMol3 module^{50,51} of Materials Studio from Accelrys, which was specially optimized to enhance calculation efficiency for materials. We already reported^{31,33} DFT results obtained for noncovalently bonded complexes of the parent (unsubstituted) porphine and its transition metal complexes with C₆₀ fullerene, using the BLYP functional in conjunction with the double numerical basis sets DN, DND and DNP. In a number of cases, we found too long separations between the interacting species, which makes us believe that BLYP functional is not optimal for the systems studied. Another important point is that commonly considered unsubstituted porphines are too simplified models and have a little relevance to real fullerene–porphyrin complexes studied experimentally. The reason

is that the porphine synthesis is difficult and the commercialized product is very expensive.⁵² Most experimental studies actually employ substituted porphines based on *meso*-tetraphenylporphine (also known as 21,23-dihydro-5,10,15,20-tetraphenyl-porphine, or H₂TPP), without or with additional polar or hydrophobic groups in its phenyl rings, which are readily obtained and commercially available at a very moderate price.

The main goal of the present report is to perform calculations of noncovalently bonded complexes of three selected substituted porphines (namely, free H₂TPP and its complexes Co(II)TPP and Ni(II)TPP, all of them being readily commercially available) with fullerene C₆₀, using a series of general gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) DFT functionals implemented in the DMol3 module of Materials Studio package, in conjunction with the DNP basis set (largest available in DMol3). The results obtained with different functionals are analyzed in order to estimate how realistic they are, what differences and similarities they have. In addition to that, we report on mass spectrometric measurements carried out in order to experimentally estimate the relative stability of fullerene–porphyrin complexes and to identify the functional(s) matching it most closely.

2. COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Theoretical Modeling

All DFT calculations were performed using DMol3 numerical-based density-functional module implemented in Materials Studio 3.2 package from Accelrys Inc. Five

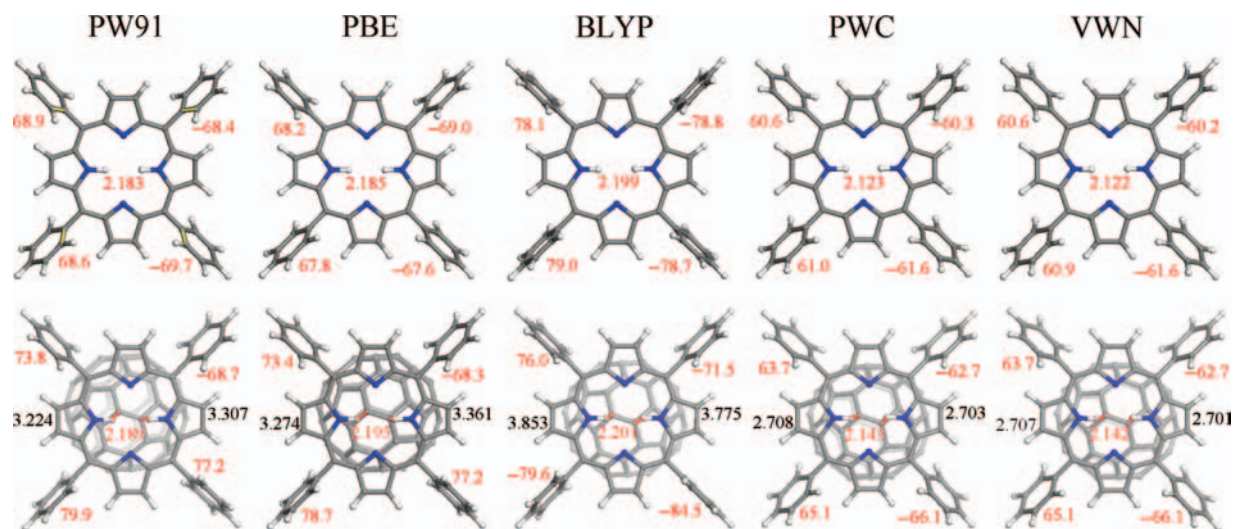


Fig. 1. Comparison of the optimized geometries of free ligand H₂TPP (top row) and H₂TPP + C₆₀ complex (bottom row) produced by different GGA and LDA functionals. The geometric parameters shown are dihedral angles between phenyl and porphine rings (values next to C₆H₅ rings), distances between central H atoms (values in the center), and closest contacts (red lines in the center of H₂TPP + C₆₀ complex; values at the sides) between central H atoms and carbon atoms of C₆₀. Note that the closest contacts are with the 6,6 junction of pyracylene unit in all cases. Angles are in degrees, and distances are in Angstroms.

DFT functionals were tested: Perdew-Wang (PW91),⁵³ Perdew-Burke-Ernzerhof correlation (PBE),⁵⁴ and Becke exchange⁵⁵ plus Lee-Yang-Parr correlation⁵⁶ (BLYP) GGA, as well as Perdew-Wang (PWC)⁵³ and Vosko-Wilk-Nusair (VWN)⁵⁷ LDA. All the functionals were employed in conjunction with the double numerical basis set DNP with a polarization *p*-function added on all hydrogen atoms.⁵¹ The global orbital cutoff was set to 4.5 Å. For paramagnetic CoTPP and its complex with C₆₀, spin unrestricted calculations were run.

Formation energies $\Delta E_{C_{60}+P}$ for the porphyrin complex with C₆₀ were calculated according to the following formula:

$$\Delta E_{C_{60}+P} = E_{C_{60}+P} - (E_{C_{60}} + E_P)$$

where *E* is the corresponding absolute energy.

2.2. Mass Spectrometric Experiments

For the laser desorption/ionization time-of-flight (LDI-TOF) mass spectrometry, the samples were deposited onto a standard steel target from methanol (free porphyrins) or toluene (mixtures of porphyrins and C₆₀) and dried under ambient conditions. The measurements were performed using an Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics instrument, equipped with a pulsed nitrogen laser of $\lambda = 337$ nm, with a pulse width of 3 ns. The laser power was set to 50–80% (lower for free porphyrins, and higher for the mixtures of porphyrins and C₆₀). A pulsed ion extraction of 600 ns was employed to improve sensitivity toward the porphyrin-C₆₀ complexes. Each mass spectrum presented in this report is a sum of 100 spectra.

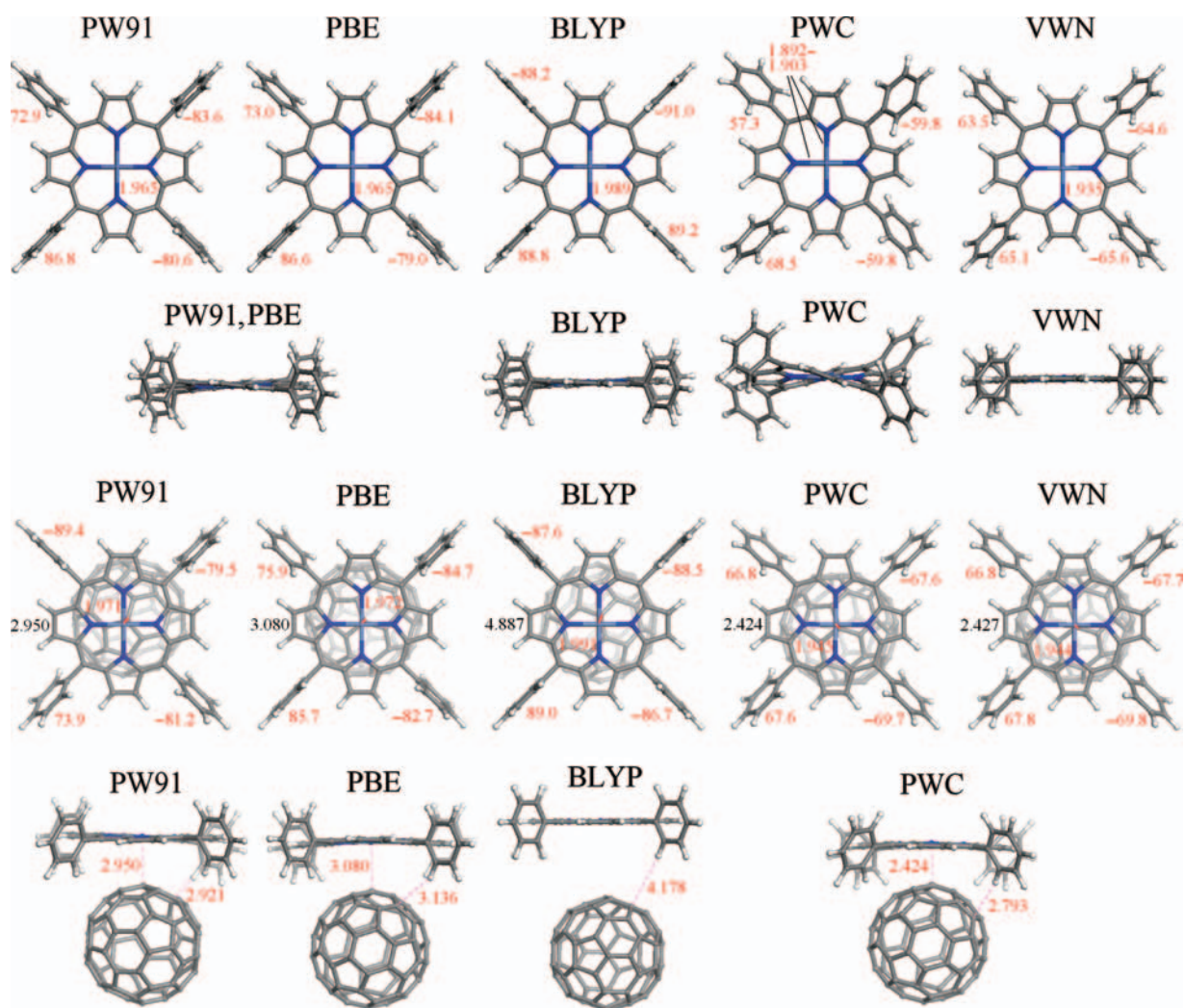


Fig. 2. Comparison of the optimized geometries of NiTPP (two projections, first and second rows) and NiTPP + C₆₀ complex (two projections, third and fourth rows) produced by different GGA and LDA functionals. The geometric parameters shown are dihedral angles between phenyl and porphine rings (first and third rows: values next to C₆H₅ rings), average Ni–N bond lengths (first and third rows: values in the center), closest contacts (third row: red line in the center of NiTPP + C₆₀ complex, and values at the sides) between central Ni atom and carbon atom of C₆₀, as well as additional closest contacts between H atoms of phenyl rings and carbon atoms of C₆₀. Note that the closest contacts of Ni atom are not with the 6,6 junction, but with a single C atom in all cases. Angles are in degrees, and distances are in Angstroms.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Among all the calculation results, the point of primary interest is the optimized geometries obtained. They are presented in Figures 1–3 for the noncovalently bonded dyads H₂TPP + C₆₀, NiTPP + C₆₀ and CoTPP + C₆₀, respectively, in comparison with geometries of the corresponding isolated porphyrin molecules. There are various parameters to be analyzed in terms of their sensitivity to the functional used. One of them is the coordination sphere containing two hydrogen atoms in the case of H₂TPP, Ni and Co ions for its metal complexes. The measure of changes during complexation can be the H···H distance for free ligand, and the bond length between Ni/Co and the nitrogen donor atoms for the metal complexes. In the first case (Fig. 1), the H···H distances increase by 0.02 Å for both LDA functionals, and usually by less than 0.01 Å for the GGA functionals. In the case of NiTPP (Fig. 2), the changes in Ni–N bond length are even more pronounced, whose elongation reaches more than 0.04 Å for PWC LDA, remaining very moderate (of <0.01 Å) for all GGA functionals. The case of Co (Fig. 3) is essentially similar to the previous one, where the Co–N bond length increase is very insignificant

for all GGA functionals, and of >0.03 Å for PWC and VWN. One should note here, that we observed a strong torsion of the porphine plane for isolated NiTPP when using PWC (Fig. 2), which was not seen for VWN functional, and was very insignificant with GGA functionals.

The parameters most sensitive to intermolecular interactions are the dihedral angles between phenyl and porphine rings (Figs. 1–3) due to a possibility of C₆H₅ rotation. The most obvious trend is seen for LDA results, where the dihedral angles almost always increase toward perpendicular orientation with respect to porphine plane; nevertheless, they always remain below 70°, which is a typical feature of all the porphyrin geometries studied here by LDA. An increase in dihedrals dominates also for H₂TPP as obtained with GGA functionals, but is not obvious for NiTPP and CoTPP.

Where the functional-dependent variations are drastic is the separations (closest contacts) between porphyrin and fullerene units (Figs. 1–3). They were measured as the distances between H atoms of H₂TPP or Ni/Co atoms of NiTPP and CoTPP, on one hand, and carbon atoms of C₆₀. Regardless of the functional used, the coordination of H₂TPP and CoTPP is always with C atoms of the

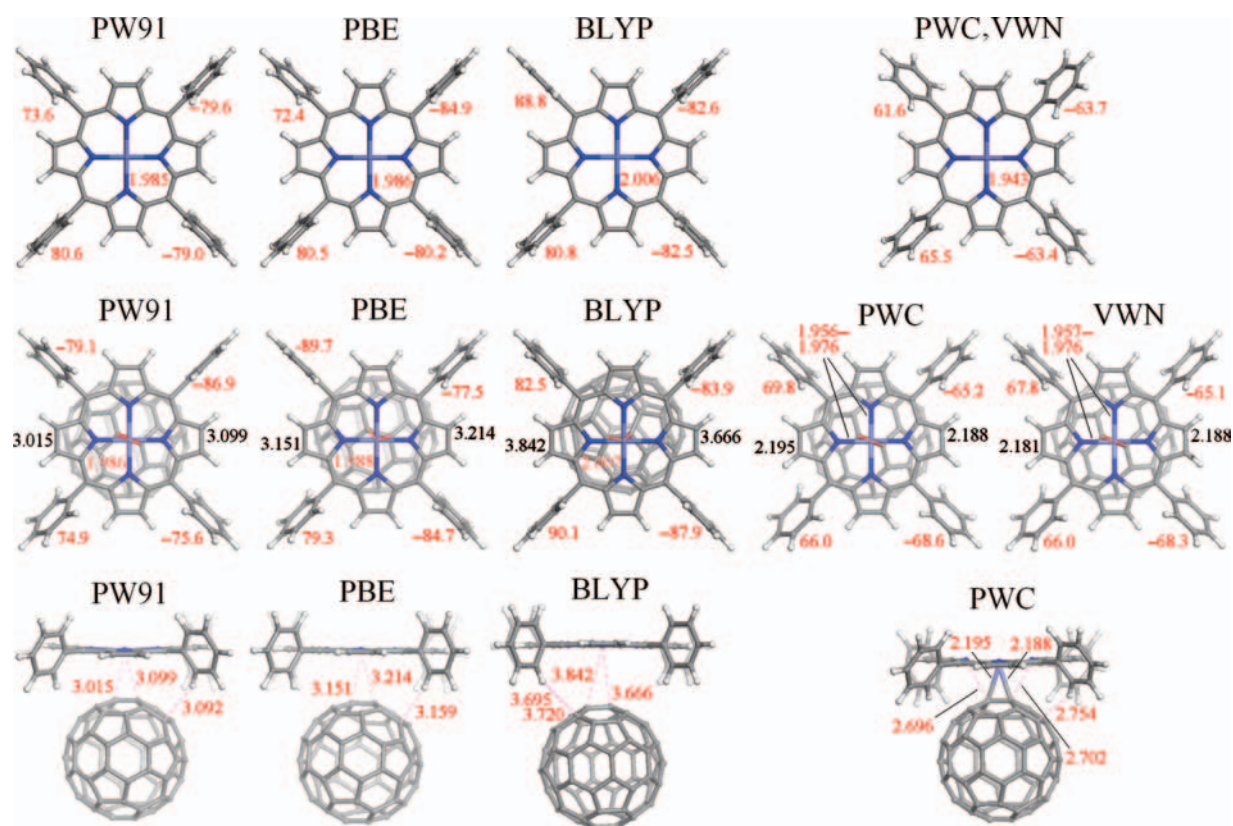


Fig. 3. Comparison of the optimized geometries of CoTPP (first rows) and CoTPP + C₆₀ complex (two projections, second and third rows) produced by different GGA and LDA functionals. The geometric parameters shown are dihedral angles between phenyl and porphine rings (first and second rows: values next to C₆H₅ rings), average Co–N bond lengths (first and second rows: values in the center), closest contacts (second row: red lines in the center of NiTPP + C₆₀ complex, and values at the sides) between central Co atom and carbon atom of C₆₀, as well as additional closest contacts of H atoms of phenyl rings and N atoms of porphine (for PWC) with carbon atoms of C₆₀. Note that the closest contacts of central Co atom are with the 6,6 junction in all cases. Angles are in degrees, and distances are in Angstroms.

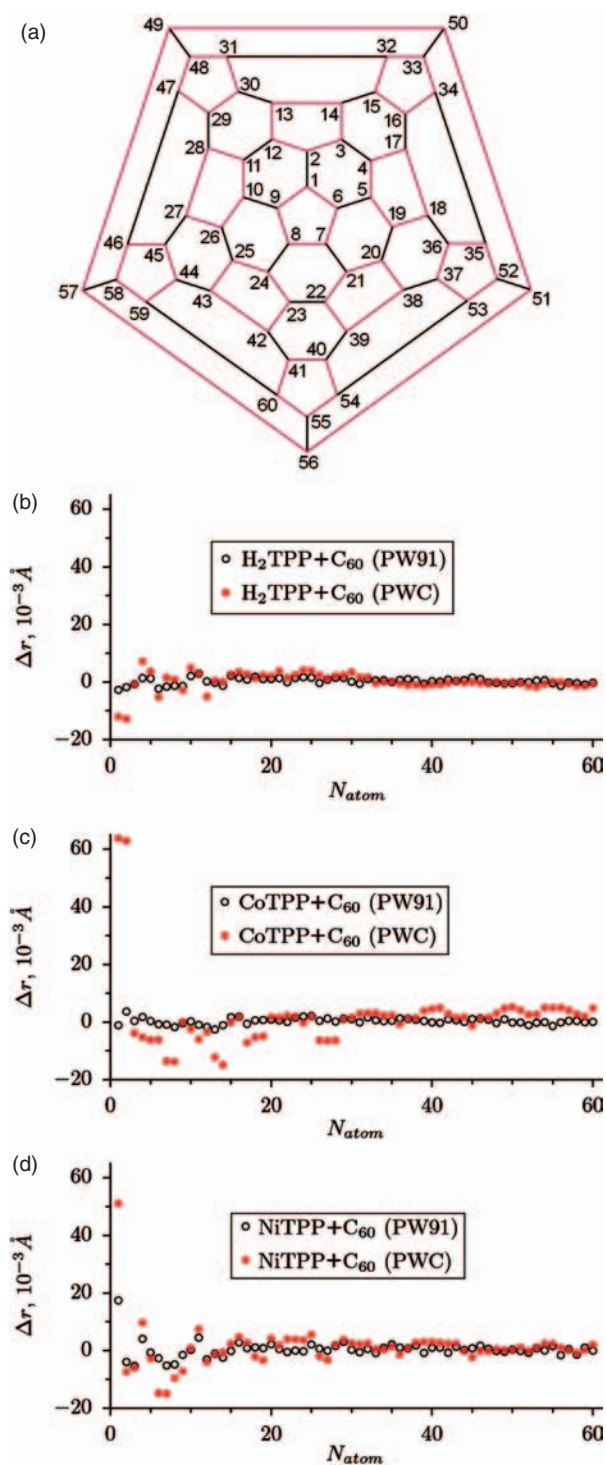


Fig. 4. The deviation (Δr) of C(C₆₀) atoms in H₂TPP + C₆₀ (b), CoTPP + C₆₀ (c), and NiTPP + C₆₀ (d) from the idealized sphere obtained by geometry optimization of isolated C₆₀, in which the distance from the cage center to each C atom on its surface is the same and taken as the reference (zero) level. GGA and LDA functionals are exemplified by PW91 and PWC, respectively. Atom numbers (N_{atom}) are in accordance with the Schlegel diagram (a), and the numbering starts from the site of H/Co/Ni...C₆₀ contact. The atoms which do not move from the zero position exhibit the deviation value $\Delta r = 0 \text{ \AA}$, the ones which protrude show $\Delta r > 0 \text{ \AA}$, and correspondingly the indented atoms have $\Delta r < 0 \text{ \AA}$.

6,6 junction of pyracylene unit in C₆₀, whereas NiTPP coordinates to one carbon atom of C₆₀. In the case of H₂TPP, the closest approaches are about 2.7 Å for both LDA functionals, 3.2–3.4 Å for PW91 and PBE, and 3.8 Å for BLYP. For NiTPP, the respective values are 2.4, 3.0–3.1 and 4.9 Å. For CoTPP, they are 2.2 (approaching the Co–N bond length), 3.0–3.2 and 3.7–3.8 Å. As one can see, there are two extreme situations. While for CoTPP + C₆₀ both LDA functionals produce essentially covalent Co–C(C₆₀) bond, BLYP yields totally unrealistic separations for all the dyads, reaching almost 5 Å in the case of NiTPP. At the same time, it is well known from experimentally determined crystal structures (see Ref. [37] and literature reviewed there) that they cannot be longer than 3.4 Å for none of the central atoms. The N...C(C₆₀) distances are about 3.0 Å in the noncovalently bonded dyads of H₂TPP.⁴³ The Co...C(C₆₀) distances can be of 2.7–2.9 Å (Co(II) octaethylporphyrin complex with C₆₀),⁴¹ sometimes reduced to ca. 2.3 Å (a dyad of CoTPP and dicyanofullerene radical ion C₆₀(CN)₂⁻).⁴² Thus, none of the DMol3 functionals tested matches well enough the real separations between porphyrin and fullerene units, the latter being somewhere in between the separations calculated by PW91 and PBE GGA and those obtained by PWC and VWN LDA.

One last detail of geometry to note is closest contacts between C₆₀ and the hydrogen atoms of porphyrin C₆H₅ groups (Figs. 2 and 3). In the case of metal complexes calculated by LDA, they are by >0.3 Å longer than the metal...C(C₆₀) contacts. In PW91 and PBE calculations, the phenyl close contacts are comparable to the central ones. Another extreme is the NiTPP dyad as calculated by

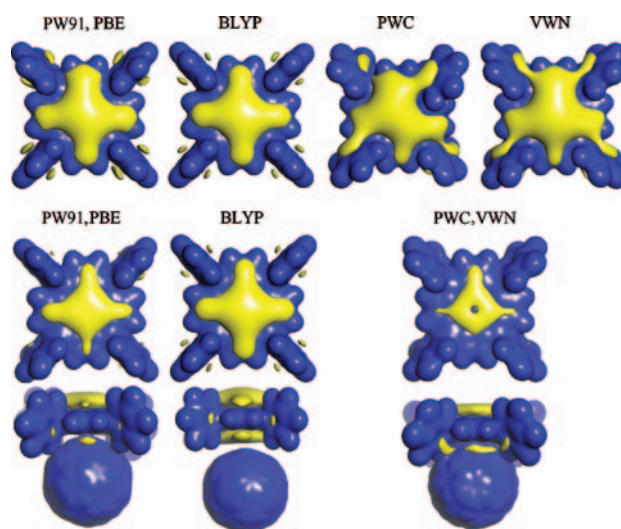


Fig. 5. Representative electrostatic potential isosurfaces (at 0.016 a.u.) exemplified for NiTPP (first row) and NiTPP + C₆₀ complex (two projections, second and third rows), as produced by different GGA and LDA functionals. Blue and yellow lobes correspond to positive and negative potential, respectively.

BLYP (Fig. 2), where the phenyl closest contact is 4.178 Å versus the Ni...C(C₆₀) separation of 4.887 Å.

To characterize complexation-induced changes in the C₆₀ cage geometry, we employed a quite different approach. Instead of monitoring C–C bond lengths, our starting point was the idealized fullerene sphere obtained by geometry optimization of isolated C₆₀, in which the distance from the cage center to each C atom on its surface is the same and taken as the reference (zero) level. The calculated C₆₀ geometry in each dyad was analyzed in terms of the distance (or deviation Δr) from C(C₆₀) atoms to the sphere surface. The atoms which do not move from the zero position exhibit the deviation value $\Delta r = 0$ Å, the ones which protrude show $\Delta r > 0$ Å, and correspondingly the indented atoms have $\Delta r < 0$ Å. As one can see from Figure 4 (data exemplified for PW91 GGA and PWC LDA), absolute Δr values for H₂TPP + C₆₀ do not exceed 0.015 Å. Furthermore, the protrusion is observed not for C(C₆₀) atoms coordinated to the central H atoms of H₂TPP (which actually turn to be indented), but for their neighbors; this is the case for both PW91 and PWC. For NiTPP + C₆₀, the strongest

protrusion of ca 0.05 Å of the coordinated C(C₆₀) atom was observed with PWC, and of almost 0.02 Å with PW91. Contrary to NiTPP + C₆₀, in CoTPP + C₆₀ two C(C₆₀) atoms are coordinated to the metal atom of porphyrin. Nevertheless, it is this case where the largest positive value of $\Delta r > 0.06$ Å was observed for the first two carbon atoms of C₆₀, evidently as a result of Co–C bonding obtained in LDA calculations. On the other hand, very insignificant perturbations of the fullerene cage was observed in this dyad as computed by PW91 functional.

The presence of *meso*-phenyl substituents brings new features into the plots of molecular electrostatic potential, as compared to unsubstituted porphines interacting with carbon nanoclusters.^{31, 32, 37, 45, 47, 48} In the present case, both positive and negative lobes are associated not only with the [18]annulene system, but with all C₆H₅ rings as well (Fig. 5). While positive lobes have a relatively constant, functional-independent morphology, the negative ones do not. The two factors which cause variation in the shape of the latter are (i) the planarity of porphine ring, and (ii) the distance between porphyrin and fullerene. This is

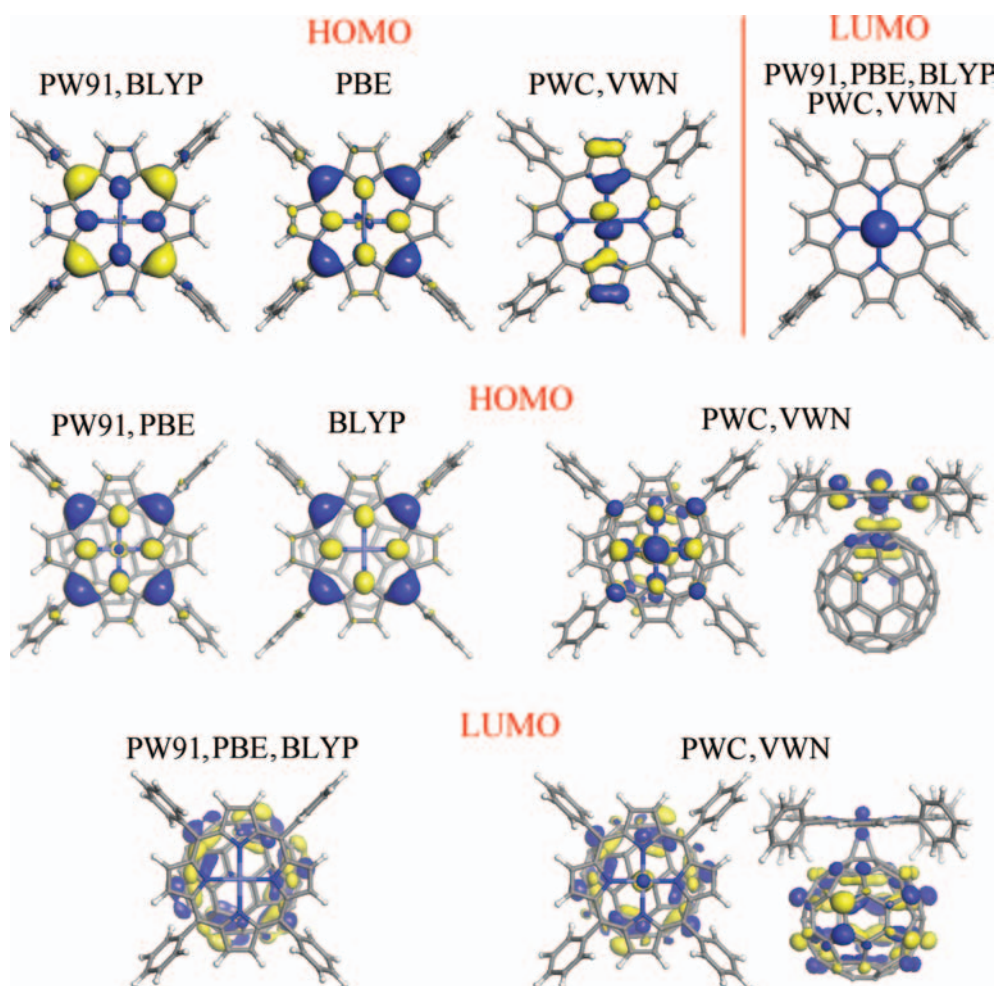


Fig. 6. Representative HOMO and LUMO plots (at 0.03 a.u.) exemplified for CoTPP (first row) and CoTPP + C₆₀ complex (second and third rows), produced by different GGA and LDA functionals.

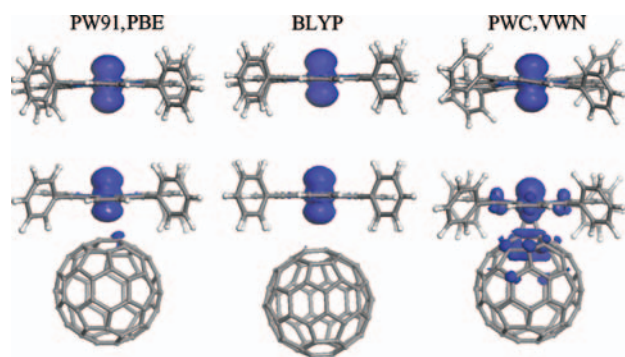


Fig. 7. Spin density isosurfaces (at 0.005 a.u.) for CoTPP (top row) and CoTPP + C₆₀ complex (bottom row) produced by different GGA and LDA functionals.

exemplified for NiTPP and NiTPP + C₆₀ in Figure 5. Due to very large separations between porphyrin and C₆₀ produced by BLYP, the internal (between C₆₀ and NiTPP) negative lobe decreases insignificantly, contrary to the case of the other four functionals (including PW91 and PBE GGA). The effect of porphine ring planarity is best seen when comparing electrostatic potential isosurfaces for NiTPP as calculated by PWC and VWN LDA. While they are strikingly different in the separated NiTPP due to the strong porphine distortion obtained by PWC (Fig. 2), the planarity is restored in NiTPP + C₆₀, and correspondingly, the electrostatic potential isosurfaces nearly coincide.

Changes in HOMO and LUMO isosurfaces are exemplified for the Co complexes in Figure 6. Interestingly, HOMO shape for the isolated CoTPP is strongly functional dependent, whereas all GGA and LDA calculations produce essentially the same LUMO isosurface. The HOMO and LUMO variations in CoTPP + C₆₀ are directly associated with the porphyrin–fullerene separations. In GGA computations, which produce larger separations, HOMO in the dyad mostly matches the one in isolated CoTPP and LUMO is entirely located on C₆₀ (as in isolated C₆₀), which is a common situation.^{31, 32, 37, 45, 47, 48} The main trend in LDA calculations, producing strong bonding, is a considerable hybridization of HOMO and LUMO, so that a large fraction of HOMO is found on C₆₀ at and around the bonding site, and vice versa, a part of LUMO can be seen at the Co atom.

For paramagnetic Co complexes, a trend similar to the HOMO behavior can also be illustrated for spin density isosurfaces (Fig. 7). In the case of BLYP, where the porphyrin–fullerene separation is almost 4 Å, the spin density plot exhibits no evident change as compared to that in isolated CoTPP, where the spin density is located on the paramagnetic Co atom. A minor fraction of spin density can be found on C₆₀ in the dyad as computed by PW91 and PBE (the separations of 3.1–3.2 Å). And, finally, LDA functionals (strong bonding) produce not only an extension of the isosurface to C(C₆₀) atoms at and around the interaction site, but also to the nitrogen donor atoms of CoTPP.

Along with geometry, another principal characteristic yielded by geometry optimization is a minimized energy of the system. All calculated absolute energies along with formation energies of the porphyrin–fullerene dyads are listed in Table I. The known failure of DFT functionals to adequately describe weak intermolecular interactions makes unreliable the absolute values of formation energies of the complexes. However, one can discuss a relative behavior of the dyads' formation energies. In particular, one can follow the following two extreme considerations. Both H₂TPP + C₆₀ and NiTPP + C₆₀ are closed-shell systems, whereas CoTPP + C₆₀ is not; therefore, formation energies for the former two complexes will be similar to each other, and notably different as compared to that of CoTPP + C₆₀ (this would correlate with the LDA results). The second option would be that the presence of central metal ions makes CoTPP + C₆₀ and NiTPP + C₆₀ similar to each other in terms of energy, and different with respect to H₂TPP + C₆₀ (this would match the PW91 and PBE results).

It is very difficult to find a real system suitable for a valid comparison with the porphyrin–fullerene complexation calculated *in vacuo*. The one proposed here by us is LDI-TOF mass spectrometry of mechanical porphyrin/C₆₀ mixtures. In this way, the components are totally isolated from each other initially, but are able to interact precisely in vacuum after their desorption/evaporation from the target. We monitored both positive and negative LDI-TOF mass spectra (for porphyrin/C₆₀ mixtures, as well as for pure porphyrins and fullerene, for comparison), looking for the molecular peaks of porphyrin + C₆₀ (Fig. 8). The latter were detected

Table I. Absolute energies (in Hartree) for isolated C₆₀, H₂TPP, CoTPP, NiTPP species and for porphyrin–fullerene complexes, along with the formation energies (in kcal mol⁻¹, values in bold) for porphyrin–fullerene complexes, calculated using different GGA and LDA functionals.

Compound	<i>E</i> (Hartree)/ ΔE (kcal mol ⁻¹)				
	PW91	PBE	BLYP	PWC	VWN
C ₆₀	-2286.230458	-2284.278368	-2286.119680	-2266.716961	-2266.818178
H ₂ TPP	-1913.742773	-1912.070939	-1913.685819	-1897.297489	-1897.382618
H ₂ TPP + C ₆₀	-4199.978315/ -3.2	-4196.352819/ -2.2	-4199.801816/ 2.3	-4164.044747/ -19.0	-4164.231060/ -19.0
CoTPP	-3295.654173	-3293.623921	-3295.551916	-3276.584877	-3276.680884
CoTPP + C ₆₀	-5581.891082/ -4.0	-5577.907404/ -3.2	-5581.668509/ 1.9	-5543.349847/ -30.1	-5543.547102/ -30.1
NiTPP	-3421.217255	-3419.166248	-3421.106392	-3402.037147	-3402.130583
NiTPP + C ₆₀	-5707.454224/ -4.1	-5703.449567/ -3.1	-5707.225423/ 0.4	-5668.785519/ -19.7	-5668.983217/ -21.6

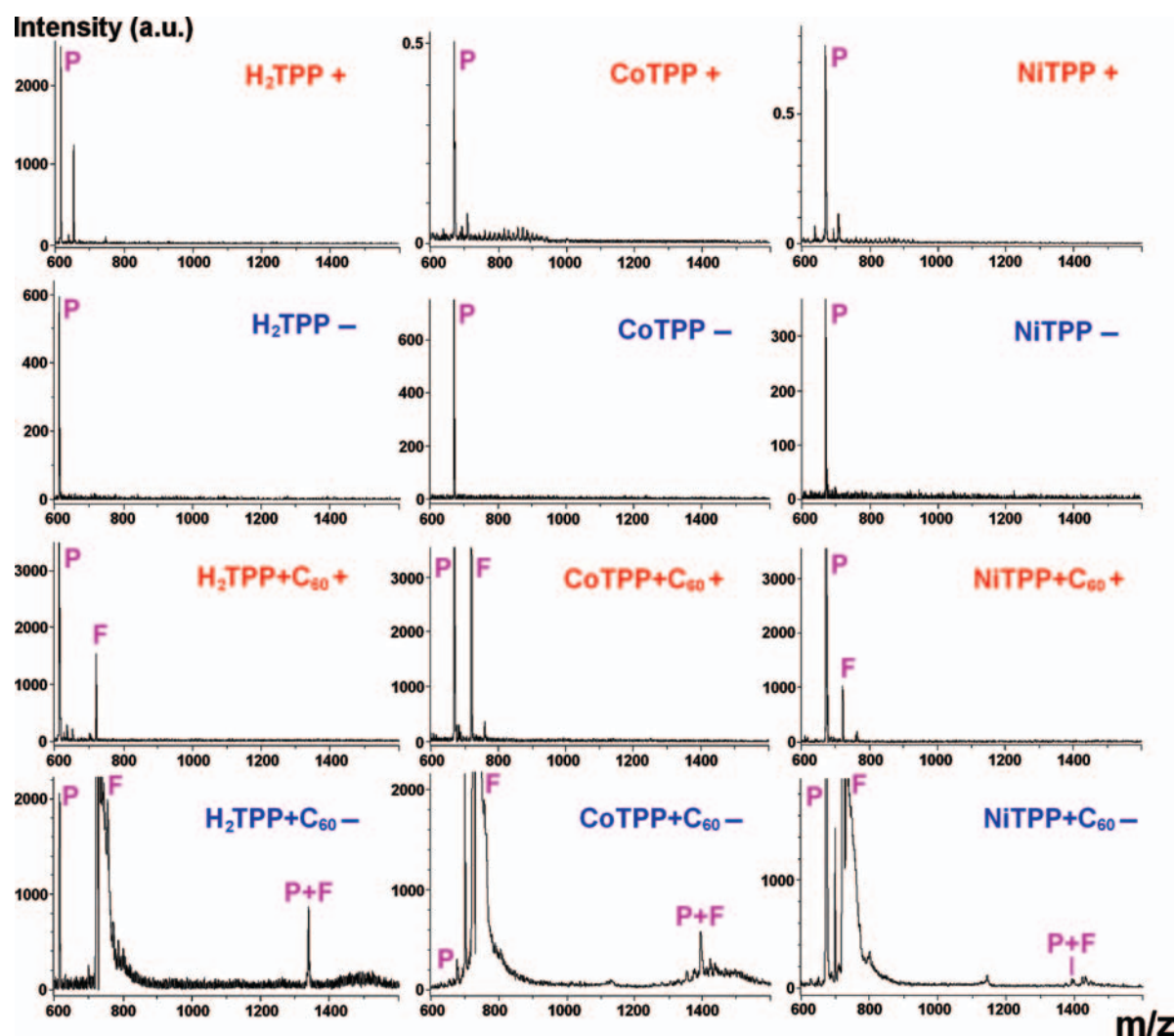


Fig. 8. Comparison of LDI-TOF mass spectra for pure H₂TPP, CoTPP and NiTPP with the mass spectra of their mechanical mixtures with C₆₀ fullerene. Positive and negative-ion mass spectra are marked with red and blue annotations, respectively. Peaks of porphyrin, C₆₀ and their 1:1 complex are marked in pink P, F and P+F, respectively.

for all three dyads (however, in negative-ion mass spectra only), and their intensities were attributed to those of the corresponding porphyrins as internal standards in the same mass spectra. As one can see in Figure 8, the porphyrin peak dominates over porphyrin + C₆₀ peak in the case of H₂TPP + C₆₀ and NiTPP + C₆₀. On the contrary, for CoTPP + C₆₀, the peak due to the dyad is considerably more intense than that of CoTPP. In other words, the closed-shell systems behave similarly to each other and different to the paramagnetic Co complex. This finding matches better the results of LDA calculations (with both PWC and VWN).

4. CONCLUSIONS

None of five DMol3 functionals tested matches well enough the experimentally observed separations between porphyrin and fullerene units; the experimental separations turn to be in between those calculated by PW91 and PBE

GGA and those obtained by PWC and VWN LDA. As regards BLYP, it produces totally unrealistic values for all the dyads, reaching almost 5 Å in the case of NiTPP + C₆₀.

The experiments of LDI-TOF mass spectrometry of mechanical porphyrin/C₆₀ mixtures were employed as a rough approach to estimate relative stability of the porphyrin–C₆₀ dyads. In the case of H₂TPP + C₆₀ and NiTPP + C₆₀ we observed much weaker complexation (estimated as the dyad peak intensity attributed to the intensity of porphyrin peak) as compared to the case of CoTPP + C₆₀. Apparently, the closed-shell systems behave similarly to each other and different to the paramagnetic Co complex, which matches better the formation energies found from LDA calculations (with both PWC and VWN).

Acknowledgments: Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grants DGAPA-IN101906 and -IN100107) and from the National Council

of Science and Technology of Mexico (grants CONACYT-U48863-R and -56420) is greatly appreciated. We are also thankful to DGSCA UNAM for computer resources.

References

- D. V. Konarev, E. I. Yudanov, I. S. Neretin, Yu. L. Slovokhotov, and R. N. Lyubovskaya, *Synth. Met.* 121, 1125 (2001).
- Y. Kubo, A. Sugasaki, M. Ikeda, K. Sugiyasu, K. Sonoda, A. Ikeda, M. Takeuchi, and S. Shinkai, *Org. Lett.* 4, 925 (2002).
- D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, X. Li, I. S. Neretin, A. L. Litvinov, N. V. Drichko, Yu. L. Slovokhotov, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.* 41, 3638 (2002).
- D. Sun, F. S. Tham, C. A. Reed, and P. D. W. Boyd, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99, 5088 (2002).
- T. Ishii, N. Aizawa, R. Kanehama, M. Yamashita, K.-I. Sugiura, and H. Miyasaka, *Coord. Chem. Rev.* 226, 113 (2002).
- T. Hasobe, H. Imahori, S. Fukuzumi, and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 107, 12105 (2003).
- H. M. Lee, M. M. Olmstead, G. G. Gross, and A. L. Balch, *Crystal Growth Des.* 3, 691 (2003).
- T. Hasobe, P. V. Kamat, M. A. Absalom, Y. Kashiwagi, J. Sly, M. J. Crossley, K. Hosomizu, H. Imahori, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B* 108, 12865 (2004).
- S. Yoshimoto, A. Saito, E. Tsutsumi, F. D'Souza, O. Ito, and K. Itaya, *Langmuir* 20, 11046 (2004).
- D. V. Konarev, A. L. Litvinov, I. S. Neretin, N. V. Drichko, Yu. L. Slovokhotov, R. N. Lyubovskaya, J. A. K. Howard, and D. S. Yufit, *Crystal Growth Des.* 4, 643 (2004).
- I. S. Neretin and Yu. L. Slovokhotov, *Russ. Chem. Rev.* 73, 455 (2004).
- P. D. W. Boyd and C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* 38, 235 (2005).
- D. M. Guldi, A. Rahman, V. Sgobba, and C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.* 35, 471 (2006).
- D. I. Schuster, K. Loa, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, C. Stanisky, R. J. Cross, M. Niemi, N. V. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 15973 (2007).
- A. Kotiaho, R. M. Lahtinen, N. V. Tkachenko, A. Efirnov, A. Kira, H. Imahori, and H. Lemmetyinen, *Langmuir* 23, 13117 (2007).
- K. I. Matsuoka, T. Akiyama, and S. Yamada, *J. Phys. Chem. C* 112, 7015 (2008).
- N. K. Subbaiyan, L. Obratsov, C. A. Wijesinghe, K. Tran, W. Kutner, and F. D'Souza, *J. Phys. Chem. C* 113, 8982 (2009).
- H. Imahori and T. Umeyama, *J. Phys. Chem. C* 113, 9029 (2009).
- T. Ishii, N. Aizawa, M. Yamashita, H. Matsuzaka, T. Komada, K. Kikuchi, I. Ikemoto, and Y. Iwasa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 23, 4407 (2000).
- T. Ishii, R. Sekine, T. Enoki, E. Miyazaki, T. Miyamae, and T. Miyazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 66, 3424 (1997).
- M. J. Shephard and M. N. Paddon-Row, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 6, 783 (2002).
- Y. B. Wang and Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6072 (2003).
- S. Gadde, D. R. Powell, M. E. Zandler, and F. D'Souza, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 9, 691 (2005).
- F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. S. Raman, and J. P. Choi, *Inorg. Chem.* 38, 2157 (1999).
- F. D'Souza, N. P. Rath, G. R. Deviprasad, and M. E. Zandler, *Chem. Commun.* (3), 267 (2001).
- F. D'Souza, M. E. El-Khouly, S. Gadde, M. E. Zandler, A. L. McCarty, Y. Araki, and O. Ito, *Tetrahedron* 62, 1967 (2006).
- F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, V. T. Hoang, A. Klykov, M. VanStipdonk, A. Perera, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, and O. Ito, *J. Phys. Chem. A* 106, 3243 (2002).
- M. E. Zandler and F. D'Souza, *C. R. Chimie* 9, 960 (2006).
- M. E. El-Khouly, L. M. Rogers, M. E. Zandler, G. Suresh, M. Fujitsuka, O. Ito, and F. D'Souza, *ChemPhysChem* 4, 474 (2003).
- T. L. J. Toivonen, T. I. Hukka, O. Cramariuc, T. T. Rantala, and H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. A* 110, 12213 (2006).
- V. A. Basiuk, *J. Phys. Chem. A* 109, 3704 (2005).
- V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2, 370 (2005).
- F. F. Contreras-Torres, A. F. Jalbout, O. F. Amelines, and V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 1367 (2008).
- M.-S. Liao, J. D. Watts, and M.-J. Huang, *J. Phys. Chem. B* 111, 4374 (2007).
- Y. Jung and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2831 (2006).
- M. S. Liao, J. D. Watts, and M. J. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 4365 (2009).
- V. A. Basiuk, F. F. Contreras-Torres, M. Bassiuk, and E. V. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* (2009), in press.
- Y. Sun, T. Drovetskaya, R. D. Bolskar, R. Bau, P. D. W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Org. Chem.* 62, 3642 (1997).
- F. D'Souza, S. Gadde, M. E. Zandler, K. Arkady, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, and O. Ito, *J. Phys. Chem. A* 106, 12393 (2002).
- F. D'Souza, M. E. El-Khouly, S. Gadde, A. L. McCarty, P. A. Karr, M. E. Zandler, K. Arkady, and O. Ito, *J. Phys. Chem. B* 109, 10107 (2005).
- M. M. Olmstead, D. A. Costa, K. Maitra, B. C. Noll, S. L. Phillips, P. M. Van Calcar, and A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7090 (1999).
- D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, Y. Yoshida, and G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7648 (2002).
- D. V. Konarev, I. S. Neretin, Y. L. Slovokhotov, E. I. Yudanov, N. V. Drichko, Y. M. Shul'ga, B. P. Tarasov, L. L. Gumanov, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, and R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.* 7, 2605 (2001).
- A. L. Litvinov, D. V. Konarev, A. Yu. Kovalevsky, I. S. Neretin, P. Coppens, and R. N. Lyubovskaya, *Crystal Growth Des.* 5, 1807 (2005).
- E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, P. Santiago, and I. Puente-Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 1530 (2007).
- S. I. Pascu, N. Kuganathan, L. H. Tong, R. M. J. Jacobs, P. J. Barnard, B. T. Chu, Y. Huh, G. Tobias, C. G. Salzmann, J. K. M. Sanders, M. L. H. Green, and J. C. Green, *J. Mater. Chem.* 18, 2781 (2008).
- V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 3, 767 (2006).
- V. A. Basiuk, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 5, 2114 (2008).
- J.-X. Zhao and Y.-H. Ding, *J. Phys. Chem. C* 112, 11130 (2008).
- (a) B. Delley, *J. Chem. Phys.* 92, 508 (1990); (b) B. Delley, *J. Phys. Chem.* 100, 6107 (1996); (c) B. Delley, *J. Chem. Phys.* 113, 7756 (2000).
- B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends, and D. Post, *Phys. Rev. B* 27, 2132 (1983).
- S. Neya, J. Quan, M. Hata, T. Hoshino, and N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* 47, 8731 (2006).
- J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- (a) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996); (b) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997).
- (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988); (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 1372 (1993).
- C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).

Received: 14 July 2009. Accepted: 3 September 2009.