



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“Diodos Moleculares”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

M. en C. CARLOS FILIBERTO MONTIEL TINAJERO

TUTOR PRINCIPAL:

DR. SERGEI FOMINE  
*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES*

COMITÉ TUTOR:

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS  
*INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES*

DR. TOMÁS ROCHA RINZA  
*INSTITUTO DE QUÍMICA*

Ciudad de Universitaria, Cd. Mx. Febrero 2017



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.

**“DIODOS MOLECULARES”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A :**

**M. en C. CARLOS FILIBERTO MONTIEL TINAJERO**

**TUTOR:**

**DR. SERGEI FOMINE**

Ciudad de México, México 2017



*Este trabajo es dedicado a mi familia, mi padre Carlos, mi madre Pía y mi hermana Pía. Los  
amo.*

# Índice General

<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	<b>2</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>3</b>
<b>CAPITULO 1</b> .....	<b>4</b>
<b>CAPITULO 2 “INTRODUCCIÓN”</b> .....	<b>7</b>
2.1. CONSIDERACIONES BÁSICAS .....	7
2.1.1. <i>Electrónica Molecular</i> .....	9
2.1.2. <i>Teoría de transporte de electrones en moléculas</i> .....	11
2.1.3. <i>Autoensamblaje en Superficies Moleculares</i> .....	12
2.1.3.1. Fisisorción .....	12
2.1.3.2. Interacción dipolo-dipolo .....	13
2.1.3.3. Interacción dipolo-dipolo inducido.....	13
2.1.3.4. Interacción dipolo inducido-dipolo inducido .....	14
2.1.3.5. Fuerzas de repulsión .....	14
2.1.3.6. Potencial de Lennard-Jones.....	15
2.1.3.7. Quimisorción.....	16
2.1.4. <i>Diodo</i> .....	16
2.1.5. <i>Complejos de Transferencia de Carga</i> .....	20
2.1.6. <i>Aplicaciones de los CTC’s</i> .....	22
<b>CAPITULO 3 “RESULTADOS”</b> .....	<b>23</b>
3.1. FULERENO[60]-PORFIRINA .....	23
3.1.1. COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA C60-PORFIRINA .....	23
3.1.2. DIODOS AU-C60-PORFIRINA-AU .....	24
3.2. DETALLES COMPUTACIONALES.....	32
<b>CAPÍTULO 4 “DISCUSIÓN DE RESULTADOS”</b> .....	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO 5 “CONCLUSIONES”</b> .....	<b>42</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>43</b>

## Resumen

Se modelaron diodos moleculares basados en complejos de transferencia de carga de fulereno [60] con diferentes metaloporfirinas. Se calcularon las características corriente-voltaje así como sus relaciones de rectificación ( $RR$ ) en un rango de voltaje de  $-2$  a  $+2V$  bajo un método directo totalmente *ab initio* a un nivel de teoría  $PBE/def2 - SVP$  con corrección de dispersión  $D3$ . Se encontró que la  $RR$  más alta fue de 32.5 para el complejo de fulereno [60] con tetrafenilporfirina de zinc a  $0.8V$ . Los otros diodos moleculares estudiados resultaron con una menor  $RR$ , sin embargo, todos los complejos mostraron una  $RR$  superior a 1 con todos los voltajes utilizados para este trabajo. La asimetría en el alineamiento y evolución de los orbitales moleculares al aplicar un voltaje, resulta esencial en el comportamiento como rectificadores que presentan los diodos. La naturaleza metálica de las metaloporfirinas así como la interacción de la porfirina con el electrodo afecta significativamente la  $RR$  del diodo molecular. Los iones metálicos grandes como  $Cd^{2+}$  y  $Ag^{2+}$  en las metaloporfirinas desfavorecen la rectificación creando canales de conducción en dos direcciones, mientras que iones más pequeños como  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  favorecen la rectificación aumentando la interacción entre el electrodo de oro y el macrociclo de la porfirina.

# Capítulo 1

Durante las últimas décadas la capacidad y desempeño computacional basado en semiconductores se ha duplicado cada dieciocho meses según lo predicho por el cofundador de Intel G. Moore [1]. Este rápido crecimiento se basa principalmente en un aumento del número de transistores por unidad de área. Si esta tendencia hacia la miniaturización continua, el tamaño de los componentes electrónicos alcanzará la escala molecular dentro de aproximadamente diez años. Debido a que las técnicas de fabricación de circuitos integrados siguen un enfoque *arriba-abajo*, utilizan procesos fotolitográficos por lo que el tamaño mínimo que puede ser alcanzado está fundamentalmente limitado por aproximadamente la mitad de la longitud de onda empleada. En consecuencia; se está explorando el uso de longitudes de onda más cortas, en el rango espectral ultravioleta y de rayos-*X* para alcanzar dimensiones críticas por debajo a  $70\text{ nm}$  [2]. Al utilizar estas dimensiones de longitud de onda surgen una serie de problemas, como la focalización a la exposición de la radiación o el surgimiento de materiales fotoresistentes. Otras limitaciones que van de la mano con la reducción del tamaño de los componentes están relacionadas con la electromigración [3] y el tunelaje de electrones entre componentes. Aunque estos problemas pueden ser superados, un gran aumento en los costos de procesamiento y fabricación parece inevitable.

Desde que se consolidó la tendencia al disminuir el tamaño de los circuitos electrónicos basados en semiconductores, es natural sugerir la construcción de componentes electrónicos con un enfoque *abajo-arriba* mediante el uso de moléculas o mediante pequeños complejos de estas;

esta idea define a la electrónica molecular. R. Feynman, en 1959, introdujo por primera vez el concepto de un circuito a nano-escala [4]. A. Aviram y M.A. Ratner en 1974, propusieron un dispositivo electrónico molecular por primer vez [5], con lo que nace formalmente, la electrónica molecular. A. Aviram y M.A. Ratner describen un rectificador a base de una molécula intrínsecamente asimétrica que consta de un donador de electrones unido mediante un enlace covalente a un aceptor de electrones.

En función del concepto de electrónica molecular se desarrollaron diferentes técnicas para estudiar el transporte de electrones a nivel molecular. Se han realizado mediciones de transporte de electrones a través de moléculas orgánicas utilizando monocapas de Langmuir-Blodgett [6]. Por otro lado, la posibilidad de poder controlar mediciones en moléculas se debe a la invención del microscopio de efecto túnel (*STM*) en 1982 [7] y se reportó por primera vez en 1987 [8].

Posteriormente; se ha utilizado una amplia gama técnicas para investigar propiedades de transporte de electrones en moléculas, entre ellas, técnicas basadas en nanoporos [9, 10], uniones de quiebre controladas mecánicamente [11, 12], electrodeposición [13] y nanolitografía [14, 15].

La mayoría de las moléculas propuestas como candidatas para el desarrollo de los dispositivos electrónicos moleculares han sido moléculas conjugadas, esto se debe a su gran extensión de electrones  $\pi$ , exhiben pequeños espacios entre sus estados ocupados y no ocupados [16].

Se puede esperar una clara mejoría en el costo de fabricación de dispositivos electrónicos moleculares al comparándose con la electrónica convencional basada semiconductores, ya que las moléculas orgánicas pueden procesarse en solución utilizando el auto-ensamblaje y enfoques supramoleculares [17, 18, 19, 20].



En base a lo anterior, el objetivo de el presente trabajo, es el estudio de las propiedades rectificadoras de corriente eléctrica en complejos moleculares orgánicos de transferencia de carga y la relación entre la estructura electrónica y las propiedades de rectificación para su posible uso como diodos moleculares.

Este proyecto se organiza de la siguiente manera: después de esta breve introducción, el capítulo 2 discute conceptos, resultados y enfoques teóricos reportados en la literatura que son importantes para la comprensión del trabajo que aquí se presenta y que han sido brevemente mencionados en esta introducción. En el capítulo 3, se presentan resultados donde se describen las configuraciones y métodos de teoría. La discusión de resultados se presenta en el capítulo 4. Finalmente, las conclusiones se muestran en el capítulo 5.

# Capítulo 2 “Introducción”

Este capítulo hace alusión a los conceptos básicos, los resultados y los enfoques teóricos ya reportados en la literatura que están relacionados con el trabajo en la presente tesis. Debido al gran número de contribuciones en este campo de investigación, es imposible cubrir todos los aspectos. Por lo tanto, señalo explícitamente los trabajos originales aquí discutidos y sus referencias para la lectura adicional. Este capítulo inicia con una visión general de la electrónica molecular y, posteriormente, moléculas conjugadas así como conceptos básicos referentes a las fuerzas de dispersión y complejos de transferencia de carga.

## 2.1. Consideraciones Básicas

En los últimos años la electrónica molecular ha sido considerada como uno de los enfoques más prometedores para el futuro de los dispositivos a nanoescala [1-4]. Hoy en día una gran variedad de dispositivos electrónicos moleculares potencialmente útiles, tales como rectificadores moleculares, diodos de túnel resonante, alambres, y dispositivos de almacenamiento se han diseñado y estudiado tanto teórica como experimentalmente [5-10].

El efecto de rectificación en las uniones moleculares de la forma de metal | molécula | metal, se define en términos de la ausencia de inversión de simetría,  $I(V) \neq -I(-V)$ , donde  $I$  y  $V$  es la corriente y el voltaje aplicado, respectivamente. Los factores dominantes que provocan la rectificación son asimetría geométrica en el unión molecular y el perfil espacial del potencial electrostático. [12, 13]

Se han diseñado, sintetizado y estudiado diferentes tipos de moléculas que presentan efecto rectificador en los últimos años [14-16]. El comportamiento de rectificación de diodos  $D - B - A$  en capas de Langmuir-Blodgett ( $LB$ ) y también se han investigado díadas de cromóforos alineados por auto-ensamblaje [14, 17-26]. Recientemente, se han obtenido diodos moleculares por ensamblaje iónico de aceptores y donadores, que arrojan una relación de rectificación ( $RR$ ) de 100 a 1  $V$  [27]. El comportamiento de rectificación también ha observado en los derivados de fullereno [60] que actúa como un súper-rectificador cuando se opera de 2 a -2  $V$  con una  $RR = 20,000$  a 1.5  $V$  [28-30]. Rectificación eléctrica a partir de una diada de fullereno [60] basada en una unión metal-orgánico-metal de una monocapa de una película  $LB$  de fullereno  $C_{60}$ -didodeciloibenceno intercalado entre dos electrodos de oro resulto ser de 158 a 3  $V$  [31].

Recientemente, un nuevo enfoque para el diseño de un rectificador molecular ha sido propuesto por los autores [32, 33] que consiste en el uso de complejos de transferencia de carga (TC) como rectificadores moleculares.

Por lo tanto, estudios de complejos de fullereno[60] con diversos donadores orgánicos ha arrojado una relación de rectificación de hasta 74 a 0.3  $V$ . Se ha demostrado que la evolución y alineación asimétrica de los orbitales moleculares con la polarización aplicada es esencial en la generación de la rectificación del comportamiento de los diodos moleculares.

Las porfirinas son donadores orgánicos donde sus propiedades electrónicas puede ser fácilmente modulada por medio de la naturaleza del ión metálico central, como el potencial de ionización, la afinidad electrónica y la capacidad de formar enlaces de coordinación con otros ligandos. Por otra parte, el aceptor orgánico más prometedor utilizado como parte del rectificador molecular es

la molécula  $C_{60}$ . Desde este punto de vista, parece muy interesante explorar las características de rectificación de complejos de fulereno [60] con metaloporfirinas. A diferencia de los diodos moleculares clásicos propuestas por Aviram y Ratner donde el fragmento donador  $D$  y el fragmento aceptor  $A$  están unidos mediante una cadena alifática aislada, en este caso particular, las interacciones intermoleculares juegan el papel del espaciador alifático reduciendo la etapa de síntesis del diodo a auto-ensamblaje. Por lo tanto, esta tesis describe el comportamiento de rectificación de complejos de transferencia de carga metaloporfirinas /  $C_{60}$ .

### 2.1.1. Electrónica Molecular

Esta sección aborda una visión general de la electrónica molecular. Partiendo de la descripción y propuesta de un rectificador molecular de A. Aviram y de M.A. Ratner [5] se discuten aspectos teóricos relevantes y posteriormente se presenta un resumen de los problemas abiertos en este campo.

El primer dispositivo, un rectificador basado en una sola molécula orgánica fue propuesto por A. Aviram y M.A. Ratner en 1974 [5]. Esta propuesta se considera el nacimiento de la electrónica molecular. Aviram y Ratner sugirieron utilizar una molécula que consta de un donador de electrones conectado a un aceptor de electrones a través de un puente de electrones  $\sigma$ , es decir, una cadena de alquilos, entre dos electrodos metálicos. La Fig. 2.1 muestra un esquema de un dispositivo de este tipo junto con su estructura electrónica donde (a) es una molécula del tipo de donador-puente-aceptor entre dos electrodos. (b) es el esquema de la estructura electrónica a voltaje cero. Se muestran los niveles de Fermi  $EF$  para los electrodos, el  $HOMO$  del donador y el  $LUMO$  del aceptor. (c) es el diodo al aplicarle un voltaje negativo lo suficientemente grande en el

electrodo del aceptor de electrones proveniente del *HOMO* del donador de electrones, la corriente de electrones, se puede transportar por tunelaje hacia el electrodo adyacente. Entonces, el *HOMO* se llena por tunelaje de electrones provenientes del otro electrodo a través del *LUMO* del aceptor de electrones. (d) Ilustra el diodo al aplicar el mismo voltaje en sentido opuesto se observa que no hay contribuciones por tunelaje debido a las asimetría intrínseca de la estructura electrónica.

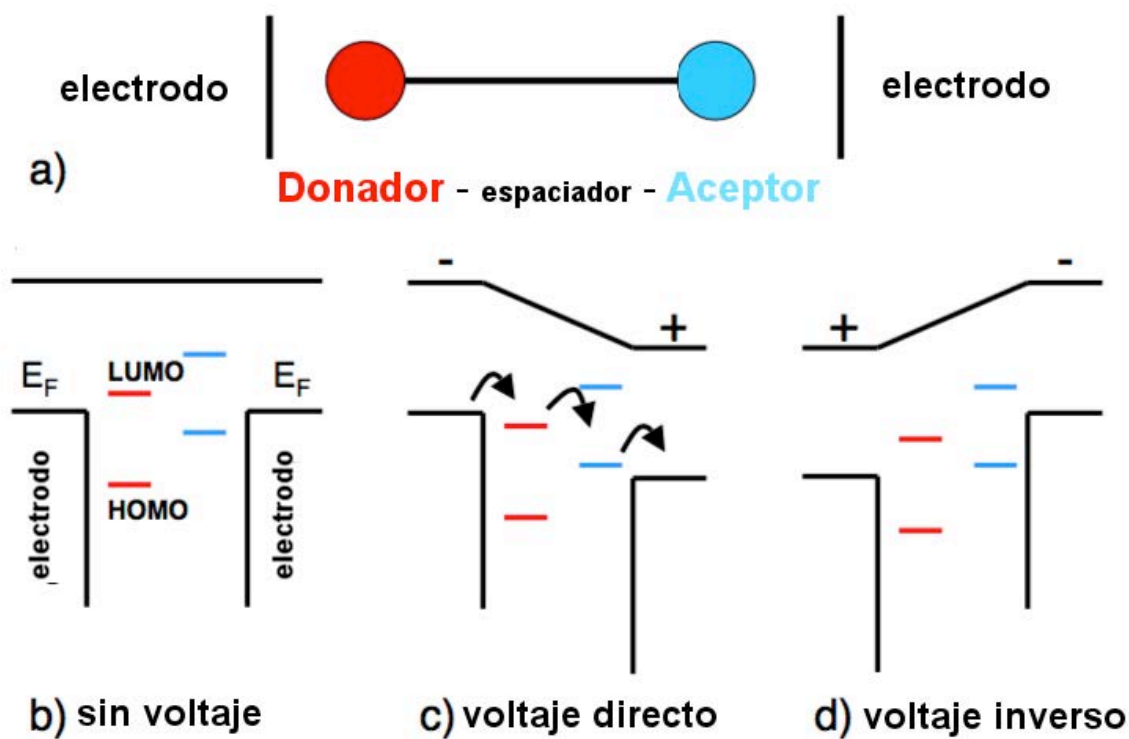


Figura 2.1 Rectificador molecular propuesto por Aviram y Ratner

Esta propuesta sugiere que la rectificación proviene de la asimetría en la construcción electrónica de la molécula. El donador de electrones en comparación con el aceptor de electrones exhibe un

potencial de ionización y una afinidad electrónica menores, por lo que los orbitales moleculares correspondientes (*HOMO*, Mayor Orbital Molecular Ocupado, por sus siglas en inglés y *LUMO*, Menor orbital molecular desocupado, por sus siglas en inglés) se encuentran próximos en energía. Así, Aviram y Ratner sugirieron que al aplicar un voltaje negativo lo suficientemente grande en el electrodo del aceptor de electrones proveniente del *HOMO* del donador de electrones, la corriente de electrones, se puede transportar por tunelaje hacia el electrodo adyacente. Entonces, el *HOMO* se llena por tunelaje de electrones provenientes del otro electrodo a través del *LUMO* del aceptor de electrones. Por otro lado, al aplicar el mismo voltaje en dirección opuesta, el tunelaje es bloqueado debido a la asimetría de la estructura electrónica que resulta en una corriente electrónica inferior. Por lo tanto, se debe contemplar la rectificación.

Cálculos sencillos incluidos en la propuesta mostraron rectificación. Contribuciones como tunelaje directo de un electrodo a otro, tunelaje resonante a través de solo uno de los orbitales moleculares así como los posibles efectos de las interacciones metal-molécula se han ignorado. Sin embargo esta idea motivó una gran cantidad de investigaciones que desembocaron en un gran avance teórico-experimental que se discute en las siguientes secciones.

## **2.1.2. Teoría de transporte de electrones en moléculas**

Es importante tener una perspectiva teórica de los fenómenos de transporte de electrones a través de moléculas para que el diseño de dispositivos y materiales basados en la electrónica molecular sea viable. Aquí, sólo se da una idea generalizada de los enfoques teóricos y se citan explícitamente a los artículos originales y las referencias para su posterior lectura.

La teoría utilizada para medir una corriente  $I$  entre dos electrodos, en función de un voltaje aplicado  $V$  es la siguiente.

$$I = \frac{2\Delta Q\Delta E}{\hbar} \quad (2.1)$$

Donde  $\Delta Q$  es la diferencia de carga en el electrodo, antes y después aplicar un campo eléctrico, y  $\Delta E = E_0 - E_v$ , donde  $E_0$  es la energía electrónica total del sistema bajo estudio sin aplicar un campo eléctrico mientras que  $E_v$  es la energía electrónica total con un campo eléctrico aplicado. Se utilizan cargas naturales atómicas (*NBO*) para calcular  $\Delta Q$ . La relación de rectificación (*RR*) refleja la eficiencia de un diodo. Cuanto mayor sea, mejor. Representa una relación entre la corriente directa e inversa a un voltaje dado ( $V$  y  $-V$ , respectivamente). La *RR* se calcula como  $\frac{I(-V)}{I(V)}$ , donde  $I(-V)$  es la corriente eléctrica en función del voltaje  $-V$  y  $I(V)$  es la corriente eléctrica en función del voltaje  $V$  respectivamente.

Esta ecuación surge de sustituir  $\Delta t$  en la definición de corriente  $I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$ ,  $\Delta t$  se obtiene a partir de despejar el tiempo de el principio de incertidumbre de Heisenberg  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ , así tenemos que

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{2\Delta E}$$

## 2.1.3. Autoensamblaje en Superficies Moleculares

Esta sección discute los conceptos de fisisorción y quimisorción las cuales son la base de proceso de autoensamblaje de en superficies moleculares.

### 2.1.3.1. Fisisorción

Fisisorción es la abreviatura de adsorción física, se caracteriza por una interacción débil entre las moléculas adsorbidas y el sustrato. El aumento en la entalpía en una fisisorción es del orden de  $20 \frac{kJ}{mol}$ [34] lo cual no es suficiente energía como para romper enlaces. Por lo tanto las moléculas

permanece químicamente intactas y sólo podrían distorsionarse en la superficie. Si consideramos moléculas neutras, polares o polarizables e ignoramos interacciones especiales como los puentes de hidrógeno, entonces tenemos sólo dos contribuciones importantes a las fuerzas de interacción en la fisisorción: fuerzas de Van der Waals de largo alcance y fuerzas repulsivas de corto alcance.

Las fuerzas de Van der Waals se originan a partir de la interacción de cargas parciales de moléculas polares o polarizables. Por lo general, se obtiene una descripción suficientemente precisa contemplando las interacciones dipolo-dipolo, las interacciones dipolo inducido-dipolo y las interacciones entre dipolos inducidos.

### **2.1.3.2. Interacción dipolo-dipolo**

La energía potencial  $V$  entre dos dipolos permanentes  $\mu_1$  y  $\mu_2$  separados por una distancia  $r$  es

$$V = \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (\text{sen}\theta_1\text{sen}\theta_2\cos\Phi - 2\cos\theta_1\cos\theta_2). \quad (2.2)$$

Donde  $\theta_{1,2}$  son los ángulos entre los ejes del dipolo y la línea que conecta sus centros y  $\Phi$  es el ángulo azimutal entre los dipolos [Tredgold, R.H. Order in thin organic films. *Cambridge University Press*, Cambridge, 1994.]

### **2.1.3.3. Interacción dipolo-dipolo inducido**

Un dipolo permanente  $\mu$  puede inducir en una molécula polarizable un momento dipolar  $\mu'$ . Estos dipolos interactúan de acuerdo a la ecuación 2.3. Sin embargo, el dipolo inducido depende



del campo eléctrico  $E$  del dipolo inducido de la forma  $\mu' = \alpha E$ . Sólo la dependencia de  $E$  con la distancia se debe considerar, lo que resulta en [34].

$$V = -\frac{4\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}. \quad (2.3)$$

#### 2.1.3.4. Interacción dipolo inducido-dipolo inducido

Las moléculas no polares se atraen entre sí a pesar de no tener un momento dipolar permanente. Esta interacción también se conoce como dispersión o interacciones de London. Se generan dipolos transitorios por la fluctuación en las posiciones instantáneas de los electrones. Así, estos dipolos pueden inducir dipolos en las moléculas vecinas, como se describió en el párrafo anterior. La energía potencial resultante se da por la fórmula de London

$$V = -\frac{2\alpha_1\alpha_2}{3(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \cdot \frac{1}{r^6}. \quad (2.4)$$

donde  $\alpha_{1,2}$  son las moléculas polarizables involucradas y  $I_{1,2}$  sus energías de ionización [34].

#### 2.1.3.5. Fuerzas de repulsión

A distancias intermoleculares más pequeñas que las distancias de equilibrio los orbitales moleculares comienzan a traslaparse lo que conduce a la repulsión debido al principio Pauli así como a una mayor repulsión de Coulomb debido a un menor apantallamiento del núcleo. Estas fuerzas de repulsión se modelan o potencian por leyes  $V \propto 1/r^n$  con  $n > 9$  o por funciones exponenciales.

### 2.1.3.6. Potencial de Lennard-Jones

Un potencial muy común que incluye las fuerzas van der Waals anteriormente discutidos (ecuaciones 2.2 a 2.4), así como las fuerzas de repulsión a corto alcance, es el llamado potencial de Lennard-Jones, el cual se expresa como

$$V = -4V_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

donde  $V_0$  es la mínima energía potencial y  $\sigma$  un diámetro molecular efectivo. Un bosquejo cualitativo del potencial, así como la fuerza correspondiente (el gradiente negativo del potencial) se representan en la Fig. 2.2.

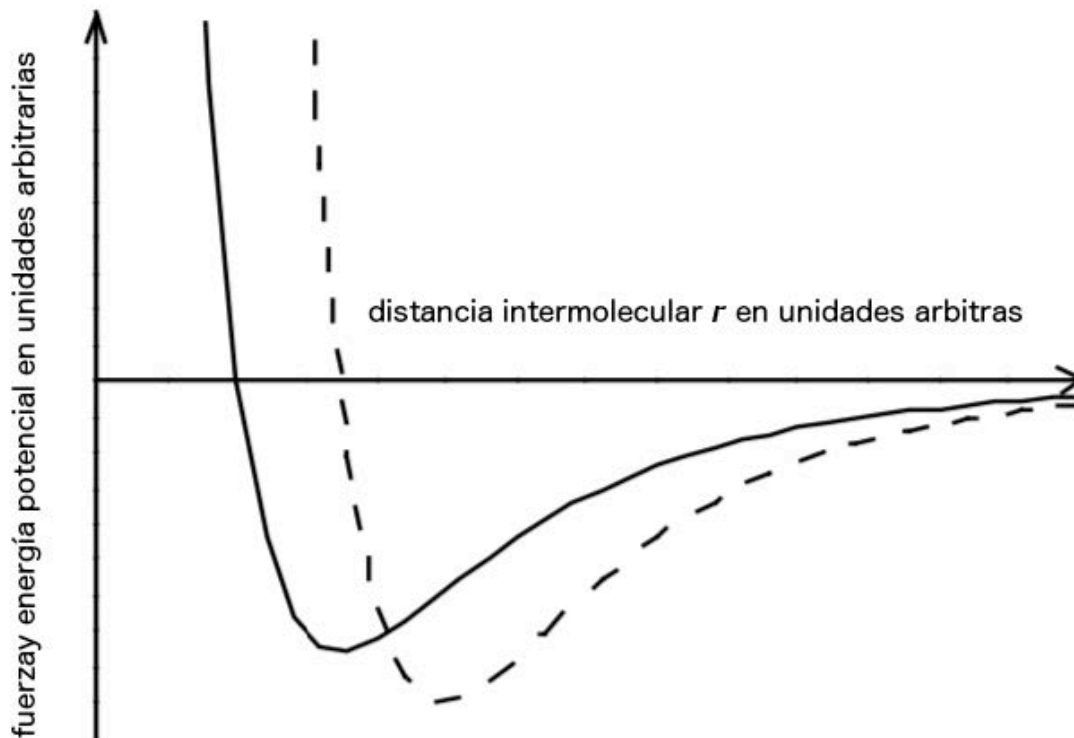


Figura 2.7: Bosquejo cualitativo del potencial de Lennard-Jones (línea continua) junto con la fuerza correspondiente (línea discontinua).

De hecho estos potenciales son utilizados con éxito en el modelado de procesos de adsorción en superficies de moléculas orgánicas [35].

### **2.1.3.7. Quimisorción**

Quimisorción es la abreviatura de adsorción química, se caracteriza por la formación de un producto químico, por lo general un enlace covalente entre el adsorbato y la superficie. El aumento en la entalpía en una fisorción es del orden de  $200 \frac{kJ}{mol}$  [34] y por lo tanto significativamente mayor que la fisorción. La quimisorción es ampliamente utilizada para la síntesis de monocapas auto-ensambladas en las cuales se desea un enlace covalente con el sustrato.

### **2.1.4. Diodo**

Uno de los dispositivos más importantes en la electrónica es el diodo; este se compone de dos terminales que permiten el flujo de corriente eléctrica a través de él en un solo sentido, pero no en sentido inverso.

La curva característica de un diodo ( $I-V$ ) (Fig.1) consta de dos zonas: por debajo de cierta diferencia de potencial no conduce, y por encima de ella se comporta como un circuito cerrado con una resistencia eléctrica muy pequeña. Debido a este comportamiento, se les llama rectificadores, ya que son dispositivos capaces de suprimir la parte negativa de cualquier señal.

La principal característica de un diodo es la relación de rectificación RR:

$$RR = \frac{I(V)}{I(-V)}$$

que representa la relación entre la corriente  $I$  que fluye a través del diodo al aplicar una diferencia de potencial  $V$  y  $-V$ .

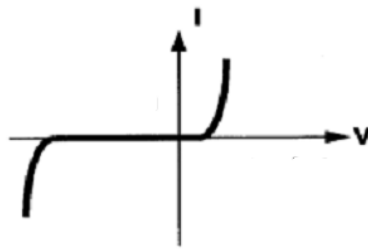


Fig. 1 Curva de corriente ( $I$ )-voltaje ( $V$ ), característica para un diodo ideal.

El primer diseño de un diodo molecular fue propuesto por Aviram y Ratner en 1974 [5], que consiste en un sistema donador-aceptor  $\pi$  separado por un espaciador alifático que cumple la función de puente de tunelaje. La Figura 2 muestra un ejemplo de diodo molecular [4].

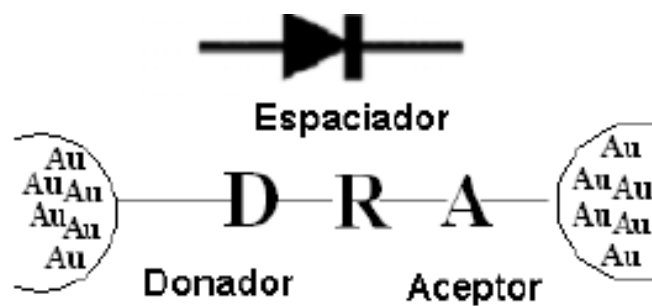


Fig. 2 Diodo molecular.

El mecanismo de rectificación de un diodo molecular se explica en la figura 3, donde en primera instancia se observan los niveles energéticos de los electrodos y del agente donador (en el lado

izquierdo) y aceptor (en el lado derecho) cuando no existe ningún potencial aplicado; en la segunda figura se observa como se modifican los niveles energéticos de los electrodos y de los dos agentes, donador y aceptor al aplicar un campo eléctrico en una dirección, y se puede ver como se forma un canal de conducción a través del espaciador por lo que los electrones transitan por todo el diodo gracias al tunelaje. En el tercer caso se observa como cambian los niveles energéticos del diodo con un campo eléctrico aplicado en la dirección y se puede observar que no existe corriente ya que los electrones de los electrodos no alcanzan los niveles de los agentes donador y aceptor del diodo. Por último se observa el potencial de quiebre que se genera al aplicar un potencial lo suficientemente alto que provoca que exista corriente.

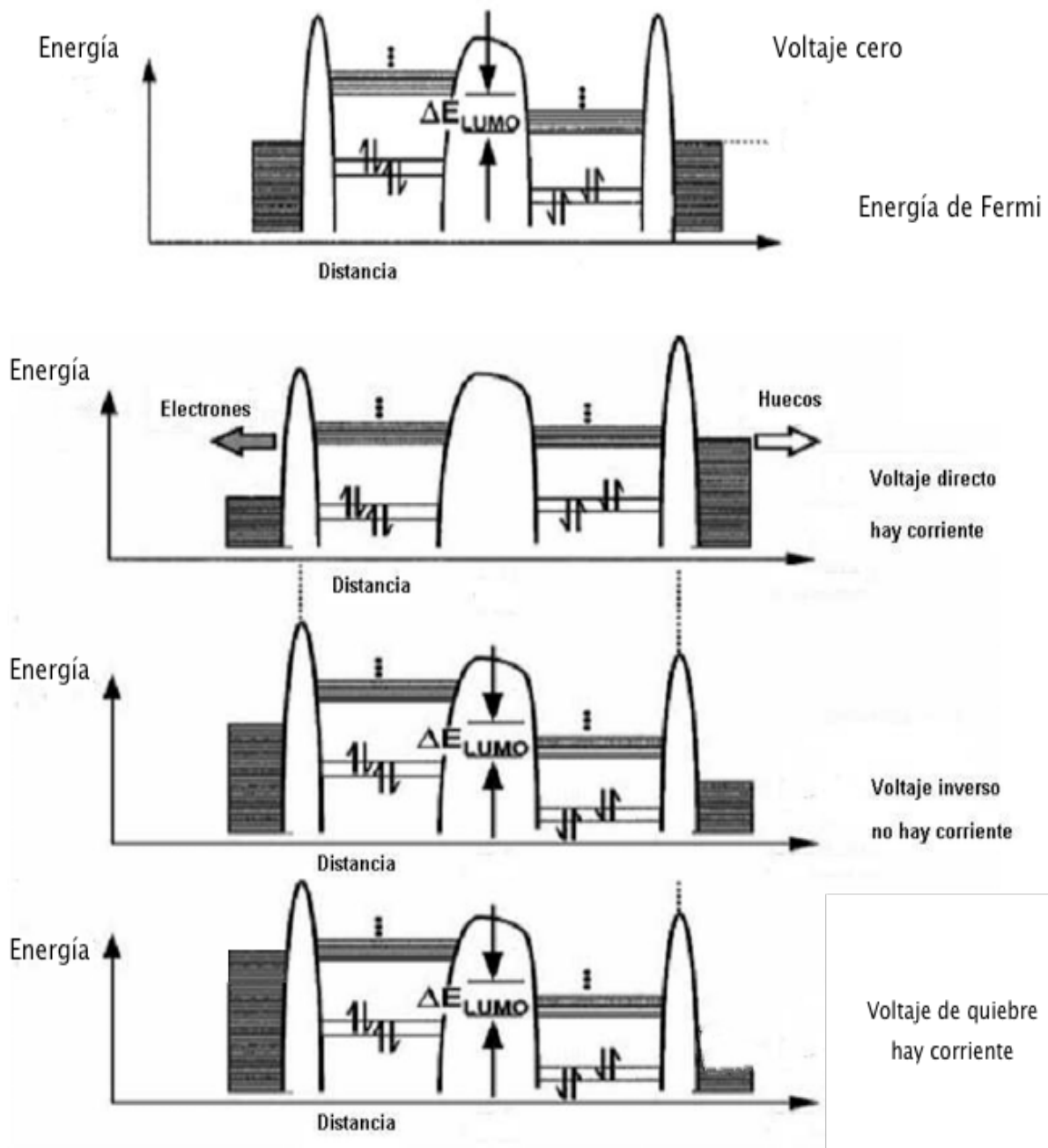


Fig. 3 Rectificación de corriente eléctrica para un diodo molecular.

En una unión molecular de la forma metal | molécula | metal la rectificación eléctrica se define en términos de la ausencia de simetría de inversión ( $I(V) \neq I(-V)$ ) donde  $I$  y  $V$  son la

corriente medida y el voltaje aplicado, respectivamente. La ausencia de simetría de inversión resulta en la rectificación de la corriente eléctrica. Los factores dominantes en el efecto de rectificación son la asimetría geométrica de la unión molecular y el perfil de potencial electrostático [5]. En la década pasada se sintetizaron varios diodos moleculares del tipo D–R–A (donde R es un espaciador alifático) y mediante el método de Langmuir– Blodgett [6] se formaron capas moleculares y se midió el efecto rectificador en las capas.

### **2.1.5. Complejos de Transferencia de Carga**

La rectificación molecular se ha observado en diodos de cromóforos alineados mediante autoensamblaje [7]. Recientemente, se han sintetizado uniones orgánicas rectificadoras mediante el ensamblaje de donadores y aceptores iónicos, obteniendo materiales con una relación de rectificación RR de 100 a 1 V. Este efecto rectificador también fue observado en derivados de fulereno[60], el cual actuó como superrectificador mostrando una RR de 20000 a 1.5 V [8].

Como se puede observar en la figura 3, el origen del efecto rectificador es el tunelaje de los electrones a través de la barrera energética creada por el espaciador.

Es importante mencionar que, una vez sintetizado un rectificador molecular, sus propiedades electrónicas ya no pueden ser modificadas. Además, la síntesis de una molécula con propiedades de rectificador molecular es relativamente complicada. De manera que el diseño de rectificadores moleculares de fácil preparación y modificación de sus propiedades electrónicas es una tarea fundamental para la electrónica molecular.

La primera consideración teórica de complejos moleculares que involucran una transferencia de carga (*CT* por su siglas en ingles) inter-molecular fue reportada por Mulliken a principios de los

años 50 [36, 37]. Estas consideraciones fueron motivadas por recientes informes para ese tiempo de soluciones de yodo en disolventes orgánicos en los que se observaron bandas de absorción que no pertenecían al yodo ni al disolvente [38, 39]. Junto con más evidencia experimental como la correlación entre la posición espectral y las nuevas bandas de absorción y el potencial de ionización de las moléculas del disolvente [40], así como aparentemente dipolos de yodo en esta solución [41] Mulliken sugirió que el estado basal de éstos complejos pueden ser descritos por una función de onda tal como

$$\psi_{complejo} = a\psi_1(D - A) + b\psi_2(D^+ - A^-) \quad (2.6)$$

donde  $\psi_1$  es la función de onda de solo el donador de electrones  $D$  y el aceptor de electrones  $A$  y  $\psi_2$ , es la función de onda donde un electrón del donador ha sido transferido al aceptor. La relación  $\frac{a^2}{b^2}$ , generalmente es más pequeña que 1. La nueva banda de absorción corresponde entonces a una transición desde el estado basal al estado de cargas separadas y que se conoce como banda de transferencia de carga.

También se han reportado complejos de transferencia de carga (*CTC's* por sus siglas en ingles) para sistemas orgánicos puros [42, 43]. En general, se forma el complejo entre un donador rico en electrones, que posee un bajo potencial de ionización en comparación con el aceptor, y un aceptor deficiente en electrones, que exhibe una afinidad electrónica opuestamente grande. En términos de orbitales moleculares el potencial de ionización se correlaciona con la energía del *HOMO* y la afinidad electrónica con la energía del *LUMO* de una molécula.



## 2.1.6. Aplicaciones de los CTC's

Recientemente, un nuevo enfoque para el diseño de rectificadores moleculares ha sido propuesto por los autores [44, 45] que consta en el uso de complejos de transferencia de carga como rectificadores moleculares. Se estiman  $RR'$ s de hasta 74 a 0.3 V para CTC's de fullereno[60] con diversos donadores organicos. Se ha mostrado que la alineación asimétrica de los orbitales moleculares con un campo aplicado es esencial para generar un comportamiento de diodo molecular rectificador.

La dihidrometiltetraporfirina y las tetrafenilporfirinas con sus correspondientes iones  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ag^{2+}$  se utilizarán en este proyecto como los elementos donadores para los CTC (Fig.4).

La configuración del rectificador molecular se muestra en la figura 5.

# Capítulo 3 “Resultados”

## 3.1. Fullereno[60]-Porfirina

### 3.1.1. Complejos de Transferencia de Carga C60-Porfirina

Las geometrías optimizadas de los CTC se muestran en la Figura 6. Las distancias entre los centros de la porfirina y del fullereno para los complejos H2TFP/C60, TFP-Zn/C60, TFP-Cd/C60, TFP-Cu/C60 y TFP-Ag/C60 resultaron ser de 2.67, 2.65, 2.97, 2.64 y 2.79 Å, respectivamente. Las energías de unión calculadas son de 27.0, 29.3, 23.3, 26.1 y 22.1  $\frac{kcal}{mol}$  respectivamente. Como se puede observar las distancias centro a centro de los complejos TFP-Cd/C60 y TFP-Ag/C60 son más grandes en comparación con el resto de los complejos. Esto es debido al tamaño de los radios iónicos metálicos que es mayor y como consecuencia las energías de unión para los complejos TPP-Cd/C60 y TPP-Ag/C60 son más bajas en comparación con el resto de los complejos.

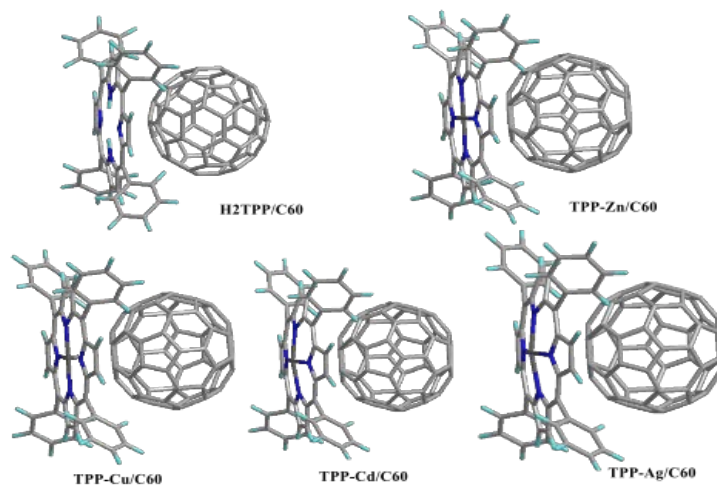


Fig. 6 Geometrías optimizadas de los complejos de transferencia de carga.

Las propiedades electrodonadoras de las diferentes porfirinas se pueden comparar analizando sus potenciales de ionización (PI). El cálculo del PI adiabático para los complejos H2TFP, TFP-Zn, TFP-Cd, TFP-Cu y TFP-Ag arrojó los resultados de 6.07, 6.11, 6.00, 6.16, y 5.62 eV, respectivamente. Como se puede observar, el PI depende sólo moderadamente de la naturaleza del metal. Esto es debido a que los orbitales atómicos del metal tienen muy poca participación en el HOMO de las metaloporfirinas. Como se puede observar también, los complejos con el PI más bajos son TFP-Ag y TFP-Cd, mientras que los más altos pertenecen a los complejos TFP-Zn y TFP-Cu. Los iones  $\text{Ag}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  poseen mayor polarizabilidad en comparación con  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  lo que permite una mejor estabilización de las cargas positivas en los complejos TPP-Ag y TPP-Cd. No se encontró correlación alguna entre las energías de unión de los CTC y las propiedades electrodonadoras de las porfirinas (PI). La energía de enlace se correlaciona, sin embargo, con las distancias centro a centro en complejos CTC. Como se ha señalado, la naturaleza de la unión en los complejos porfirina/C60 es principalmente por dispersión. La dispersión es una interacción de corto alcance que se ve afectada por la distancia como  $R^{-6}$ .

### **3.1.2. Diodos Au-C60-Porfirina-Au**

La figura 7 ilustra las estructuras optimizadas de los diodos moleculares con sus electrodos correspondientes. Las interacciones entre los electrodos y los CTC afectan la geometría de ambos. Por un lado, las distancias centro a centro entre C60 y la porfirina aumenta debido a la interacción de cada fragmento del CTC con los electrodos. La interacción involucra a los iones metálicos del fragmento de la porfirina como se observa en la figura 7. Los iones metálicos se encuentran notablemente fuera del plano de la porfirina debido a la interacción con la superficie del electrodo, especialmente en el caso de Cd y Zn. La distancia entre el centro de la porfirina y

el centro del fullereno en los diodos aumento a 2.89, 2.75, 3.13 y 2.88 Å para Au-TFP-Zn/C60, Au-TFP-Cu/C60, Au-TFP-Cd/C60, y Au-TFP-Ag/C60 respectivamente. En el caso del diodo Au-H2TFP/C60 la distancia centro a centro no cambió.

La energía de interacción promedio entre el CTC y el electrodo se calcula de la siguiente manera:

$$E_{int} = E_d - (E_{CTC} + 2E_{Au})$$

donde  $E_d$ ,  $E_{CTC}$  y  $E_{Au}$  denotan las energías electrónicas totales del diodo, del CTC y de un electrodo respectivamente. Las energías de interacción estimadas ( $E_{int}$ ) electrodo-CTC resultaron ser de 59.0, 65.6, 61.0, 66.0, y  $61.3 \frac{kcal}{mol}$ , por electrodo para Au-H2TFP/C60, Au-TFP-Zn/C60, Au-TFP Cu/C60, Au-TFP-Cd/C60 y Au-TFP-Ag/C60 respectivamente. Dado que todos los diodos se diferencian sólo por el ion metálico, las diferencias en la energía de enlace entre los complejos de electrodos y CT se relaciona con la naturaleza de ion en particular. Como se puede observar, todos los iones metálicos aumentan la energía de enlace en comparación con la porfirina sin metal, debido a la interacción metal-electrodo. Para los iones  $Cu^{2+}$  y  $Ag^{2+}$  este aumento es mínimo, mientras que para los iones  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  el incremento es más notable, alrededor de  $6 \frac{kcal}{mol}$ . La afinidad de los iones metálicos a la superficie de oro puede ser cuantificada comparando los ángulos N-M-N de la porfirina en los CTC y en los diodos, donde M es metal. En todos los casos los ángulos N-M-N son más pequeños en los diodos en comparación con solo los CTC. Esas diferencias son de 11.5, 4.6, 23.3 y 5.3° para los sistemas que contiene  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ag^{2+}$  respectivamente. Como se puede observar, esos valores se correlacionan con las energías medias de interacción entre electrodos y CTC en los diodos, siendo la más grande para el diodo Au-TFP-Cd/C60 y la más pequeña para el diodo Au-Cu-TFP/C60.

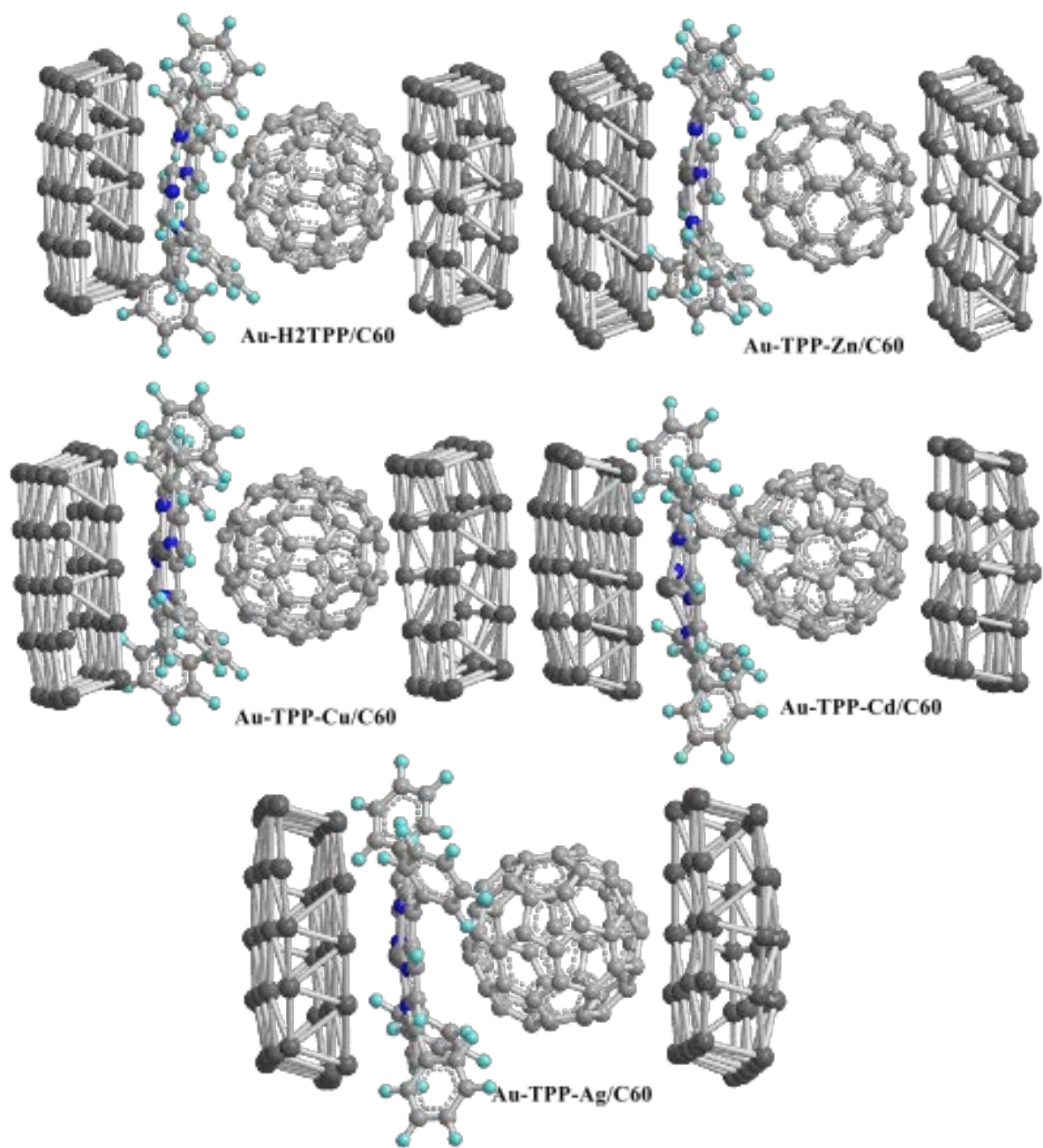


Fig. 7 Estructuras optimizadas de los rectificadores moleculares.

Para obtener una visión más profunda de la naturaleza de la interacción del ión metálico de la porfirina con la superficie del electrodo de oro, se optimizó la geometría de un sistema que consta de una metaloporfirina y un solo átomo de oro y se analizó la estructura electrónica del sistema, el cual se puede observar en la figura 8. La naturaleza de los estados basales para los

complejos Au-TFP-Cu y Au-TFP-Ag resultaron ser singuletes de capa abierta con valores esperados  $\langle S^2 \rangle$  alrededor de 1. Al comparar las longitudes de enlace M-Au entre el complejo Au-TFP-Zn con el complejo Au-TFP-Cu y el complejo Au-TFP-Cd con el complejo Au-TFP-Ag, (los metales con radios iónicos similares) se puede observar que esos enlaces son notablemente más cortos para los complejos Au-TFP-Zn y Au-TFP-Cd, que corresponden a los enlaces mas fuertes. Los cargas naturales calculadas para el átomo de oro de los complejos Au-TFP-Zn y Au-TFP-Cd son de -0.17 y para los complejos Au-TFP-Cu y Au-TFP-Ag son de -0.11. La densidad electrónica extra se transfiere al orbital 6s del átomo de oro en el caso de los complejos Au-TFP-Zn y Au-TFP-Cd como se observa del análisis de la población natural que resulta en el aumento de la energía de enlace M-Au debido a las interacciones electrostáticas.

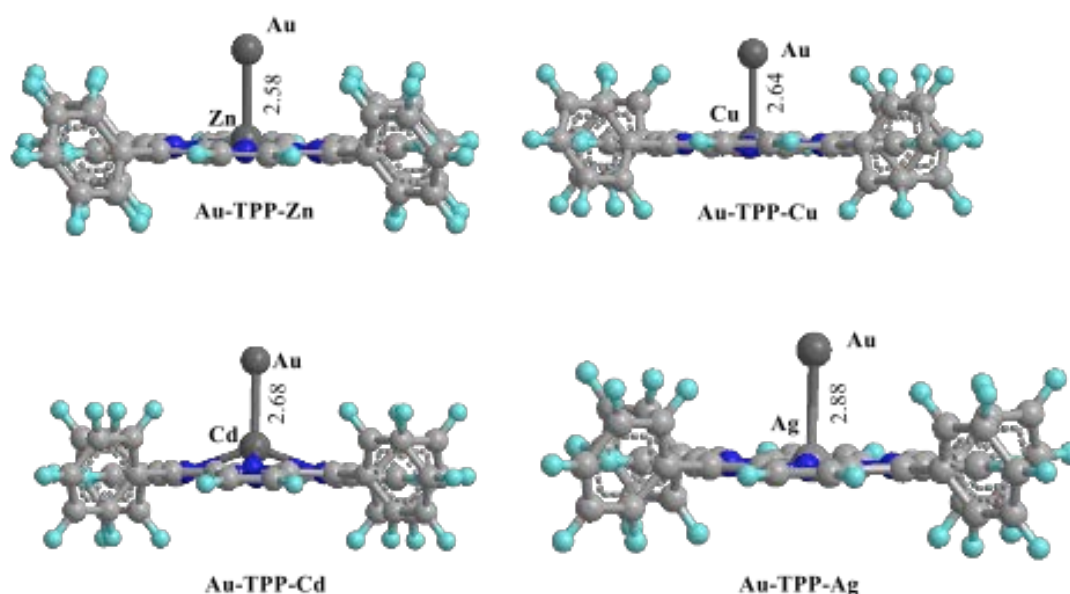


Fig. 8 Estructuras optimizadas e interacción de un átomo de oro con metaloporfirinas.

La tabla 1 muestra las corrientes y las relaciones de rectificación de los diodos estudiados a diferentes voltajes. La tabla la relación de rectificación es superior a 1 en todos los casos, lo que demuestra que todos los sistemas son diodos moleculares. Sin embargo, las relaciones de rectificación difieren de un sistema a otro, y depende en gran medida del voltaje aplicado. Como

regla, existe un voltaje correspondiente a la RR máxima entre 0.8 y 1.6 V. La rectificación disminuye fuera de estos intervalos de voltajes. Al analizar la Tabla 1 se puede observar que la RR más alta es de 32.5 y pertenece al diodo Au-Zn-TPP/C60, mientras que las RR más bajas resultaron para los diodos Au-TFP-Ag/C60 y Au-H2TPP/C60. Dado que el método utilizado para el cálculo de la rectificación hecho en este se basa en la polarización de densidad electrónica en el campo eléctrico, el análisis de la deslocalización orbitales moleculares bajo diferentes voltajes puede proporcionar una visión del mecanismo de rectificación molecular de los complejos porfirina/C60. Los electrones del HOMO son los más polarizables, por lo tanto, contribuyen más a las corrientes moleculares. La figura 9 ilustra los HOMOs de los diodos moleculares que presentaron la mayor y la menor relación de rectificación.

<b>Diode</b>	<b>V</b>	<b>RR</b>	<b>I+</b>	<b>I-</b>
<b>Au-H2TPP/C60</b>	0.4	2.1	0.11	0.05
	0.8	2.2	0.62	0.28
	1.2	1.5	1.38	0.92
	1.6	2.0	4.43	2.24
	2.0	1.9	9.67	5.05
<b>Au-TPP-Zn/C60</b>	0.4	1.7	0.04	0.02
	0.8	32.5	0.62	0.02
	1.2	17.0	2.45	0.14
	1.6	5.0	6.30	1.27
	2.0	3.9	13.00	3.33
<b>Au-TPP-Cu/C60</b>	0.4	1.1	0.02	0.02
	0.8	6.1	0.55	0.09
	1.2	13.5	2.34	0.17
	1.6	4.2	6.12	1.45
	2.0	3.5	12.60	3.57
<b>Au-TPP-Cd/C60</b>	0.4	11.5	0.02	0.00
	0.8	1.3	0.14	0.10
	1.2	2.4	0.70	0.29
	1.6	12.5	1.98	0.16
	2.0	6.0	4.37	0.73
<b>Au-TPP-Ag/C60</b>	0.4	1.5	0.04	0.03
	0.8	1.1	0.42	0.38
	1.2	2.0	2.21	1.08
	1.6	2.2	5.72	2.59
	2.0	2.2	12.20	5.59

Tabla 1. Corrientes ( $I$ ) directas (+) e inversas (-) en  $\mu A$  en los diodos estudiados así como relaciones de rectificación RR bajo los diferentes voltajes aplicados ( $V$ ), Volts.



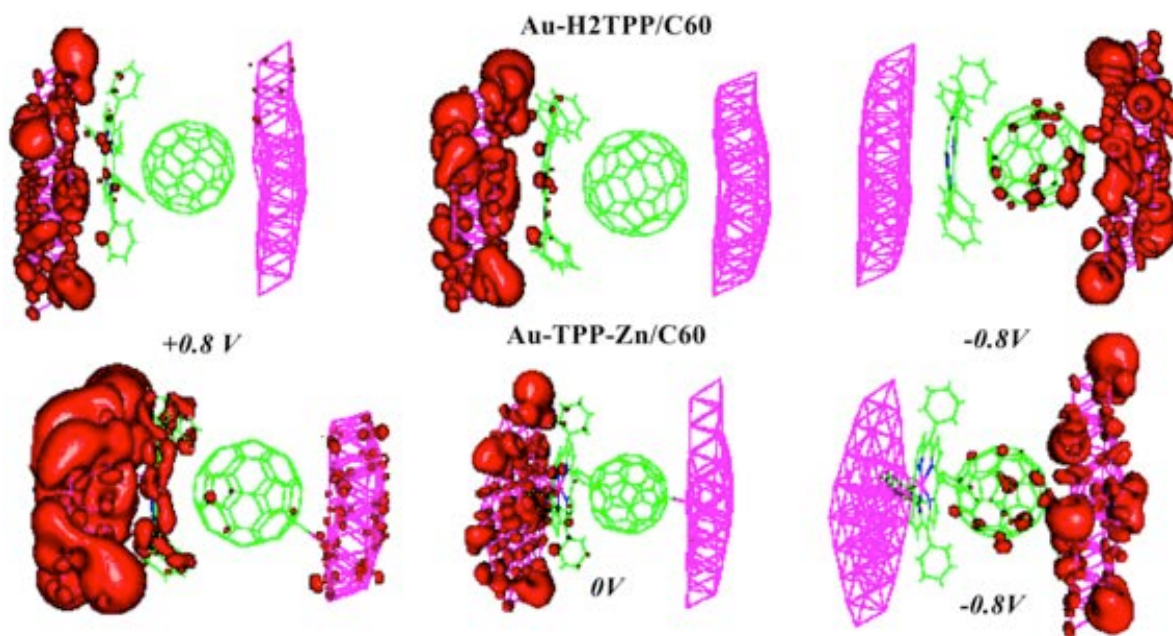


Fig. 9 HOMOs de los rectificadores que mostraron menor (arriba) y mayor (abajo) rectificación bajo voltajes de 0.8 V.

Como se aprecia en la figura 9 la RR se puede correlacionar con la deformación de los HOMOs para los diferentes diodos. Por lo tanto, en el caso de diodo Au-Zn-TFP/C60 que posee la RR más alta, la deformación del HOMO es muy diferente para el voltaje aplicado directa e inversamente a 0.8 V. Bajo el voltaje directo, la deformación del HOMO se expande sobre todo el diodo creando un canal de corriente de un electrodo a otro resultando en una conducción alta. En el caso del voltaje inverso, el HOMO se localiza principalmente en el electrodo derecho y no se crea un canal de corriente en este caso, lo que resulta en una baja conducción y por lo tanto una alta RR. Por otro lado, cuando analizamos el HOMO del diodo Au-TFP-Ag/C60 a diferentes voltajes se observar que se forma el mismo canal de corriente para ambos voltajes el directo y el inverso, lo cual disminuye la RR para este diodo.

Como se observa en la Tabla 1 los diodos que muestran una mayor RR son los diodos con metales que poseen los radios iónicos más pequeños,  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . Por otro lado, el diodo Au-H2TFP/C60 que tiene la porfirina sin metal, muestra la RR más baja.

Las bajas RR mostradas por los diodos Au-TFP-Ag/C60 y Au-TFP-Cd/C60 se pueden relacionar con los orbitales difusos de Ag y Cd en comparación con Zn y Cu, creando canales de conducción en ambas direcciones. La baja RR que mostró el diodo Au-H2TFP/C60 puede estar relacionada con la débil interacción entre la porfirina sin metal y la superficie del electrodo de oro como se ha demostrado anteriormente. Las interacciones débiles disminuyen el traslape de orbitales entre macrociclo de la porfirina y el electrodo, lo que reduce la sensibilidad del diodo para cambios de voltaje.

La rectificación en los CTC se puede visualizar usando superficies de nivel del potencial electrostático. La figura 10, ilustra el potencial electrostático de la densidad electrónica para el mejor (Au-TFP-Zn/C60) y el peor rectificador (Au-H2TFP/C60) en cero, 0.8 V y -0.8 V. Como se puede observar, los cambios más notorios de potencial electrostático ocurren en los electrodos. El potencial electrostático en el electrodo derecho del diodo Au-Zn-TFP/C60 cuando se aplica el voltaje directo es mucho mayor que el aumento de la densidad electrónica en el electrodo izquierdo cuando se aplica el voltaje inverso. Esta diferencia refleja la alta RR encontrada para este diodo. Por otro lado, la diferencia en el potencial electrostático entre los electrodos derecho e izquierdo al aplicar voltaje directo e inverso del diodo Au-H2TFP/C60 es mucho menor como se ve observa en la figura 7 que va de acuerdo con la baja RR presentada por este diodo.

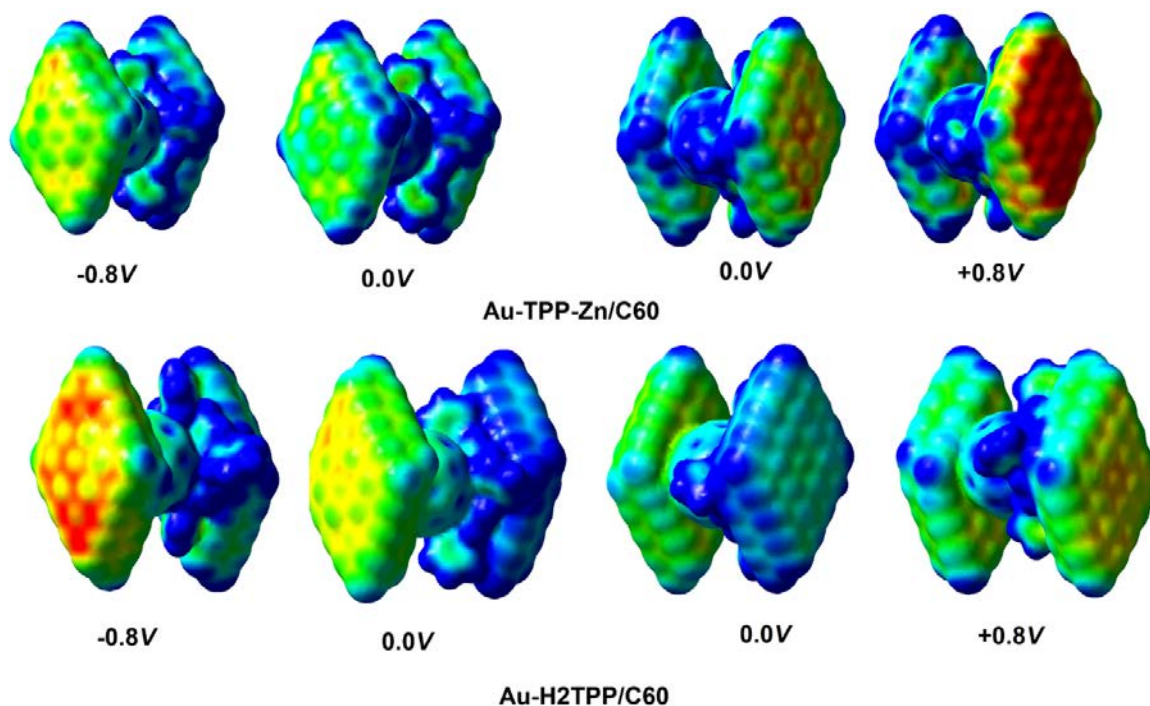


Fig. 9 Potencial electrostático de la densidad total electrónica de diferentes diodos estudiados bajo diferentes voltajes. El color azul y el rojo corresponden al voltajes positivos y negativos de dicho potencial.

### 3.2. Detalles Computacionales

Todos los cálculos se realizarán utilizando el programa Turbomole 6.5 [9], se utilizará el funcional PBE [10, 11] con corrección de dispersión (D3) y junto con el método de resolución de identidad [12] la base DEF2-SVP para todos los cálculos. Se ha demostrado que este modelo reproduce bastante bien la geometría y la energía de enlace de los complejos C60-tetrafenilporfirina [13].

Los electrodos están representados por un fragmento de superficie (111) de oro de 2 capas, 25 átomos en cada capa (50 átomos en total), situadas en paralelo entre sí con el CTC en medio.

En primer lugar, los CTC y los electrodos serán optimizados por separado y sin ninguna restricción de simetría. Después, los electrodos y los CTC se colocarán juntos y se optimizará el sistema de nuevo. El cálculo de las características de la intensidad y el voltaje se llevará a cabo

utilizando un método completamente *ab initio* que se describe a detalle en las siguientes referencias [14, 15]. Este método reproduce bien lo reportado experimentalmente a bajos voltajes (0-2V). La corriente  $I$  se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$I = \frac{2\Delta Q\Delta E}{\hbar}$$

donde  $\Delta Q$  es la diferencia de carga en el electrodo, antes y después de la diferencia de potencial aplicada, y  $\Delta E = E_0 - E_V$ , donde  $E_0$  es la energía total electrónica del sistema estudiado sin corriente aplicada y  $E_V$  es la energía total electrónica con corriente. Se utilizará la teoría de Orbitales naturales de enlace (NBO por sus siglas en inglés) para calcular  $\Delta Q$ . La relación de rectificación (RR) se define como  $I(-V)/I(V)$  donde  $I(-V)$  es la corriente bajo el voltaje  $-V$  y  $I(V)$  es la corriente bajo el voltaje  $V$ .

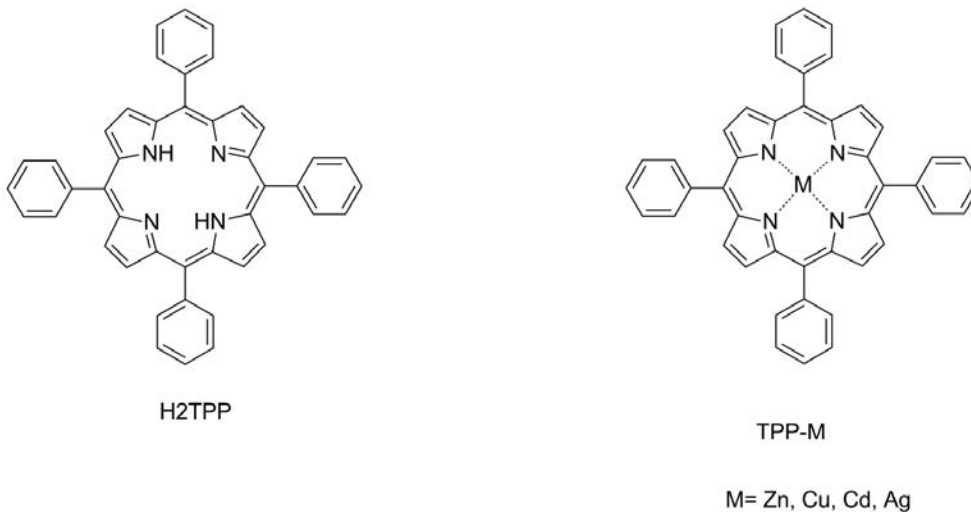


Fig. 4 Porphirinas utilizadas en el estudio.

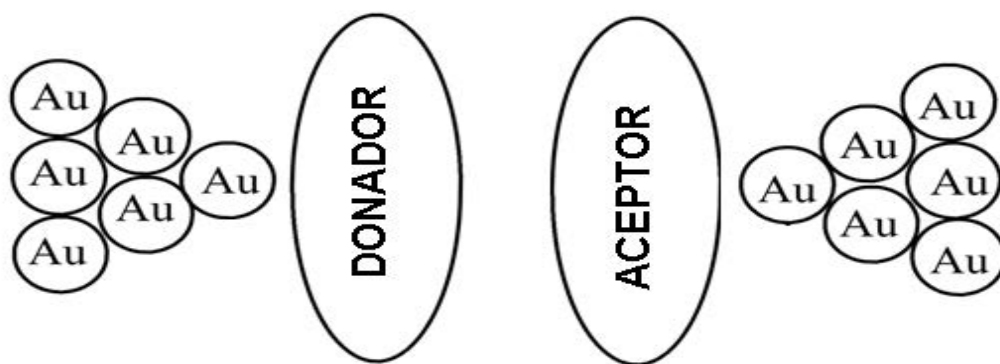


Fig. 5 Esquema de la configuración computacional de los rectificadores moleculares utilizados en el proyecto.

## Capítulo 4 “Discusión de resultados”

Las geometrías optimizadas de los nanoagregados se muestran en la Fig. 3. Las distancias centro a centro calculadas de los complejos  $H2TFP/C60$ ,  $TFP - Zn/C60$ ,  $TFP - Cd/C60$ ,  $TFP - Cu/C60$ , y  $TFP - Ag/C60$  resultaron ser de 2.67, 2.65, 2.97, 2.64, y 2,79 Å respectivamente. Las energías de unión calculadas son de 27.0, 29.3, 23.3, 26.1 y 22.1  $kcal\ mol^{-1}$  respectivamente. Como se aprecia, las distancias centro a centro de los complejos  $TFP - Cd/C60$  y  $TFP - Ag/C60$  son más grandes, en comparación con el resto de los complejos debido a que los radios iónicos del metal son más grandes. En consecuencia, las energías de unión para el  $TFP - Cd/C60$  y  $TFP - Ag/C60$  resultan ser menores a las del resto de los complejos. Las propiedades electrodonadoras de las diferentes porfirinas se pueden comparar examinando sus potenciales de ionización. Por lo tanto, Los potenciales de ionización calculados para  $H2TFP$ ,  $TFP - Zn$ ,  $TFP - Cd$ ,  $TFP - Cu$  y  $TFP - Ag$  resultaron ser de 6.07, 6.11, 6.00, 6.16, y 5.62 eV, respectivamente. Como se ve, los potenciales de ionización dependen sólo de forma moderada de la naturaleza del metal. Esto es porque el orbital atómico del de metal apenas participa en el *HOMO* de metaloporfirinas. Como observa, los potenciales de ionización más bajos pertenecen a los complejos  $TFP - Ag$  y  $TFP - Cd$ , mientras que los más altos pertenecen a los complejos  $TFP - Zn$  y  $TFP - Cu$ . Los iones  $Ag^{2+}$   $Cd^{2+}$  poseen una mayor polarizabilidad en comparación con los iones  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  permitiendo una mejor estabilización de las cargas positivas en los complejos  $TFP - Ag$  y  $TFP - Cd$ ; las polarizabilidades isotrópicas de los átomos  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Cu$ , y  $Ag$  se calcularon con el método *PBE / def2 - SVP* los cuales resultaron ser de 1.13, 3.76, 1.76, y 4.12  $bohr^3$  respectivamente.

No existe correlación alguna entre las energías de enlace de los complejos de transferencia de carga y las propiedades electrodonadoras de las porfirinas (potenciales de ionización). Las energías de enlace se correlaciona de cierta forma con las distancias centro a centro de los complejos de transferencia de carga. Como se ha dicho, la naturaleza de la unión en los complejos  $C_{60}/porfirina$  es sobre todo debido a la dispersión. La dispersión es una interacción de corto alcance que se ve afectada fuertemente por la distancia.

La figura 3 ilustra las estructuras optimizadas de los diodos moleculares con los electrodos correspondientes. Las interacciones entre los electrodos y complejos de transferencia de carga afectan la geometría de ambos. Por un lado, las distancias centro a centro entre  $C_{60}$  y las porfirinas aumentan debido a las interacciones de cada fragmento de los complejos de transferencia de carga con los electrodos. La interacción involucra a iones metálicos del fragmento de la porfirina como se observa en la Fig. 3. Los iones metálicos se encuentran notablemente fuera del plano de la porfirina debido a la interacción con la superficie del electrodo, especialmente en el caso de  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ . Las distancias centro a centro en los diodos aumentan a 2.89, 2.75, 3.13 y 2.88 Å para  $Au - Zn - TFP/C60$ ,  $Au - Cu - TFP/C60$ ,  $Au - TFP - Cd/C60$  y  $Au - Ag - TFP/C60$ , respectivamente. En el caso del diodo  $Au - H2TFP/C60$  la distancia centro a centro no cambia en absoluto.

La energía de interacción promedio entre el complejo de transferencia de carga y el electrodo puede estimarse como se muestra a continuación:

$$E_{int} = E_d - (E_{CT} + 2E_{Au})$$

donde  $E_d$  es la energía electrónica total de un diodo,  $E_{CT}$  es la energía electrónica total de un complejo de transferencia de carga y  $E_{Au}$  es la energía electrónica total de un electrodo. Las energías de interacción ( $E_{int}$ ) del electrodo-CTC son visiblemente más altas, siendo estas de 59.0, 65.6, 61.0, 66.0, y 61.3  $kcal\ mol^{-1}$ , por electrodo para  $Au - H2TFP/C60$ ,  $Au - TFP - Zn/C60$ ,  $Au - Cu - TFP/C60$ ,  $Au - TFP - Cd/C60$  y  $Au - Ag - TFP/C6$ , respectivamente. Puesto que todos los diodos se diferencian sólo por el ión metálico, las diferencias en la energía de enlace entre los complejos de transferencia de carga y los electrodos son en función de la naturaleza de dicho ión. Como se ha visto, cualquier ión metálico aumenta la energía de enlace en comparación con la porfirina libre de metal, esto debido a las interacciones del metal con el electrodo. Para los iones  $Cu^{2+}$  y  $Ag^{2+}$  este aumento es marginal, mientras que para el  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  el incremento es más notable que es de alrededor de 6  $kcal\ mol^{-1}$ . La afinidad de los iones metálicos a la superficie de oro se puede cuantificar comparando los ángulos  $N - M - N$  de la porfirina en los complejos de transferencia de carga y en los diodos, donde  $M$  es metal. Cuanto menor sea el ángulo corresponderá a la mayor afinidad del ion metálico  $M^{2+}$  a la superficie de oro del electrodo (Fig. 4). En todos los casos los ángulos  $N - M - N$  en los diodos son menores en comparación con complejos de transferencia de carga. Estas diferencias son de 11.5, 4.6, 23.3 y 5.3 ° para los sistemas que contienen  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Ag^{2+}$  respectivamente. Como puede verse, estos valores se correlacionan con las energías de interacción entre los electrodos y los complejos de transferencia de carga de los diodos, siendo el más grande para  $Au - TFP - Cd/C60$  y el más pequeño para  $Au - Cu - TFP/C60$ .



Para obtener una visión más profunda de la naturaleza de la interacción del ión metálico de la porfirina con la superficie del electrodo de oro, se optimizó la geometría de un sistema que consiste en una metaloporfirina y un solo átomo de oro, la estructura electrónica resultante ha sido explorada (Fig. 5). La naturaleza de los estados fundamentales de los sistemas  $Au - TFP - Cu$  y  $Au - TPP - Ag$  resultaron ser singletes de capa abierta con valores esperados  $\langle S^2 \rangle$  alrededor de 1. Las soluciones de capa cerrada correspondientes de  $Au - TFP - Cu$  y  $Au - TPP - Ag$  son 7.6 y 2.6  $kcal mol^{-1}$  menos estables. Cuando comparamos las longitudes de enlace  $M - Au$  de  $Au - TFP - Zn$  contra  $Au - TFP - Cu$  y  $Au - TFP - Cd$  contra  $Au - TFP - Ag$ , (el metal con similares radios iónicos) se puede observar que los enlaces son notablemente más cortos para los diodos  $Au - TFP - Zn$  y  $Au - TFP - Cd$ . Las cargas naturales calculadas para el átomo de  $Au$  de los complejos son de -0.17 para el diodo  $Au - TFP - Zn$  y  $Au - TFP - Cd$  y -0.11 para  $Au - TFP - Cu$  y  $Au - TFP - Ag$ . Como resultado del análisis de la población natural en el caso de  $Au - TFP - Zn$  y  $Au - TFP - Cd$  la densidad electrónica extra se transfiere al orbital  $6S$  de los átomos de  $Au$  lo que resulta en un aumento de la energía de enlace  $M - Au$  debido a las interacciones electrostáticas.

La Tabla 1 muestra las corrientes calculadas y las relaciones de rectificación para los diodos estudiados a diferentes voltajes. Como se observa, en la tabla 1, todas las relaciones de rectificación son mayores a 1, lo que demuestra que todos los sistemas estudiados son diodos moleculares. Sin embargo las relaciones de rectificación difieren en gran medida de un sistema a otro, y también la relación de rectificación es función del voltaje aplicado. Como regla general, las relaciones de rectificación más altas se calculan para voltajes entre 0.8 y 1.6  $V$ . La relación de rectificación disminuye por debajo y por encima de estos valores.

Puesto que no hay datos experimentales disponibles para los sistemas estudiados, con fines de comparación se llevaron a cabo cálculos adicionales de auto energía utilizando el funcional *B3PW91*. El funcional *B3PW91* se ha utilizado en distintas investigaciones donde se describe el método, que es completamente *ab initio* [44, 45]. Como se ve en la Tabla 1 los resultados de ambos modelos son bastante similares para el sistema *Au – H2TFP/C60* demostrando que la resultados no dependen en gran medida del funcional elegido.

Al analizar la Tabla 1 se puede observar que la mayor relación de rectificación de 32.5 resulto ser para el sistema *Au – TFP – Zn/C60*, mientras que la relación de rectificación más baja que se encontró fueron para los diodos *Au – TFP – Ag/C60* y *Au – H2TFP/C60*. Dado que el método utilizado para el cálculo de la corriente se basa en la polarización de la densidad electrónica bajo un campo eléctrico, el análisis de la deslocalización de los orbitales moleculares bajo diferentes voltajes puede proporcionar una visión importante en el mecanismo de la rectificación molecular en los complejos *porfirina/C60*. Los electrones del *HOMO* son los más polarizables, por lo tanto, son los que más contribuyen en las corrientes moleculares. La Figura 6 representa los *HOMOs* de los diodos moleculares bajo los voltajes que corresponden a la máxima relación de rectificación, y los que no tiene un voltaje aplicado, respectivamente.

Como se ve en la Fig. 6 las relaciones de rectificación se pueden correlacionar con la deslocalización de los *HOMOs* que presenta cada diodo. Así, en el caso del sistema *Au – TFP – Zn /C60*, el cuál posee la mayor relación de rectificación, la deslocalización del *HOMO* es muy diferente para el voltaje directo e inverso a 0.8V. Bajo el voltaje directo, el *HOMO* se encuentra

deslocalizado sobre todo el diodo generando un canal de conducción desde un electrodo a otro lo que resulta en una alta corriente. En el caso del voltaje inverso, el *HOMO* se encuentra mayormente en el electrodo de la derecha, en este caso, ningún canal de conducción se forma resultando en una baja corriente y por lo tanto una alta relación de rectificación.

Por otro lado, cuando nos fijamos en los *HOMOs* del diodo *Au – TFP – Ag/C60* a diferentes voltajes, observamos que se forman canales conductores tanto en voltajes negativos como positivos, disminuyendo así la relación de rectificación para este sistema.

En todos los casos la corriente calculada en función del voltaje directo es mayor que la calculada con el voltaje inverso. Como se ve en la Tabla 1, los diodos que presentaron las mayores relaciones de rectificación, son los diodos que poseen los átomos metálicos con menor radio iónico;  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . Por otro lado, el diodo *Au – H2TFP/C60*, el cuál posee la porfirina libre de metal fue el sistema que presentó la relación de rectificación más baja. Cabe destacar que las cargas naturales en los iones metálicos de las porfirinas no dependen del voltaje aplicado, estas, dependen sólo de la electronegatividad del metal. Por lo tanto, los cargas caen con la electronegatividad siendo estas de 1.65, 1.48, 1.35, y 1.17 para el  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Ag^{2+}$ , respectivamente.

Las relaciones de rectificación inferiores mostradas por *Au – TFP – Ag/C60* y *Au – TFP – Cd/C60* podría estar relacionado con que los orbitales de *Ag* y *Cd* son más difusos en comparación con los orbitales de *Zn* y *Cu*, creando canales de conducción en ambas direcciones. La baja relación de rectificación, observada en el diodo que posee la porfirina libre de metal *Au – H2TFP/C60* puede estar relacionado con la interacción que es más débil, de la porfirina libre con la superficie del electrodo de oro como se muestra abajo. Interacciones más débiles

disminuyen el traslape de orbitales entre el macrociclo de la porfirina y el electrodo, lo que reduce la sensibilidad del diodo al cambio de voltaje.

La rectificación en los complejos de transferencia de carga, puede visualizarse utilizando mapas de potencial electrostático. La Figura 7 representa el potencial electrostático mapeado en la densidad electrónica total para el mejor ( $Au - Zn - TFP/C60$ ) y el peor rectificador ( $Au - H2TFP/C60$ ) aplicando un voltaje de cero,  $+0.8V$  y  $-0.8V$ . Como puede verse, los cambios más notorios del potencial electrostático al aplicar un voltaje, se produce en los electrodos. La acumulación de la densidad electrónica en el electrodo derecho de  $Au - TFP - Zn/C60$  al aplicar el voltaje positivo es mucho mayor que el aumento de la densidad electrónica en el electrodo izquierdo con el voltaje negativo. Esta diferencia refleja alta relación de rectificación encontrado para este sistema. Por otro lado, la diferencia del potencial electrostático entre los electrodos derecho e izquierdo en los voltajes positivo y negativo del diodo  $Au - H2TFP/C60$  es mucho menor como se puede ver en la Fig. 7 estando de acuerdo con la baja relación rectificación de este diodo.

## Capítulo 5 “Conclusiones”

Se ha encontrado que todos los complejos de transferencia de carga aceptor-donador de porfirinas y fulereno [60] poseen propiedades de rectificación de una manera u otra. Curiosamente, las relaciones de rectificación calculadas no dependen de las energías de enlace de los complejos ni de los potenciales ionización de los fragmentos de las porfirinas. La rectificación se produce debido a la deformación asimétrica de los orbitales moleculares bajo voltajes directos e inversos creando diferentes corrientes en direcciones opuestas. La naturaleza del metal en metaloporfirinas y la interacción de porfirina-electrodo afecta significativamente la relación de rectificación de los diodos moleculares. Iones metálicos de gran tamaño como  $Cd^{2+}$  y  $Ag^{2+}$  en las metaloporfirinas desfavorecen la rectificación, creando canales en ambas direcciones, mientras que los iones metálicos más pequeños como  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  favorecen la rectificación incrementando la interacción entre el electrodo de oro y el macrociclo de la porfirina.

# Bibliografía

1. Moore, G. Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Electronics*, vol. 38 p. 114–117, 1965., Moore, G. Progress in Digital Integrated Electronics. Digest of the 1975 International Electron Devices Meeting, p. 11–13. IEEE, 1975.
2. Deguchi, K., Haga, T. Proximity x-ray and extreme ultraviolet lithography. *C. R. Acad. Sci. Ser. IV: Phys. Astrophys.*, vol. 1 p. 829–842, 2000., Cardinale, G.F., Henderson, C.C., Goldsmith, J.E.M., Man-gat, P.J.S., Cobb, J., Hector, S.D. Demonstration of pattern transfer into sub-100 nm polysilicon line/space features patterned with extreme ultraviolet lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 17 p. 2970–2974, 1999.
3. Chiras, S., Clarke, D.R. Dielectric cracking produced by electromigration in microelectronic interconnects. *J. Appl. Phys.*, vol. 88 p. 6302–6312, 2000.
4. Feynman, R. There's Plenty of Room at the Bottom. Talk at the annual meeting of the American Physical Society, December 1959., *Engineering and Science*, vol. 23 p. 22, 1960.
5. Aviram, A., Ratner, M. A., Molecular Rectifiers. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 29 p. 277, 1974.
6. Mann, B., Kuhn, H. Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers. *J. Appl. Phys.*, vol. 42 p. 4398–4405, 1971., Geddes, N.J., Sambles, J.R., Davis, D.J., Parker, W.G., Sandman, D.J. Fabrication and investigation of asymmetric current-voltage characteristics of a metal/Langmuir-Blodgett monolayer/metal structure. *Appl. Phys.*

- Lett.*, vol. 56 p. 1916–1918, 1990.
7. Binnig, G., Rohrer, H.F. Vacuum Tunnel Microscope. *Helv. Phys. Acta*, vol. 55 p. 128–128, 1982., Binnig, G., Rohrer, H.F., Gerber, C., Weibel, H. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40 p. 178–180, 1982.
  8. Gimzewski, J.K., Stoll, E.P., Schlittler, R.R. Scanning tunneling microscopy on individual molecules of copper phthalocyanine adsorbed on polycrystalline silver surfaces. *Surf. Sci.*, vol. 181 p. 267–277, 1987.
  9. Zhou, C., Deshpande, M.R., Reed, M.A., Jones, L., Tour, J.M. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71 p. 611–613, 1997.
  10. Reed, M.A., Zhou, C., Deshpande, M.R., Muller, C.J., Burgin, T.P., Jones, L., Tour, J.M. The electrical measurement of molecular junctions. *Ann. NY Acad. Sci.*, vol. 852 p. 133–144, 1998.
  11. Reed, M.A., Zhou, C., Muller, C.J., Burgin, T.P., Tour, J.M. Conductance of a molecular junction. *Science*, vol. 278 p. 292–254, 1997.
  12. Yanson, A.I., Yanson, I.K., van Ruitenbeek, J.M. Observation of shell structure in sodium nanowires. *Nature*, vol. 400 p. 144–146, 1999.
  13. Bezryadin, A., Dekker, C., Schmid, G. Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71 p. 1273–1275, 1997.
  14. Rousset, V., Joachim, C., Rousset, B., Fabre, N. Fabrication of co-planar metal-insulator-metal nanojunction with a gap lower than 10 nm. *J. Phys. III*, vol. 5 p. 1983–1989, 1995.
  15. Di Fabrizio, E., Grella, L., Gentili, M., Baciocchi, M., Mastrogiacomo, L., Morales, P. Fabrication of 5 nm resolution electrodes for molecular devices by means of electron beam lithography. *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36 p. L70–L72, 1997

16. Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.J. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39 p. 1098–1101, 1977.
17. Joachim, C., Gimzewski, J.K., Aviram, A. Electronics using hybrid-molecular and monomolecular devices. *Nature*, vol. 408 p. 541–458, 2000.
18. Carroll, R.L., Gorman, C.B. The Genesis of Molecular Electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41 p. 4378–4400, 2002.
19. Maruccio, G., Cingolani, R., Rinaldi, R. Projecting the nanoworld: Concepts, results and perspectives of molecular electronics. *J. Mater. Chem.*, vol. 14 p. 542–554, 2004.
20. Lehn, J.M. Supramolecular Chemistry- Scope and Perspectives, Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 27 p. 89–112, 1988.
21. D. A. Muller et al., *Nature* **399**, 758 (1999)
22. P. A. Packan, *Science* **285**, 2079 (1999)
23. James C. Ellenbogen and J. Christopher Love, *Proc. IEEE* **88**, 3, (2000)
24. V. Mujica, M. A. Ratner and A. Nitzan, *Chem. Phys.* **281**, 147, (2002)
25. R. M. Metzger, B. Chen, U. Hopfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, and G. J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10455 (1997)
26. G. J. Ashwell, A. Mohib and J. R. Miller, *J. Mater. Chem.* **15**, 1160 (2005)
27. R. M. Metzger, J. W. Baldwin, W. J. Shumate, I. R. Peterson, P. Mani, G. J. Mankey, T. Morris, G. Szulczewski, S. Bosi, M. Prato, A. Comito and Y. Rubin, *J. Phys. Chem. B* **107**, 1021(2003)



28. TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007;  
available from <http://www.turbomole.com>.
29. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010)
30. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
31. K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **242**, 652  
(1995)
32. U. Jiménez Castillo, P. Guadarrama, S. Fomine, Organic Electronics **14**, 2617 (2013)
33. J.M. Seminario, A.G. Zacarias, J.M. Tour, J. Phys. Chem. A **103**, 7883 (1999)
34. P.W. Atkins, Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford, (2000)
35. R.Hentschke, B.L. Schürmann, J.P. Rabe, J. Chem. Phys. **96**, 6213 (1992)
36. R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. **72**, 600 (1950)
37. R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. **74**, 811 (1952)
38. H.A. Benesi, J.H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3978 (1948)
39. H.A. Benesi, J.H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2703, (1949)
40. W.C. Price, Chem. Rev. **41**, 257 (1947)
41. F. Fairbrother, Nature **160**, 87 (1947)
42. J. Landauer, H. McConnell, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1221 (1952)
43. D.M.G. Lawrey, H. McConnell, J. Am. Chem. Soc. **74**, 6175 (1952)
44. M. Garcia, P. Guadarrama, E. Ramos, S. Fomine, Synth. Met. **161**, 2390 (2011)
45. S. Fomine, J. Mol. Model. **19**, 65 (2013)

# Charge transfer complexes of fullerene[60] with porphyrins as molecular rectifiers. A theoretical study

Filiberto Montiel · Lioudmila Fomina · Serguei Fomine

Received: 9 May 2014 / Accepted: 2 January 2015  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

**Abstract** Molecular diodes based on charge transfer complexes of fullerene[60] with different metalloporphyrins have been modeled. Their current–voltage characteristics and the rectification ratios (RR) were calculated using direct ab initio method at PBE/def2-SVP level of theory with D3 dispersion correction, for voltages ranging from  $-2$  to  $+2$  V. The highest RR of 32.5 was determined for the complex of fullerene[60] with zinc tetraphenylporphyrin at 0.8 V. Other molecular diodes possessed lower RR, however, all complexes showed RR higher than 1 at all bias voltages. The asymmetric evolutions and alignment of the molecular orbitals with the applied bias were found to be essential for generating the molecular diode rectification behavior. Metal nature of metalloporphyrins and the interaction porphyrin–electrode significantly affect RR of molecular diode. Large metal ions like  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ag}^{2+}$  in metalloporphyrins disfavor rectification creating conducting channels in two directions, while smaller ions  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  favor rectification increasing the interaction between gold electrode and porphyrin macrocycle.

**Keywords** DFT · Fullerene · Molecular diode · Porphyrin · Rectification

## Introduction

In recent years molecular electronics have been considered as one of the most promising approaches for the future nanoscaled electronic devices [1–4]. Nowadays a great variety

of potentially useful molecular electronic devices, such as molecular rectifiers, resonant tunneling diodes, wires, and storage devices have been designed and studied at both experimental and theoretical levels [5–10]. The first design of molecular rectifier is dated by year 1974, when Aviram and Ratner proposed a prototype of the donor–insulator–acceptor (D–B–A) molecular rectifier [11], with the functionality similar to *p–n* junctions. In D–B–A molecular diodes, D and A are the  $\pi$  donor and  $\pi$  acceptor, respectively, separated by an insulating sigma bridge (B).

The rectifying effect in molecular junctions of the form metal|molecule|metal, is defined in terms of the absence of inversion symmetry,  $I(V) \neq -I(-V)$ , where  $I$  and  $V$  are the current and the applied voltage, respectively. The dominant factors inducing rectification are geometric asymmetry in the molecular junction and the spatial profile of the electrostatic potential.[12, 13]

Many different molecules exhibiting rectifying effect have been designed, synthesized, and studied in recent years [14–16]. The rectifying behavior of D–B–A diodes in Langmuir–Blodgett (LB) layers and in dyad chromophores aligned by self-assembly has been investigated too [14, 17–26]. Recently, molecular diodes have been obtained by the assembly of ionic acceptors and donors, yielding a rectification ratio (RR) of 100 at 1 V [27]. The rectification behavior has also been observed in derivatives of fullerene[60] acting as a super-rectifier when operated between  $+2$  to  $-2$  V with a RR=20,000 at 1.5 V [28–30]. Electrical rectification from a fullerene[60]-dyad based metal–organic–metal junction of a monolayer LB film of fullerene  $\text{C}_{60}$ -didodecyloxybenzene dyad sandwiched between two gold electrodes was found to be as high as 158 at 3 V [31].

Recently, a new approach to the design of a molecular rectifier has been proposed by the authors [32, 33] consisting in using of charge transfer (CT) complexes as molecular rectifier. Thus, for complexes of fullerene[60] with various

F. Montiel · L. Fomina · S. Fomine (✉)  
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, Mexico DF 04510, Mexico  
e-mail: fomine@servidor.unam.mx

organic donors the rectification ratio up to 74 at 0.3 V has been estimated. It has been shown that the asymmetric evolutions and alignment of the molecular orbitals with the applied bias is essential in generating the molecular diode rectification behavior.

Porphyrins are organic donors where electronic properties can easily be modulated by the nature of the central metal ion such as ionization potential, electron affinity and the ability to form coordination bonds with other ligands. On the other hand, the most promising organic acceptor used as a part of molecular rectifier is C<sub>60</sub> molecule. From this point of view it seems very interesting to explore the rectification characteristics of CT complexes of fullerene [60] with metalloporphyrins. Unlike the classical molecular diodes proposed by Aviram and Ratner where donor fragment D and acceptor part A are linked by insulating aliphatic chain, in this particular case intermolecular interactions play a role of aliphatic spacer reducing the diode synthesis step to self-assembling. Therefore, this manuscript describes the rectification behavior of metalloporphyrins/C<sub>60</sub> CT complexes.

### Computational details

All calculations except for B3PW91 [34, 35] single points calculations were carried out using Turbomole 6.5 suite of programs [36] with dispersion corrected (D3) PBE [37, 38] functional and def2-SVP basis set. This basis set uses pseudopotential to describe the core electrons starting from Rb. The resolution of identity method was used for the calculations [39]. It has been demonstrated that this model reproduces fairly well geometry and binding energy of C<sub>60</sub>/tetraphenylporphyrin complexes [40]. The initial geometries of C<sub>60</sub>/tetraphenylporphyrin complexes were taken from experimental data [41]. Additional calculations using B3PW91 functional using def2-SVP basis set were performed with Gaussian 09 suite of programs [42]. The bond lengths in Cu<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>, and Au<sub>2</sub> dimers as well as ionization potentials (IPs) for Cu, Ag, Au, Cd, and Zn atoms were calculated and compared with experimental data [43] to validate PBE-D3/def2-SVP computational model. The difference between calculated and experimentally determined bond lengths differs from 0.01 Å for Cu<sub>2</sub> to 0.05 Å for Au<sub>2</sub> (singlet states). The IPs are reproduced within 0.4 eV. The largest error is for Ag (0.39 eV), while the smallest is for Cd (0.09 eV). Overall, PBE-D3/def2-SVP model delivers reasonable accuracy and, thus it has been adopted for all calculations.

Electrodes are represented by a fragment of Au crystal containing two layers, 25 atoms each (50 atoms in total), located parallel to each other, with CT complex sandwiched between the electrodes. First, CT complex and the electrodes were optimized separately without any symmetry constraints. Then the electrodes and CT complexes were placed together

and the system was optimized again. The calculation of *I-V* characteristics was carried out using direct fully ab initio method described in detail elsewhere [44, 45]. This method reproduces well the experimental finding at low bias voltage (0–2 V). The current (*I*) is calculated according to the following equation:

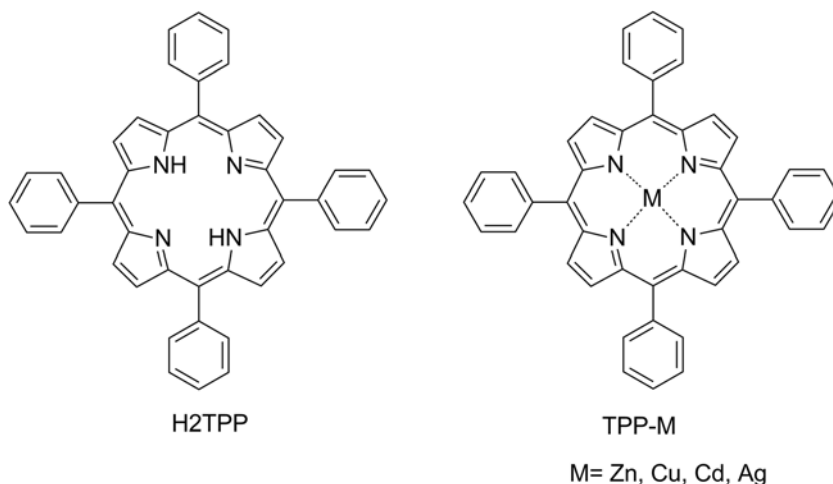
$$I = \frac{2\Delta Q\Delta E}{h}$$

where  $\Delta Q$  is the charge difference at the electrode, before and after applied voltage, and  $\Delta E = E_0 - E_v$ , where  $E_0$  is the total electronic energy of the system under the study without applied electric field while  $E_v$  is the total electronic energy with applied electric field. Natural (NBO) charges for individual atoms were used to calculate  $\Delta Q$ . The rectification ratio (RR) reflects the efficiency of a diode. The higher the better. It represents a ratio between direct and inverse current at a given bias voltage (*V* and  $-V$ , respectively). RR was calculated as  $I(-V)/I(V)$ , where  $I(-V)$  is the electric current under the voltage  $-V$  and  $I(V)$  is electric current under the voltage *V*, respectively. Pristine tetraphenylporphyrin and the corresponding tetraphenylporphyrins containing Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Ag<sup>2+</sup> ions have been explored as the donors for CT complexes (Fig. 1). The computational setup of the molecular rectifier is shown in Fig. 2. A set of seven inner Au atoms, which represents best electrode surface was used for  $\Delta Q$  calculations.

The studied CT complexes are denoted as follows: **X-Y/C60** where **X** refers to a tetraphenylporphyrin macrocycle, (H2 for metal free porphyrin) and **Y** for a metal dication of metalloporphyrin. Molecular diodes are referred to as **Au-X-Y/C60** where Au stands for gold electrodes.

### Results and discussion

Optimized geometries of nanoaggregates are shown in Fig. 3. The calculated center to center distances for **H2TPP/C60**, **TPP-Zn/C60**, **TPP-Cd/C60**, **TPP-Cu/C60**, and **TPP-Ag/C60** complexes were found to be 2.67, 2.65, 2.97, 2.64, and 2.79 Å, respectively. The calculated binding energies are of 27.0, 29.3, 23.3, 26.1, and 22.1 kcal mol<sup>-1</sup>, correspondingly. As seen center to center distances for **TPP-Cd/C60** and **TPP-Ag/C60** are larger, compared to the rest of the complexes due to larger metal ion radii. As a consequence, the binding energies for **TPP-Cd/C60** and **TPP-Ag/C60** are lower compared to those of the rest of the complexes. The electron donating properties of different porphyrins can be compared examining their IPs. Thus, calculated adiabatic IPs for **H2TPP**, **TPP-Zn**, **TPP-Cd**, **TPP-Cu**, and **TPP-Ag** are of 6.07, 6.11, 6.00, 6.16, and 5.62 eV, respectively. As seen, IPs depend only moderately on the metal nature. This is because the atomic orbital of the

**Fig. 1** Porphyrins used in this study

metal barely participates in HOMO of metalloporphyrins. As seen the lowest IPs have **TPP-Ag** and **TPP-Cd**, while the highest -**TPP-Zn** and **TPP-Cu**.  $\text{Ag}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions possess higher polarizability compared to  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  allowing better stabilization of the positive charges in **TPP-Ag** and **TPP-Cd**; isotropic polarizabilities of Zn, Cd, Cu, and Ag dications estimated at PBE/def2-SVP level of theory were found to be 1.13, 3.76, 1.76, and 4.12 bohr<sup>3</sup>, respectively.

There is no correlation whatsoever between the binding energies of the CT complexes and the electron donating properties of the porphyrins (IPs). The binding energy correlates, however, with center to center distances in CT complexes. As it has been stated, the nature of binding in  $\text{C}_{60}$ /porphyrin complexes is mostly dispersion. The dispersion is a short range interaction which is affected strongly by the distance.

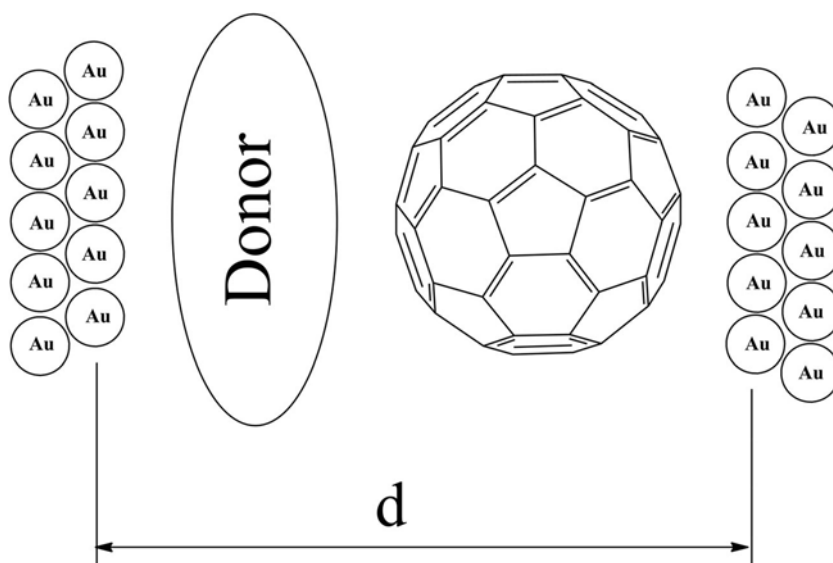
Figure 3 depicts the optimized structures of the molecular diodes with the corresponding electrodes. The interactions between the electrodes and CT complexes affect the geometry of both, the electrode and CT complex. On the one

hand, center to center distances between  $\text{C}_{60}$  and porphyrin increases due to interactions of each fragment of the CT complex with the electrodes. The interaction involves metal ions of the porphyrin fragment as seen from Fig. 3. The metal ions are notably out of porphyrin plane due to the interaction with the electrode surface, especially in the case of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ . The center to center distances in diodes increase to 2.89, 2.75, 3.13, and 2.88 Å for **Au-TPP-Zn/C60**, **Au-TPP-Cu/C60**, **Au-TPP-Cd/C60**, and **Au-TPP-Ag/C60**, respectively. In the case of **Au-H2TPP/C60** diode the center to center distance does not change at all.

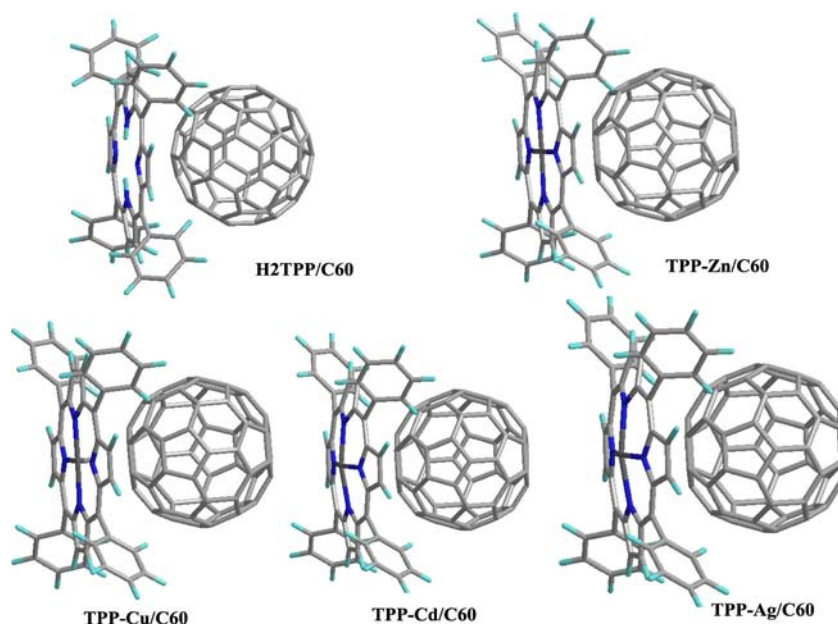
The averaged interaction energy between CT complex and the electrode can be estimated as follows:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{d}} - (E_{\text{CT}} + 2E_{\text{Au}})$$

where  $E_{\text{d}}$  is the total electronic energy of a diode,  $E_{\text{CT}}$  is the total electronic energy of a CT complex and  $E_{\text{Au}}$  is the total electronic energy of one electrode. The estimated interaction

**Fig. 2** Computational setup of molecular rectifier based on a  $\text{C}_{60}$  CT complex used in the current study

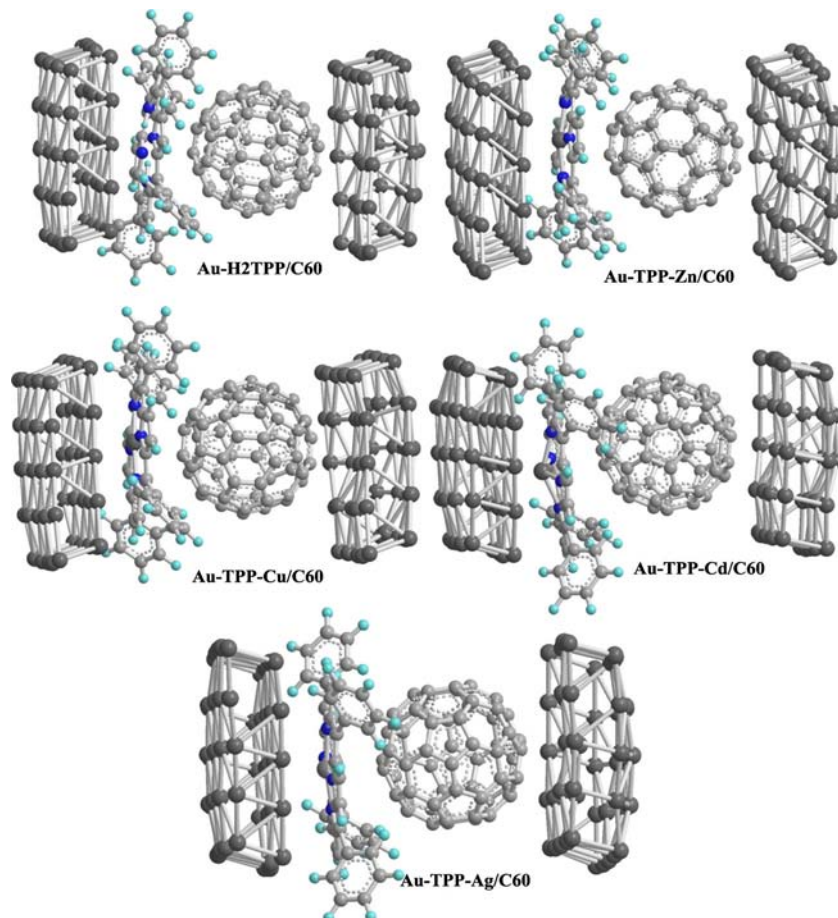
**Fig. 3** Optimized geometries of CT complexes



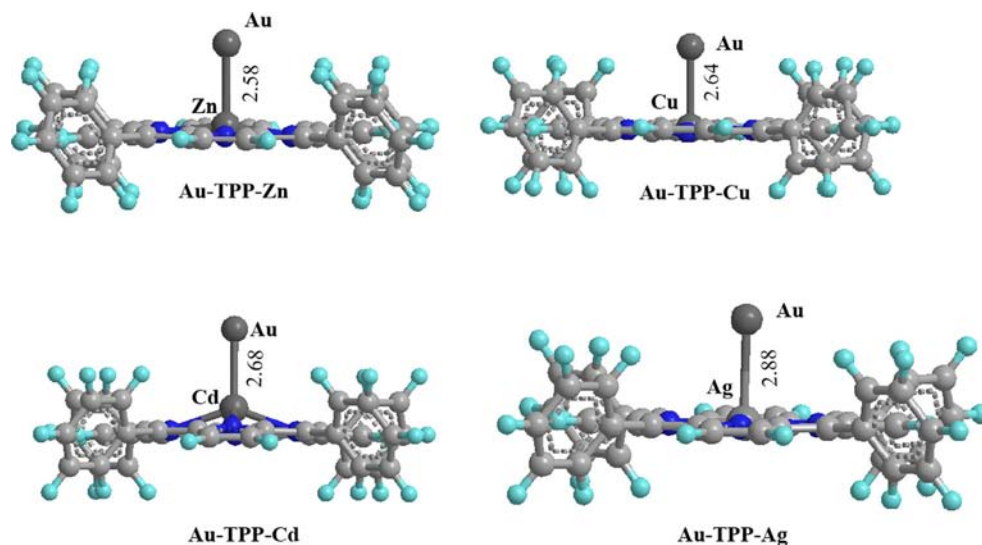
energies ( $E_{int}$ ) of electrode-CT complex are notably high being of 59.0, 65.6, 61.0, 66.0, and 61.3 kcal mol<sup>-1</sup>, per electrode for **Au-H2TPP/C60**, **Au-TPP-Zn/C60**, **Au-TPP-Cu/C60**, **Au-TPP-Cd/C60**, and **Au-TPP-Ag/C60**, respectively. Since all

diodes differ only by the metal ion, the differences in the binding energy between the electrode and CT complexes are related to the nature of that ion. As seen, any metal ion increases binding energy compared to the metal free porphyrin

**Fig. 4** Optimized structures of the molecular rectifiers



**Fig. 5** Interaction of Au atom with metalloporphyrins. Optimized geometries



due to metal-electrode interactions. For  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ag}^{2+}$  ions this increase is only marginal, while for  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  the increase is more notable being around  $6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . The affinity of the metal ions to the gold surface can be quantified comparing N-M-N angles of the porphyrin unit in CT complexes and in diodes, where M is metal. The smaller the angle corresponds to the higher affinity of the metal ion  $\text{M}^{2+}$  to the electrode gold surface (Fig. 4). In all cases N-M-N angles are smaller in diodes compared to free CT complexes. Those differences are of  $11.5$ ,  $4.6$ ,  $23.3$ , and  $5.3^\circ$  for  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Ag}^{2+}$  containing systems, respectively. As can be seen those values correlate with average interaction energies between electrodes and CT complexes of diodes, being the largest for **Au-TPP-Cd/C60** and the smallest for **Au-TPP-Cu/C60**.

To get a deeper insight into the nature of the interaction of the porphyrin metal ion with gold electrode surface, the geometry of a system consisting of a metalloporphyrin and a single gold atom has been optimized and the electronic structure of the system has been explored (Fig. 5). The nature of the ground states for **Au-TPP-Cu** and **Au-TPP-Ag** was found to be the open shell singlets with  $\langle S^2 \rangle$  expectation values around 1. The corresponding closed shell solutions for **Au-TPP-Cu** and **Au-TPP-Ag** are  $7.6$  and  $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  less stable. When comparing M-Au bond lengths of **Au-TPP-Zn** with **Au-TPP-Cu** and **Au-TPP-Cd** with **Au-TPP-Ag**, (the metal with similar ionic radii) it can be seen that the bonds are notably shorter for **Au-TPP-Zn** and **Au-TPP-Cd**. The natural charges calculated for Au atom of the complexes are of  $-0.17$  for **Au-TPP-Zn** and **Au-TPP-Cd** and  $-0.11$  for **Au-TPP-Cu** and **Au-TPP-Ag**. As follows from the natural population analysis in the case of **Au-TPP-Zn** and **Au-TPP-Cd** the extra electron density are transferred to 6S orbital of Au atoms resulting in an increase of the M-Au bonding energy due to electrostatic interactions.

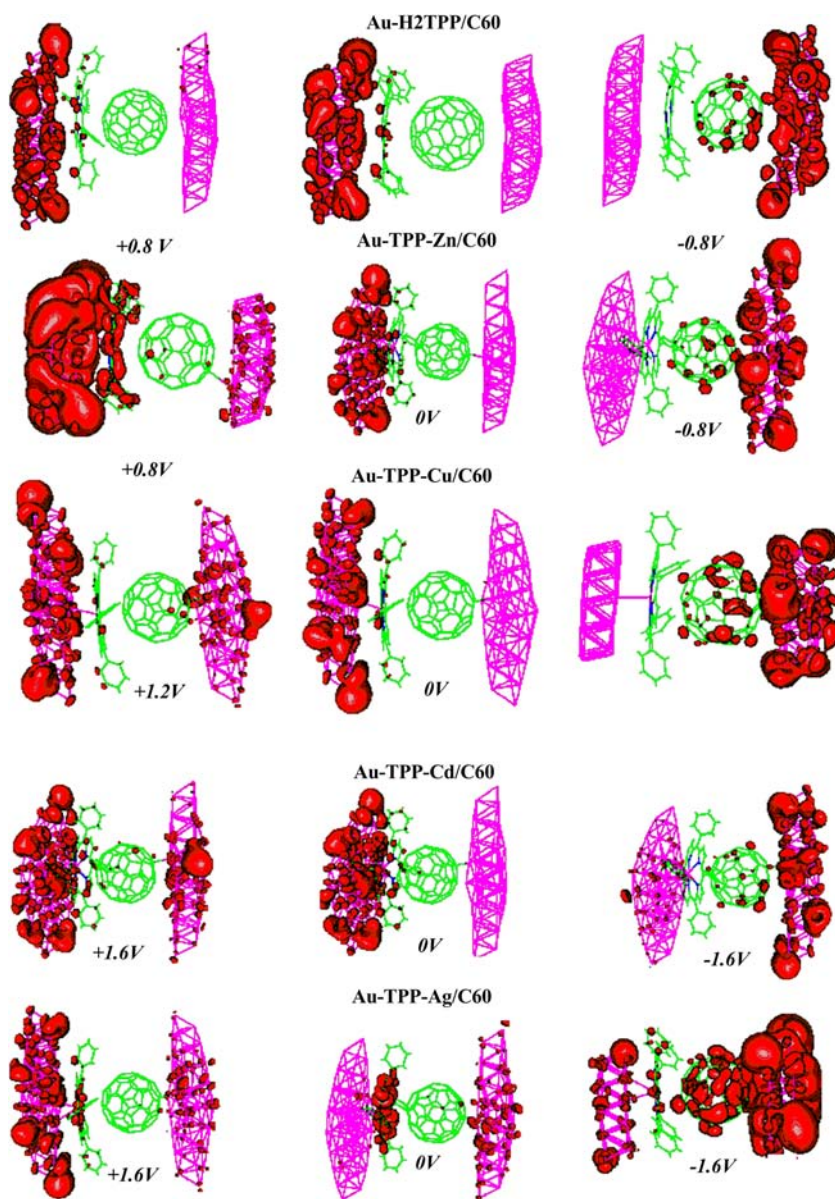
Table 1 shows the calculated currents and the rectification ratios for studied diodes at different bias voltages. As seen

**Table 1** Direct (+) and inverse (−) currents ( $I$ ),  $\mu\text{A}$  in studied diodes

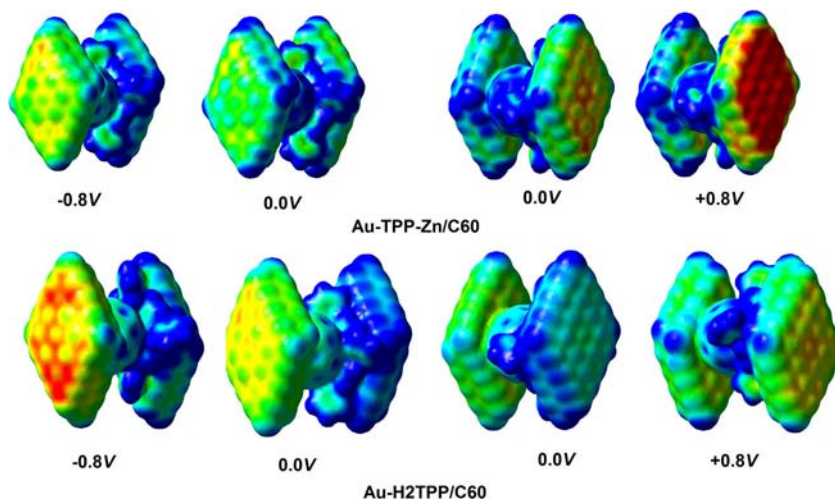
Diode	$V$	RR	$I^+$	$I^-$
Au-H2TPP/C60	0.4	2.12 (2.08)	0.11 (0.11)	0.050 (0.053)
	0.8	2.19 (2.27)	0.62 (0.61)	0.28 (0.27)
	1.2	1.50 (1.38)	1.38 (1.41)	0.922 (1.02)
	1.6	1.98 (1.95)	4.43 (4.44)	2.24 (2.27)
	2.0	1.91 (1.97)	9.67 (10.1)	5.05 (5.12)
Au-TPP-Zn/C60	0.4	1.71	0.04	0.02
	0.8	32.5	0.62	0.019
	1.2	17.0	2.45	0.14
	1.6	4.96	6.30	1.27
	2.0	3.90	13.0	3.33
Au-TPP-Cu/C60	0.4	1.11	0.02	0.02
	0.8	6.14	0.55	0.09
	1.2	13.5	2.34	0.17
	1.6	4.22	6.12	1.45
	2.0	3.52	12.60	3.57
Au-TPP-Cd/C60	0.4	11.5	0.02	0.00
	0.8	1.33	0.14	0.10
	1.2	2.41	0.70	0.29
	1.6	12.5	1.98	0.16
	2.0	5.97	4.37	0.73
Au-TPP-Ag/C60	0.4	1.53	0.04	0.03
	0.8	1.10	0.42	0.38
	1.2	2.04	2.21	1.08
	1.6	2.21	5.72	2.59
	2.0	2.18	12.2	5.59

Rectification ratios (RR) under different bias voltages ( $V$ ), volts. Data obtained at B3PW91/def2-SVP level, using D3 dispersion corrected PBE/def2-SVP level are given in brackets

**Fig. 6** HOMOs of molecular rectifiers under positive and negative biases



**Fig. 7** Electrostatic potential mapped onto total electronic density of studied molecular rectifiers for different applied bias voltages. Red and blue colors correspond to negative and positive potential, respectively



from Table 1 RRs are higher than 1 in all cases, proving that all systems are molecular diodes. However, the rectification ratios differ greatly from one system to another and also RR is the function of the applied bias voltage. As a rule, maximal rectification ratios are calculated for bias voltages between 0.8 and 1.6 V. RR decreases below and above those values.

Since no experimental data are available for those systems additional single point calculations using B3PW91 functional have been carried out for comparison purpose. B3PW91 functional was used in original papers describing direct fully ab initio method [44, 45]. As seen from Table 1 the results of both models are rather similar for **Au-H2TPP/C60** system proving that the results do not depend significantly on the functional choice.

When analyzing Table 1 it can be seen that the highest rectification ratio of 32.5 is found for **Au-TPP-Zn/C60** system, while the lowest rectification ratios were found for **Au-TPP-Ag/C60** and **Au-H2TPP/C60** diodes. Since the method used for current estimation is based on the electron density polarization under the electric field, the analysis of the molecular orbitals delocalization under different bias voltages can provide an important insight into the mechanism of the molecular rectification in porphyrin/C<sub>60</sub> complexes. Electrons of HOMO are the most polarizable ones, therefore, they contribute the most to the molecular currents. Figure 6 depicts HOMOs of molecular diodes under the bias voltages corresponding to the maximal RRs, and those without applied bias voltage, respectively.

As seen from Fig. 6 the RRs can be correlated with different delocalization of HOMOs for different diodes. Thus, in the case of **Au-TPP-Zn/C60**, having the highest rectification ratio, HOMO delocalization is very different for the direct and inverse bias voltage at 0.8 V. Under the direct bias HOMO is delocalized over the entire diode creating the conducting channel from one electrode to another resulting in high current. In the case of inverse bias HOMO is mostly localized at the right electrode, no conducting channel is created in this case, resulting in low current and high RR, correspondingly.

On the other hand, when we look at HOMOs of **Au-TPP-Ag/C60** at different bias voltages it can be noted that the conducting channel is formed for both positive and negative voltages, thus decreasing RR for this system.

In all cases the calculated direct current is higher than the inverse one. As seen from Table 1 the highest RRs show diodes with metals having the smallest ionic radii; Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. On the other hand, **Au-H2TPP/C60** with metal free porphyrin shows the lowest RR. It is noteworthy that the natural charges at porphyrin metal ions do not depend on the applied bias voltage, depending only on the electronegativity of the metal. Thus, charges drop with the electronegativity being of +1.65, +1.48, +1.35, and 1.17 for Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Ag<sup>2+</sup>, respectively.

Lower RRs shown by **Au-TPP-Ag/C60** and **Au-TPP-Cd/C60** could be related with more diffuse orbital of Ag and Cd compared to Zn and Cu, creating conducting channel in both

directions. Low RR, observed for the metal free porphyrin system **Au-H2TPP/C60** may be related to the weaker interaction of metal free porphyrin with the surface of gold electrode as shown above. Weaker interactions decrease the orbital overlap between the porphyrin macrocycle and the electrode, which reduces the diode sensitivity to the voltage change.

Rectification in CT complexes can be visualized using electrostatic potentials maps. Figure 7 depicts the electrostatic potential mapped onto total electronic density for the best (**Au-TPP-Zn/C60**) and worst rectifier (**Au-H2TPP/C60**) at zero, +0.8 V and -0.8 V applied bias voltage. As can be seen, the most notorious changes of electrostatic potential at applied bias voltage occur at electrodes. The buildup of electron density at the right electrode of **Au-TPP-Zn/C60** at positive bias is much higher than the increase of the electron density at the left electrode at negative bias. This difference reflects high RR found for this system. On the other hand, the difference in electrostatic potentials between right and left electrodes at positive and negative bias voltages for **Au-H2TPP/C60** is much less as seen from Fig. 7 in agreement with low rectification ratio for this diode.

## Conclusions

It has been found that all donor- acceptor CT complexes of porphyrins and fullerene[60] possess rectifying properties to one extent or another. Interestingly, the calculated RRs do not depend on the binding energies of the complexes and ionization potentials of the porphyrin moieties. The rectification occurs due to asymmetrical deformation of the molecular orbitals under direct and inverse voltages creating different currents in opposite directions. The metal nature in metalloporphyrins and the interaction porphyrin-electrode significantly affects RR of molecular diode. Large metal ions like Cd<sup>2+</sup> and Ag<sup>2+</sup> in metalloporphyrins disfavor rectification creating conducting channels in two directions, while smaller ions Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> favor rectification increasing interaction between gold electrode and porphyrin macrocycle.

**Acknowledgments** This research was carried out with the support of Grant 151277 from National Council for Science and Technology (CONACyT), we also would like to thank General Direction of Computing and Information Technologies and Communication of the National Autonomous University of Mexico (DGTIC-UNAM) for use of super-computer facilities.

## References

1. Kubatkin S, Danilov A, Hjort M, Cornil J, Brédas JL, Stuhr-Hansen N, Hedegård P, Björholm T (2003) Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states. *Nature* 425:698–701



2. Yu LH, Natelson D (2004) The Kondo effect in C60 single-molecule transistors. *Nano Lett* 4:79–83
3. Dadosh T, Gordin Y, Krahne R, Khivrich I, Mahalu D, Frydman V, Sperling J, Yacoby A, Bar-Joseph I (2005) Measurement of the conductance of single conjugated molecules. *Nature* 436:667–680
4. Song H, Kim Y, Jang YH, Jeong H, Reed MA, Lee T (2009) Observation of molecular orbital gating. *Nature* 462:1039–1043
5. Tour JM (2000) Molecular electronics. Synthesis and testing of components. *Acc Chem Res* 33:791–804
6. Carroll RL, Gorman CB (2002) The genesis of molecular electronics. *Angew Chem Int Ed* 41:4378–4400
7. Seminario JM, Zacarias AG, Tour JM (2000) Theoretical study of a molecular resonant tunneling diode. *J Am Chem Soc* 122:3015–3020
8. Brandbyge M, Mozos JL, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K (2002) Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Phys Rev B* 65:165401
9. Soler JM, Artacho E, Gale JD, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D (2002) The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J Phys Condens Matter* 14:2745
10. Taylor J, Guo H, Wang J (2001) Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. *Phys Rev B* 63:245407
11. Aviram A, Ratner MA (1974) Molecular rectifiers. *Chem Phys Lett* 29:277–283
12. Mujica V, Ratner MA, Nitzan A (2002) Molecular rectification: Why is it so rare? *Chem Phys* 281:147–150
13. Stokbro K, Taylor J, Brandbyge M (2003) Do aviram–ratner diodes rectify? *J Am Chem Soc* 125:3674–3675
14. Ng MK, Lee DC, Yu L (2002) Molecular diodes based on conjugated diblock co-oligomers. *J Am Chem Soc* 124:11862–11863
15. Ng MK, Yu LP (2002) Synthesis of amphiphilic conjugated diblock oligomers as molecular diodes. *Angew Chem Int Ed* 41:3598–3601
16. Elbing M, Ochs R, Koentopp M, Fischer M, Hanisch CV, Weigend F, Evers F, Weber HB, Mayor M (2005) A single-molecule diode. *Proc Natl Acad Sci U S A* 102:8815–8820
17. Metzger RM, Chen B, Hopfner U, Lakshminantham MV, Vuillaume D, Kawai T, Wu X, Tachibana H, Hughes TV, Sakurai H, Baldwin W, Hosch C, Cava MP, Brehmer L, Ashwell GJ (1997) Unimolecular electrical rectification in hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide. *J Am Chem Soc* 119:10455–10466
18. Martin AS, Sables JR (1996) Molecular rectification, photodiodes and symmetry. *Nanotechnology* 7:401–405
19. Metzger RM (1999) Electrical rectification by a molecule: the advent of unimolecular electronic devices. *Acc Chem Res* 32:950–957
20. Metzger RM, Xuand T, Peterson IR (2001) Electrical rectification by a monolayer of hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide measured between macroscopic gold electrodes. *J Phys Chem B* 105:7280–7290
21. Ashwell GJ, Robinson BJ, Amiri MA, Locatelli D, Quici S, Roberto D (2005) Dipole reversal in langmuir–blodgett films of an optically nonlinear dye and its effect on the polarity for molecular rectification. *J Mater Chem* 15:4203–4205
22. Ashwell GJ, Mohib A, Miller JR (2005) Induced rectification from self-assembled monolayers of sterically hindered  $\pi$ -bridged chromophores. *J Mater Chem* 15:1160–1166
23. Ashwell GJ, Chwialkowska A, High LRH (2004) Rectifying Au–S–CnH<sub>2n</sub>–P3CNQ derivatives. *J Mater Chem* 14:2848–2851
24. Ashwell GJ, Chwialkowska A, High LRH (2004) Au–S–CnH<sub>2n</sub>–Q3CNQ: self-assembled monolayers for molecular rectification. *J Mater Chem* 14:2389–2394
25. Ashwell GJ, Hamilton R, High LRH (2003) Molecular rectification: asymmetric current–voltage curves from self-assembled monolayers of a donor–( $\pi$ -bridge)–acceptor dye. *J Mater Chem* 13:1501–1503
26. Jiang P, Morales GM, Youand W, Yu LP (2004) Synthesis of diode molecules and their sequential assembly to control electron transport. *Angew Chem Int Ed* 43:4471–4475
27. Ashwell GJ, Ewington J, Robinson BJ (2006) Organic rectifying junctions fabricated by ionic coupling. *Chem Commun* 6:618–620
28. Metzger RM, Baldwin JW, Shumate WJ, Peterson IR, Mani P, Mankey GJ, Morris T, Szulcowski G, Bosi S, Prato M, Comito V, Rubin Y (2003) Electrical rectification in a langmuir–blodgett monolayer of dimethylanilinoazafullerene sandwiched between gold electrodes. *J Phys Chem B* 107:1021–1027
29. Honiuc A, Jaiswal A, Gong A, Ashworth K, Spangler CW, Peterson IR, Dalton LR, Metzger RM (2005) Current rectification in a langmuir–Schaefer monolayer of fullerene-bis-[4-diphenylamino-4'-(N-ethyl-N-2"-ethyl)amino-1,4-diphenyl-1,3-butadiene] malonate between Au electrodes. *J Phys Chem B* 109:857–871
30. Metzger RM (2003) Unimolecular electrical rectifiers. *Chem Rev* 103:3803–3834
31. Shankara Gayathri S, Patnaik A (2006) Electrical Rectification from a Fullerene[60]-dyad Based Metal–organic–metal Junction. *Chem Commun*. 1977–1979.
32. Garcia M, Guadarrama P, Ramos E, Fomine S (2011) Rectifying behavior of [60]fullerene charge transfer complexes: a theoretical study. *Synth Met* 161:2390–2396
33. Fomine S (2013) Rectifying behavior of charge transfer complexes of tetrakis(dimethylamino)ethene with acceptor molecules: a theoretical study. *J Mol Model* 19:65–71
34. Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98:5648–5652
35. Perdew LP, Wang Y (1992) Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* 45:13244–13249
36. TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
37. Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H (2010) A consistent and accurate Ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J Chem Phys* 132:154104
38. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 77:3865–3868
39. Eichkorn K, Treutler O, Öhm H, Häser M, Ahlrichs R (1995) Auxiliary basis sets to approximate coulomb potentials. *Chem Phys Lett* 242:652–660
40. Jiménez Castillo U, Guadarrama P, Fomine S (2013) Large face to face tetraphenylporphyrin/fullerene nanoaggregates. A DFT study. *Org Electron* 14:2617–2627
41. Boyd PDW, Hodgson MC, Chaker L, Rickard CEF, Oliver AG, Brothers PJ, Bolskar R, Tham FS, Reed CA (1999) Selective supramolecular porphyrin/fullerene interactions. *J Am Chem Soc* 121:10487–10495
42. Frisch MJ et al. (2013) Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian Inc, Wallingford
43. Peterson KA, Puzzarini C (2005) Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements *Theor Chem Acc* 114: 283–296
44. Seminario JM, Zacarias AG, Tour JM (1999) Molecular Current–voltage Characteristics. *J Phys Chem A* 103:7883–7887
45. Ortiz DO, Seminario JM (2007) Direct approach for the electron transport through molecules. *J Chem Phys* 127:111106