

**ESTUDIO TEÓRICO EN INTERACCIONES  
DÉBILES ENTRE AUPC Y SUPERFICIES DE  
CLUSTER DE ORO**

**Tesis**

**Entregada A La**

**Universidad De Chile**

**En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos**

**Para Optar Al Grado De**

**Magíster en Ciencias Químicas**

**Facultad De Ciencias**

**Por**

**Pablo Andrés Castro Latorre**

**Diciembre, 2018**

**Director de Tesis Dr: Fernando Mendizábal Emaldía**

## Agradecimientos

Gracias a mi familia por todo su apoyo al darme la posibilidad de tomar el camino largo en la senda del conocimiento.

Al profe Fernando, por darme la libertad de explorar nuevos caminos en la realización de este trabajo.

A todos los que de alguna forma me apoyaron en este proceso, gracias.

*“El futuro es hoy.*

*Hoy fue ayer.*

*Ayer es el mañana.”*

Esta tesis fue financiada por los proyectos Fondecyt Regular N° 1140503 y N° 1180158

# Índice de Contenidos

Agradecimientos .....	ii
Índice de Contenidos.....	iii
Lista de Tablas .....	iv
Lista de Figuras.....	v
Lista de Abreviaturas .....	vi
Resumen.....	vii
Summary .....	viii
Capítulo 1 : Introducción .....	1
1.1 Fuerzas intermoleculares .....	1
1.2 Química Supramolecular e interacciones en superficies.....	6
1.3 Ftalocianinas y modificación de superficies.....	8
1.4 Hipótesis y objetivos de trabajo .....	11
Capítulo 2 : Métodos y detalles computacionales.....	12
2.1 Aproximación de Supermolécula .....	12
2.2 Densidad de Estados.....	13
2.3 Corrección de las interacciones de vdW .....	14
2.4 Análisis de Descomposición de la Energía .....	15
2.5 Índice de Interacciones No Covalentes .....	16
2.6 Modelo y Detalles Computacionales.....	17
Capítulo 3 : Resultados y Discusión .....	20
3.1 Interacción molécula-superficie .....	20
3.2 Índice de Interacciones no Covalentes .....	30
3.3 Diagramas de Densidad de Estados.....	33
3.4 Transferencia de Carga.....	40
Capítulo 4 : Conclusiones .....	45
Capítulo 5 : Bibliografía.....	47

## Lista de Tablas

Tabla 1: Parámetros geométricos de los sistemas de cluster Au <sub>26</sub> y Au <sub>58</sub> (distancias en angstroms y ángulos en grados) .....	21
Tabla 2: Energías de interacción de los sistemas Au <sub>26</sub> -H <sub>2</sub> Pc y Au <sub>26</sub> -AuPc .....	23
Tabla 3: Análisis EDA del sistema Au <sub>26</sub> -H <sub>2</sub> Pc .....	23
Tabla 4: Análisis EDA del sistema Au <sub>26</sub> -AuPc .....	24
Tabla 5: Energías de interacción de los sistemas Au <sub>58</sub> -H <sub>2</sub> Pc y Au <sub>58</sub> -AuPc .....	25
Tabla 6: Análisis EDA del sistema Au <sub>58</sub> -H <sub>2</sub> Pc .....	26
Tabla 7: Análisis EDA del sistema Au <sub>58</sub> -AuPc .....	26
Tabla 8: Energías de interacción con diferentes conjuntos de funciones base para el sistema Au <sub>58</sub> -AuPc .....	27
Tabla 9: Datos geométricos del sistema Au <sub>58</sub> plano .....	29
Tabla 10: Análisis EDA del sistema Au <sub>58</sub> -H <sub>2</sub> Pc (plano).....	29
Tabla 11: Análisis EDA del sistema Au <sub>58</sub> -AuPc (plano).....	30
Tabla 12: Análisis EDA para los sistemas de transferencia de carga. ....	41
Tabla 13: Análisis de población para los sistemas involucrados en la transferencia de carga. ....	42

## Lista de Figuras

Figura 1: Tipos de interacciones en función de la distancia R.....	2
Figura 2: Descripción de las diversas interacciones químicas.....	6
Figura 3: Tipos de monocapas autoensambladas. a) Molécula depositada sobre una superficie interactuando mediante interacciones débiles. b)-d) Diversas maneras en las cuales una molécula puede unirse de forma covalente a una superficie.....	7
Figura 4: Molécula de Ftalocianina. a) Ftalocianina no sustituida o libre (H <sub>2</sub> Pc) b) Ftalocianina metálica (MPc) .....	8
Figura 5: Esquema de niveles de energía de una superficie metálica y un compuesto orgánico cuando a) Están alejados el uno del otro. b) Cuando interactúan asumiendo un alineamiento de sus niveles de vacío. c) Interacción después de la formación del dipolo de superficie. EA=Afinidad Electrónica; IP=Potencial de Ionización; $\Phi_m$ =Función de trabajo de la superficie metálica; $E_f$ =Nivel de Fermi del metal; $\Phi_B^e$ =Barrera de inyección de electrones; $\Phi_B^h$ =Barrera de inyección de agujeros; $\Delta$ =Dipolo de interfase. ....	10
Figura 6: Sistemas modelo de cluster Au <sub>26</sub> . a) Au <sub>26</sub> -AuPc b) Au <sub>26</sub> -H <sub>2</sub> Pc.....	18
Figura 7: Sistemas modelo de cluster Au <sub>58</sub> . A) Au <sub>58</sub> -AuPc b) Au <sub>58</sub> -H <sub>2</sub> Pc.....	18
Figura 8: Vista a) superior y b) lateral del modelo de monocapa Au <sub>58</sub> .....	19
Figura 9: Características geométricas del sistema cluster Au <sub>26</sub> incorporando la corrección de dispersión D3. a) Au <sub>26</sub> -AuPc b) Au <sub>26</sub> -H <sub>2</sub> Pc .....	22
Figura 10: Modelo Au <sub>58</sub> plano. a) Au <sub>58</sub> -AuPc plano b) Au <sub>58</sub> -H <sub>2</sub> Pc plano .....	28
Figura 11: Vista a) lateral y b) superior de la representación NCI para el sistema Au <sub>58</sub> -AuPc.....	31
Figura 12: Vista a) lateral y b) superior del índice NCI para el sistema Au <sub>58</sub> -H <sub>2</sub> Pc.....	32
Figura 13: Diagrama DOS de la molécula AuPc .....	34
Figura 14: Diagrama DOS de la molécula H <sub>2</sub> Pc.....	34
Figura 15: Orbital HOMO molécula AuPc. ....	35
Figura 16: Orbitales a) HOMO y b) LUMO de la molécula H <sub>2</sub> Pc.....	36
Figura 17: Diagrama DOS del sistema Au <sub>58</sub> -AuPc.....	37
Figura 18: Comparación diagrama DOS sistema Au <sub>58</sub> -AuPc con y sin corrección de dispersión D3. ....	38
Figura 19: Diagrama DOS del sistema Au <sub>58</sub> -H <sub>2</sub> Pc .....	39
Figura 20: Diagrama DOS del subsistema Au <sub>58</sub> . ....	40
Figura 21: Perfil energético de las transferencias de carga.....	41
Figura 22: a) HOMO y b) LUMO del sistema Au <sub>58</sub> -AuPc .....	43

## Lista de Abreviaturas

AuPc: Ftalocianina de oro

H<sub>2</sub>Pc: Ftalocianina libre

DOS: Densidad de Estados

MPc: Ftalocianina Metálica

DFT: Teoría de Funcionales de la Densidad

HOMO: Orbital Molecular más Alto Ocupado

LUMO: Orbital Molecular más Bajo Desocupado

BSSE: Error de Superposición de Base

DFT-D3: Corrección de Dispersión a la energía

EDA: Análisis de Descomposición de la Energía

NCI: Índice de Interacciones no Covalentes

Au<sub>26</sub>: Modelo de Cluster de 26 átomos de oro

Au<sub>58</sub>: Modelo de Cluster de 58 átomos de oro

## Resumen

Se realizó un estudio de las propiedades electrónicas y geométricas de moléculas de ftalocianina libre  $H_2Pc$  y ftalocianina de oro  $AuPc$  depositadas sobre una superficie metálica de oro representada mediante un cluster de 26 y 58 átomos respectivamente, usando la metodología de teoría de funcionales de la densidad.

Mediante la inclusión de una corrección semi-empírica para dar cuenta de las fuerzas de dispersión, la metodología D3, se mostró que la interacción entre las moléculas y la superficie está regida por fuerzas atractivas de tipo van der Waals, que determinan la estabilización de los sistemas estudiados, así como sus propiedades geométricas que se evidencia en la disminución de la distancia molécula-superficie. Esto se fundamenta tanto en el análisis de las energías de interacción como en la visualización de las fuerzas de dispersión mediante la metodología NCI.

Cálculos de Densidad de Estados muestran que los sistemas molécula-superficie exhiben una estructura electrónica de interfase metal-orgánica, lo que provee evidencia de que el modelo de cluster es viable en la aproximación supermolécula para el estudio de fenómenos de superficie.

También se analizó la capacidad electrocatalítica del sistema  $AuPc$  y se observó que reproduce la tendencia de los sistemas experimentales con configuraciones electrónicas similares.

## Summary

A study of the electronic and geometric properties of metal-free phthalocyanine H<sub>2</sub>Pc and gold phthalocyanine AuPc deposited over a gold metallic surface represented by a cluster of 26 and 58 atoms respectively, using the density functional theory methodology.

Through the inclusion of a semi-empirical correction to take into account the dispersion forces, the D3 methodology, it has been shown that the interaction between molecules and surface is ruled by van der Waals attractive forces, which determine the stabilization of the studied systems and their geometric properties, demonstrated by the dropping of the molecule-surface distance. This is explained by the analysis of the interaction energies and by the visualization of dispersion forces by means of the NCI methodology.

Calculations of Density of States show that molecule-surface systems display a metal-organic interface electronic structure, which provides evidence for the cluster model as a feasible one in the supermolecule approximation for the study of surface related phenomena.

Also, the electrocatalytic behavior of the AuPc system was analyzed and it was observed that it reproduces the experimental tendencies of systems with similar electronic configurations.



# Capítulo 1 : Introducción

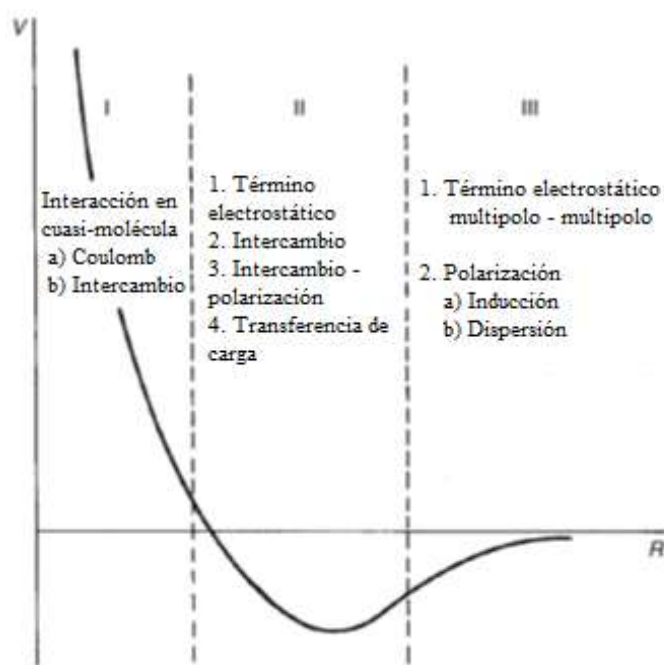
Nanotecnología es una tecnología emergente que permite diseñar y construir dispositivos y materiales a escala molecular, planteándose el término ingeniería molecular. Se considera una de las tecnologías clave del siglo XXI debido a su amplia aplicabilidad a diversas áreas de la economía, tales como comunicaciones, tecnologías medioambientales, combustibles y eficiencia energética, aplicaciones farmacéuticas y biotecnológicas entre muchas otras[1]. Se postula que la ingeniería molecular podría revolucionar al mundo de la misma forma en que lo hizo el motor de combustión interna. Es un término que, debido a su amplitud, no tiene una definición precisa y al mismo tiempo requiere de una visión integradora de diversas áreas de la ciencia, tales como la química, la biología, la física y la ingeniería[2].

A pesar de los diferentes enfoques que se pueden usar para abordar el problema de la nanotecnología y sus aplicaciones, desde el punto de vista de la química, las propiedades fundamentales de la nanotecnología radican en las fuerzas o interacciones intermoleculares.

## *1.1 Fuerzas intermoleculares*

Las fuerzas intermoleculares[3, 4] son aquellas que están involucradas en la formación y estabilización de diversos sistemas químicos, desde los puentes de hidrógeno hasta la estabilización de la molécula de DNA. Sus efectos se observan en una gran variedad de propiedades, desde el punto de ebullición de las sustancias, hasta la estabilización de

grandes complejos supramoleculares. Estas fuerzas tienen diversos orígenes, y pueden clasificarse en dos categorías principales: Las interacciones de corto alcance, donde la energía decrece en magnitud de forma exponencial con la distancia y las interacciones de largo alcance, en las que la energía de interacción decrece en función de un término  $R^{-n}$ . También pueden describirse gráficamente como se muestra en la Figura 1, en donde se asignan los diversos tipos de interacción intermolecular como una función de la distancia  $R$ .



*Figura 1: Tipos de interacciones en función de la distancia  $R$ .*

La región I de corto alcance describe fuerzas que son repulsivas, donde el intercambio electrónico domina la interacción debido a que en esta región existe un solapamiento significativo de las nubes electrónicas. La región II corresponde a distancias intermedias en donde ocurre el mínimo del potencial, y es resultado del balance de fuerzas atractivas y repulsivas. Finalmente, la región III corresponde a largas distancias en donde el

intercambio electrónico es despreciable, y las fuerzas son de naturaleza atractiva. Dado que estudiaremos las fuerzas intermoleculares entre sistemas en los que el solapamiento de las nubes electrónicas es muy bajo, nos concentraremos en las interacciones que predominan en las regiones II y III.

Las interacciones de corto alcance (región II) son aquellas en las que la energía varía de forma exponencial con la distancia ( $U \sim e^{-\alpha R}$ ). Estas interacciones surgen en distancias en las que el solapamiento de las nubes electrónicas es considerable y los tipos de interacción descritos para largo alcance deben incluir también un término de intercambio electrónico. Un término que generalmente se asocia a interacciones de corto alcance, pero que se toma como parte de la energía de inducción es el término de transferencia de carga. Este último término ha sido objeto de debate desde que fue propuesto en 1952[5] para dar cuenta de intensas transiciones espectroscópicas en complejos formados por un aceptor de electrones con alta afinidad electrónica y un dador con bajo potencial de ionización. Desde un punto de vista de interacciones intermoleculares, el término se origina en la distorsión de la distribución de carga en una molécula como respuesta al campo eléctrico del entorno. Este término depende del solapamiento de las densidades electrónicas de las molécula y depende de ambos fragmentos.

Las interacciones de largo alcance (región III) se pueden clasificar en tres tipos: electrostáticas, inducción y dispersión. Son interacciones que se presentan también a cortas distancias, pero al aumentar la distancia intermolecular disminuye el solapamiento de las nubes electrónicas y éstas interacciones rigen el comportamiento de los sistemas. A continuación, se describen:

- a) Las interacciones electrostáticas surgen naturalmente de la interacción clásica entre distribuciones de cargas estáticas de dos moléculas y pueden ser atractivas o repulsivas (dipolo-dipolo). La expresión para esta interacción se puede expresar como:

$$\int \frac{\rho^A(\mathbf{r})\rho^B(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (1)$$

- b) Los efectos de inducción surgen de la distorsión de una molécula en respuesta al campo eléctrico de su entorno y son siempre atractivos (dipolo-dipolo inducido). Debido a que los campos eléctricos del entorno de la molécula pueden sumarse o restarse, la inducción es no-aditiva. A largas distancias, la interacción puede considerarse un efecto clásico y su expresión está dada por:

$$\int V(\mathbf{r})\alpha(\mathbf{r},\mathbf{r}';0)V(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (2)$$

Dónde  $\alpha(\mathbf{r},\mathbf{r}';0)$  es la densidad de susceptibilidad de carga,  $V(\mathbf{r})$  y  $V(\mathbf{r}')$  representa el potencial en los puntos  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$  respectivamente por lo que la ecuación (2) expresa la energía de inducción en términos de la susceptibilidad de densidad de carga estática.

- c) Las interacciones de dispersión tienen un origen puramente cuántico, ya que se origina en la constante fluctuación en las distribuciones de carga de las moléculas (dipolo inducido-dipolo inducido). Al acercarse 2 moléculas, el movimiento de los electrones en ambas moléculas se correlaciona, lo que origina que las

configuraciones de baja energía se vuelven favorecidas. La fórmula general para describir la energía de interacción a partir de coeficientes de dispersión viene dada por:

$$\sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n} \quad (3)$$

Con los coeficientes  $C_n$  llamados coeficientes de dispersión.

En la Figura 2 se muestran los diversos tipos de interacciones químicas diferenciadas por la fortaleza de enlace. Diversas propiedades químicas se derivan de las interacciones débiles entre moléculas como los puentes de hidrógeno, apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , o interacciones metalofílicas tales como las interacciones aurofílicas[6, 7]. Estas últimas corresponden a un concepto que surge para describir fenómenos estructurales en la química del Au que no podían ser interpretados por los conceptos convencionales de enlace químico. Esto se debe a que en sistemas con centros de Au(I) existe una interacción de tipo estabilizante, que disminuye las distancias metal-metal y con una energía de interacción menor que un enlace covalente pero mayor a las típicas fuerzas de van der Waals.

<b>FUERZAS RELATIVAS DE ATRACCION</b>	
<u>Tipo de Enlace</u>	<u>Energia</u>
Iónico	Cientos de kcal/mol
Covalente	40-160 kcal/mol
Dipolo-Dipolo	1-10 kcal/mol
Puente de H	1-10 kcal/mol
van der Waals	0-1 kcal/mol

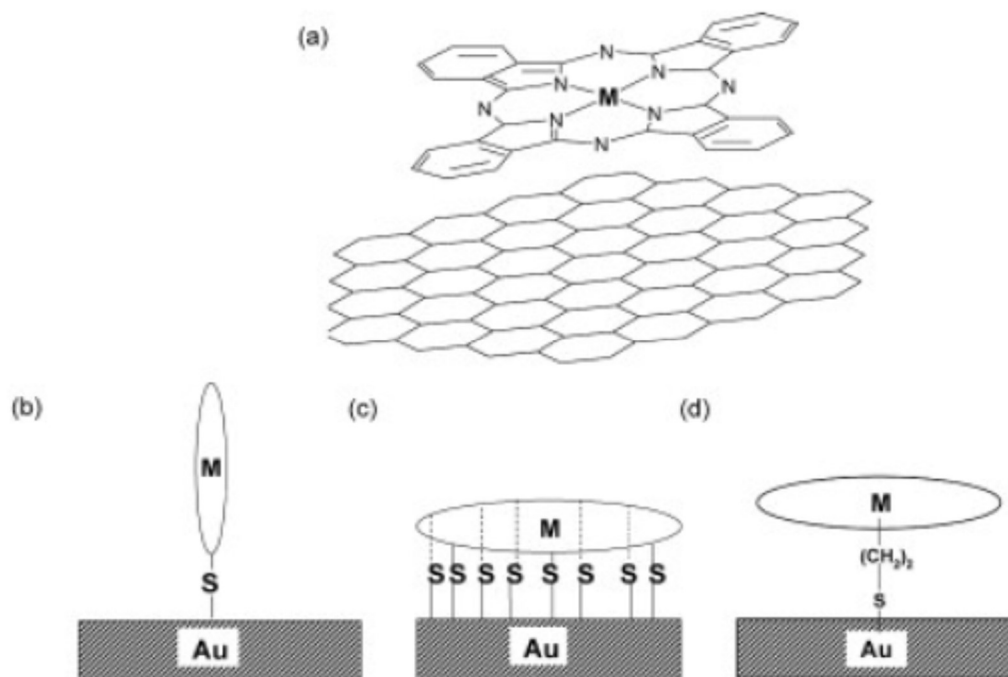
Incremento de la fuerza ↑

Figura 2: Descripción de las diversas interacciones químicas

## 1.2 Química Supramolecular e interacciones en superficies

La química supramolecular se define como la química que va más allá de la molécula. Esta área se encuentra focalizada en las interacciones entre moléculas. Las interacciones predominantes son de largo alcance de tipo van der Waals o más genéricamente interacciones no covalentes[8, 9]. La química supramolecular comprende una vasta diversidad de sistemas y ofrece grandes posibilidades en la comprensión y modificación de propiedades que son fundamentales para nuevas y diversas aplicaciones tecnológicas. Uno de los diversos tipos de sistemas que pueden abordarse desde la química supramolecular son los sistemas auto-ensamblados. Estos sistemas son tremendamente variados dependiendo de las características de su ensamblado, ya sean membranas, micelas o cristales supermoleculares. Un tipo especial son las monocapas autoensambladas[10, 11]. Estas se caracterizan por presentar una fuerte interacción entre una monocapa y una superficie. Dependiendo del tipo de monocapa esta puede estar unida

a la superficie de forma covalente, o puede interactuar a través de interacciones débiles no covalentes, como se muestra en la Figura 3.



*Figura 3: Tipos de monocapas autoensambladas. a) Molécula depositada sobre una superficie interactuando mediante interacciones débiles. b)-d) Diversas maneras en las cuales una molécula puede unirse de forma covalente a una superficie.*

La adsorción de moléculas en superficies representa un área de gran interés debido principalmente a sus aplicaciones en nanotecnología tales como diodos emisores de luz, celdas fotovoltaicas, dispositivos moleculares, entre otros[12-19]. En el último tiempo, la atención ha sido puesta en los sistemas orgánicos electrónicamente funcionales debido a las potenciales aplicaciones en futuros dispositivos denominados optoelectrónicos. Para mejorar la eficiencia de este tipo de dispositivos es esencial la comprensión de la estructura electrónica interfacial de los llamados materiales moleculares. Una gran

variedad de moléculas orgánicas han sido utilizadas para dichos avances, destacándose las ftalocianinas (Pc)[18, 20-24].

### 1.3 Ftalocianinas y modificación de superficies

Las ftalocianinas no sustituidas o ftalocianinas libres ( $H_2Pc$ ) (Figura 4a) son macrociclos del tipo N4, formados por 4 anillos pirrólicos y 4 anillos bencénicos dispuestos simétricamente en cuyo centro hay 2 átomos de H, que tradicionalmente han sido utilizadas como tinturas y pigmentos[25]. Poseen una gran estabilidad térmica y química y sus propiedades electrónicas pueden ser modificadas mediante la coordinación de un átomo metálico al macrociclo (Figura 4b), dando origen a las ftalocianinas metálicas (MPc).

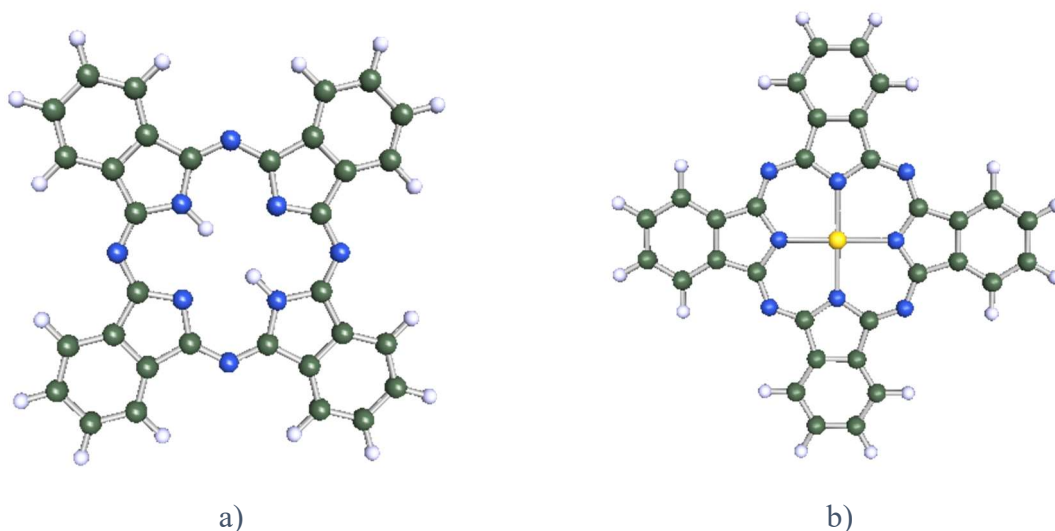


Figura 4: Molécula de Ftalocianina. a) Ftalocianina no sustituida o libre ( $H_2Pc$ ) b) Ftalocianina metálica (MPc)



Debido a que distintos átomos metálicos pueden ser coordinados por una  $Pc^{-2}$ , la interacción entre una MPc y una superficie puede ser modificada, lo que ha convertido a las MPc en un sistema estándar al momento de estudiar las características de adsorción de un sistema orgánico en una superficie[26, 27]. A pesar de la gran cantidad de estudios, tanto teóricos como experimentales en este tipo de sistemas, aún no se ha logrado una descripción completa de las interacciones molécula-superficie y metal-ligante, que corresponden a los parámetros más importantes para determinar las características del sistema[15-17, 20, 28-34]. Esto ha permitido complementar los resultados experimentales con modelos químico cuánticos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad[35-42] (del inglés *Density Functional Theory*, *DFT*) para este tipo de sistemas.

Para el estudio de las MPc los metales más utilizados son la primera serie de transición (Fe, Co, Cu)[15, 18, 20, 21, 26, 28, 43-49]. Además, estos son los mejor caracterizados experimentalmente, existiendo otros casos menos comunes como la Ftalocianina de Oro (AuPc)[50-53]. Una Pc modificada con un átomo de Au permitiría estabilizar un estado de oxidación poco común para este elemento como es el Au(II) y permitiría evaluar desde un punto de vista teórico las tendencias experimentales que se observan al cambiar la configuración electrónica del metal central. Un modelo teórico permitiría evaluar el tipo de interacción entre un átomo de Au(II) con una superficie de Au, siendo un sistema difícil de encontrar en términos experimentales.

Cuando las moléculas de MPc se depositan sobre una superficie, las fuerzas que determinan las propiedades electrónicas de estos sistemas son las fuerzas de largo alcance[37, 54, 55]. Las interfases metal-orgánica [56-59] tienen propiedades que surgen

de la interacción de un dipolo de superficie con la estructura electrónica de una molécula orgánica. Esta interfase es responsable de las barreras de inyección de carga y, por ende, de las propiedades electrocatalíticas de los sistemas orgánicos depositados sobre superficies. Un fenómeno electrónico interesante que ocurre en dichos sistemas es el alineamiento de los niveles de energía[13, 45, 60, 61], o también conocido como cambio en la función de trabajo, sí la descripción tiene procedencia desde la física. Este fenómeno se debe al efecto del potencial de la superficie sobre el sustrato y provoca que el nivel de Fermi de la molécula o sustrato que se deposita sobre una superficie se alinee con el nivel de Fermi de esta última, como se muestra en la Figura 5. Este fenómeno depende de la estructura electrónica de la interfase, también llamada capa dipolar de interfase[62-66].

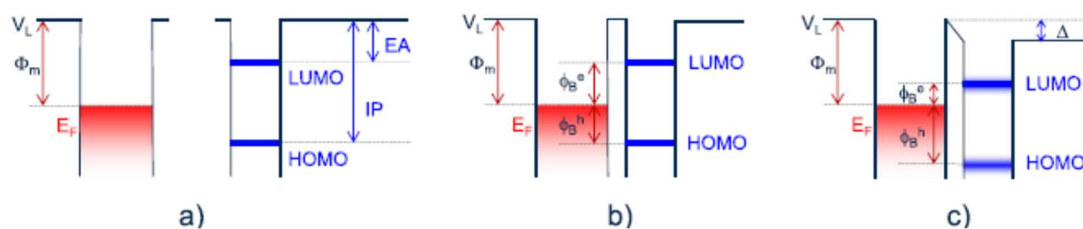


Figura 5: Esquema de niveles de energía de una superficie metálica y un compuesto orgánico cuando a) Están alejados el uno del otro. b) Cuando interactúan asumiendo un alineamiento de sus niveles de vacío. c) Interacción después de la formación del dipolo de superficie. EA=Afinidad Electrónica; IP=Potencial de Ionización;  $\Phi_m$ =Función de trabajo de la superficie metálica;  $E_f$ =Nivel de Fermi del metal;  $\Phi_B^e$ =Barrera de inyección de electrones;  $\Phi_B^h$ =Barrera de inyección de agujeros;  $\Delta$ =Dipolo de interfase.

#### *1.4 Hipótesis y objetivos de trabajo*

A partir de los antecedentes expuestos, se propone la siguiente hipótesis de trabajo:

Las interacciones débiles de tipo van der Waals determinan las propiedades electrónicas y geométricas de moléculas de AuPc y H<sub>2</sub>Pc sobre superficies metálicas de Au.

Objetivos generales:

1. Construcción de un modelo del tipo AuPc-(Au)<sub>n</sub> (n=26, 58) que represente la interacción entre un centro de Au(II) y una superficie Au(0).
2. Estudiar la naturaleza de las fuerzas intermoleculares débiles y las propiedades electrónicas de los modelos propuestos en el esquema de la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

Objetivos específicos:

1. Analizar la influencia que tiene el sistema  $\pi$  de la ftalocianina (Pc) sobre las interacciones de van der Waals y aurofílicas que se presentan en los sistemas propuestos.
2. Determinar la naturaleza y fortaleza de las interacciones Au(II)-Au(0) d<sup>9</sup>-d<sup>10</sup>.
3. Evaluar la cooperatividad entre la interacción aurofílica y las interacciones Au- $\pi$ (Pc).
4. Evaluar la viabilidad del modelo de cluster para el estudio de fenómenos de superficie.

## Capítulo 2 : Métodos y detalles computacionales

### 2.1 Aproximación de Supermolécula

La aproximación de supermolécula[67-69] consiste en estimar la energía de interacción de dos subsistemas a partir de un cálculo en el que los sistemas interactuantes se consideran parte de una sola molécula, y luego para obtener la energía de interacción se restan las energías de los fragmentos respectivos, como se muestra en la ecuación (4).

$$\Delta E^{int} = E(AB) - [E(A) + E(B)] \quad (4)$$

Dónde E(A), E(B) y E(AB) corresponden a las energías electrónicas de los fragmentos A, B y del complejo (AB) respectivamente.

Debido al uso de funciones base incompletas para calcular las energías de los sub-sistemas por separado, surge el error de superposición de base (del inglés *basis set superposition error*, BSSE). Este error sobreestima la energía de interacción en un dímero, comparado con los monómeros respectivos, lo que origina una estabilización artificial en la interacción en el sistema final. Este error se resuelve al usar métodos altamente precisos en conjunto con funciones base que se aproximen al límite de conjunto base completo, lo que lo hace altamente dependiente del sistema en estudio. Una forma simple para corregir este problema es mediante la *corrección de contrapeso* (“CP”)[70], que consiste en calcular los fragmentos o subsistemas usando el conjunto de funciones base del sistema completo, como se indica en la ecuación (5).

$$\Delta E^{CP} = E_{AB}(AB) - E_{AB}(A) - E_{AB}(B) \quad (5)$$

Dónde  $E_{AB}(A)$  y  $E_{AB}(B)$  corresponden a la energía total de los fragmentos A y B respectivamente, pero que fueron calculados con el conjunto de funciones base del sistema AB.

## 2.2 Densidad de Estados

En un sólido o una superficie, que se pueden considerar como moléculas muy grandes, hay muchos niveles energéticos. La Densidad de Estados (del inglés *Density of States*, DOS)[71] corresponde a la distribución de niveles de energía en un sistema que es lo suficientemente grande en el que sus niveles individuales están muy cercanos unos de otros. Esto se expresa como la cantidad de estados en una energía determinada ( $DOS(E)dE$  = número de niveles entre E y E+dE). Debido a que es una herramienta que traslada el concepto de bandas en un sólido al concepto de niveles de energía, que es más usual en el ámbito de la química, la referencia en el estado energético será el “Nivel de Fermi” el cual indica el estado que separa los niveles electrónicos ocupados de los desocupados en un determinado sistema como se muestra en la ecuación (6):

$$E_{Fermi} = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2 \quad (6)$$

Para obtener esta distribución de estados a partir de un modelo finito, cada nivel discreto  $e_i$ , con probabilidad de ocurrencia  $p_i$  es ensanchado mediante una función gaussiana  $g_i(e)$  tal como se describe en la ecuación (7), con un ancho de banda ( $\sigma$ ) de valor constante de 0,27 eV.

$$g_i(e) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} p_i \exp\left[-(e - e_i/\sigma)^2\right] \quad (7)$$

A partir de esto, el diagrama DOS aparece como la sumatoria de todas las funciones gaussianas que representan los niveles de energía calculados de un sistema (ecuación (8)).

$$DOS(e) = \sum_i g_i(e) \quad (8)$$

El diagrama DOS cuenta niveles, por lo que sí se integra el diagrama hasta el nivel de Fermi se obtendrán el número de orbitales moleculares ocupados. Esta técnica permite la descomposición del diagrama DOS total en contribuciones orbitales parciales, ya sean orbitales  $s$ ,  $p$  o  $d$  a la suma DOS total. Otro aspecto importante de la DOS es que es una imagen en espacio real de la estructura de bandas con las que se hacen descripciones de un sólido usando vectores de onda, lo que permite relacionar la información obtenida del método con aplicaciones en la física del estado sólido.

### *2.3 Corrección de las interacciones de vdW*

La metodología DFT convencional no describe adecuadamente las interacciones de dispersión que se originan debido a fluctuaciones de origen cuántico. Diversos métodos han sido propuestos para incluir dichas interacciones, por lo que tienen distintas ventajas y limitaciones. Los métodos basados en la función de onda[72] son precisos, pero computacionalmente muy costosos. Para el estudio de sistemas más extensos, se requiere un método que sea de baja complejidad numérica y que entregue una descripción adecuada de interacciones que dispersivas que tienen una dependencia con la distancia  $R^{-6}$ [73, 74]. La corrección semiclásica de dispersión D3, desarrollada por Grimme y colaboradores[75] corresponde a una corrección en la energía de interacción de dos sistemas interactuantes que da cuenta de las interacciones de largo alcance que corresponden a las fuerzas de dispersión. Esta corrección se aplica en el esquema de la teoría de los funcionales de la

densidad, siendo posible aplicarla a una variedad de funcionales para realizar cálculos de estructura electrónica. La energía total de un sistema interactuante está dada por:

$$E_{DFT-D} = E_{KS} + E_{disp} \quad (9)$$

Donde  $E_{disp}$  es la corrección de la interacción de dispersión dada por la suma de las energías de dos- y tres-cuerpos,

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (10)$$

Los cuales tienen la forma

$$E^{(2)} = - \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (11)$$

Y

$$E^{(3)} = - \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC} \quad (12)$$

De los diferentes términos que se encuentran en las ecuaciones (9) a (12), el  $C_n^{AB}$  corresponde al coeficiente de dispersión de n-ésimo orden del par de átomos A-B ( $n = 6, 8, 10, 12, \dots$ ), el cual depende de su entorno directo, mientras que  $r_{AB}$  es su distancia internuclear.  $s_n$  corresponde a un factor de escalamiento global ajustado sólo para  $n > 6$  para asegurar un comportamiento asintótico correcto cuando los coeficientes  $C_n^{AB}$  son exactos. Finalmente, para evitar singularidades cuando  $r_{AB}$  es pequeño, se utilizan funciones amortiguantes  $f_{d,n}$ .

## 2.4 Análisis de Descomposición de la Energía

Debido a la importancia de las interacciones intermoleculares en las propiedades físicas y químicas de diversos sistemas, es relevante conocer qué términos contribuyen a dichas interacciones. En otras palabras, es importante conocer las diferentes contribuciones a la

interacción entre dos sistemas. El análisis de descomposición de energía (del inglés *Energy Decomposition Analysis, EDA*)[76, 77] es un método que permite separar la interacción total de un sistema en diversos términos tales como la interacción electrostática, la polarización, un término de repulsión-intercambio, transferencia de carga y dispersión, respectivamente. Esto se expresa de la siguiente forma:

$$\Delta E_{int} = \Delta E^{elec} + \Delta E^{rep-e} + \Delta E^{pol} + \Delta E^{disp} \quad (13)$$

Dónde la energía de interacción  $\Delta E_{int}$  presenta una componente electrostática ( $\Delta E^{elec}$ ), una componente de repulsión e intercambio ( $\Delta E^{rep-ex}$ ), una componente asociada a la polarización ( $\Delta E^{pol}$ ) que puede ser relacionada al término de inducción que surge de la polarizabilidad y el término de dispersión ( $\Delta E^{disp}$ ) incorporado mediante la corrección D3.

## 2.5 Índice de Interacciones No Covalentes

El índice de interacciones no covalentes (del inglés *non covalent interaction index, NCI*)[78, 79] fue desarrollado como un modelo para visualizar las zonas en las que predominan interacciones débiles de variados orígenes, ya sean interacciones de naturaleza dispersiva, puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo o efectos estéricos repulsivos. Su origen está en la densidad electrónica  $\rho$ , y para describir las interacciones antes mencionadas se recurre al gradiente de densidad reducida, que proviene de la densidad y su primera derivada, la cual se expresa como:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho(\mathbf{r})^{4/3}} \quad (14)$$



Esta es una cantidad fundamental en el marco de la teoría de funcionales de la densidad, adimensional, que permite describir la desviación a partir de una distribución homogénea de electrones. Esta cantidad puede ser descrita cualitativamente usando códigos de colores, en dónde un color azul representa una interacción atractiva fuerte (ej. Puentes de Hidrógeno), el color verde representa interacciones atractivas débiles tipo van der Waals y el color rojo representa interacciones repulsivas fuertes, tales como la repulsión estérica.

## *2.6 Modelo y Detalles Computacionales*

Para el estudio de la interacción de las ftalocianinas con centro metálico de Au y ftalocianina libre sobre una superficie metálica de Au(111) se usó la aproximación de supermolécula. La superficie fue modelada con dos cluster de 26 y 58 átomos de Au respectivamente, que constan de 3 capas y con distancias fijas de Au-Au de 2,89 Å, basado en la estructura cristalina del metal. Los cálculos fueron realizados en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT), utilizando las funcionales de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[80] y Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS)[81], y comparando estos resultados con la inclusión de la corrección D3 para tomar en cuenta los efectos de las fuerzas de dispersión (DFT-D3). La interacción de las ftalocianinas con la superficie se modela ubicando el macrociclo respectivo (AuPc y H<sub>2</sub>Pc) sobre la superficie (Figuras 6 y 7) y realizando cálculos de optimización de geometría.

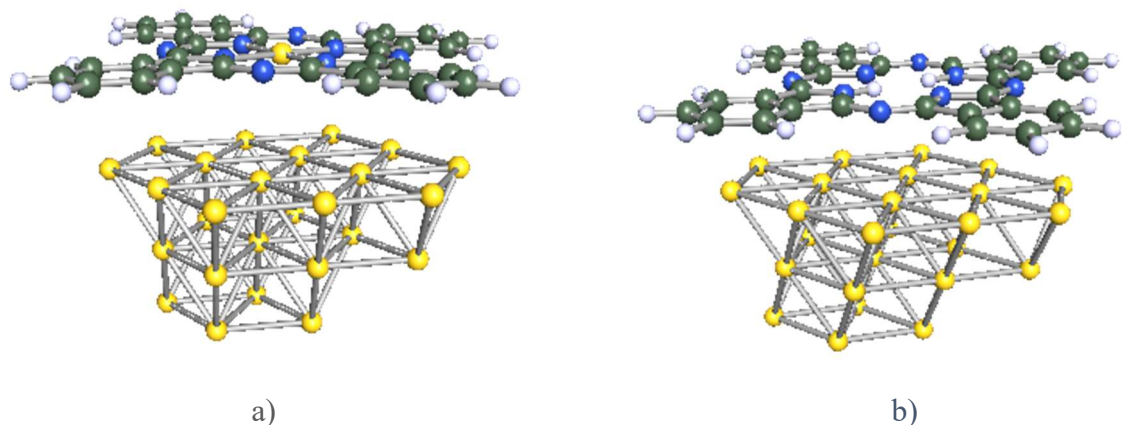


Figura 6: Sistemas modelo de cluster  $Au_{26}$ . a)  $Au_{26}$ -AuPc b)  $Au_{26}$ -H<sub>2</sub>Pc

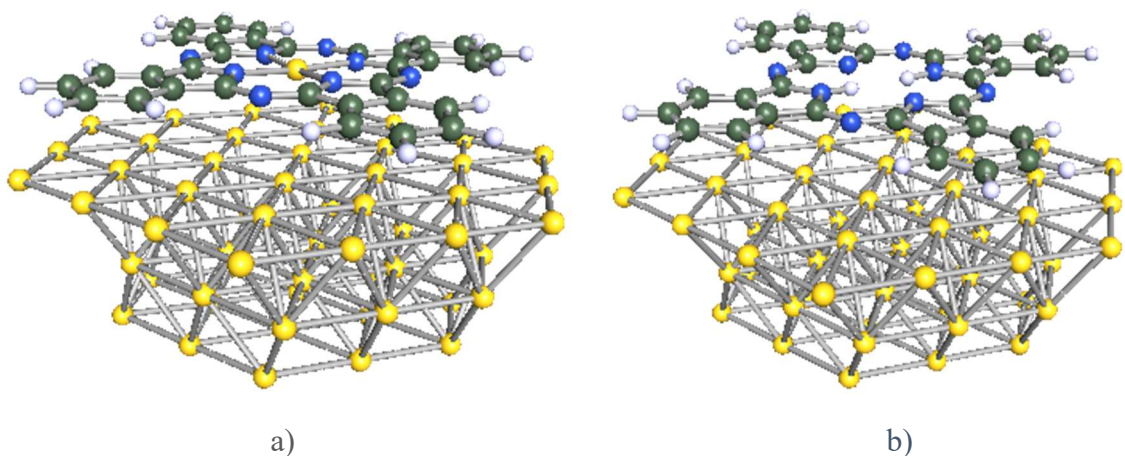
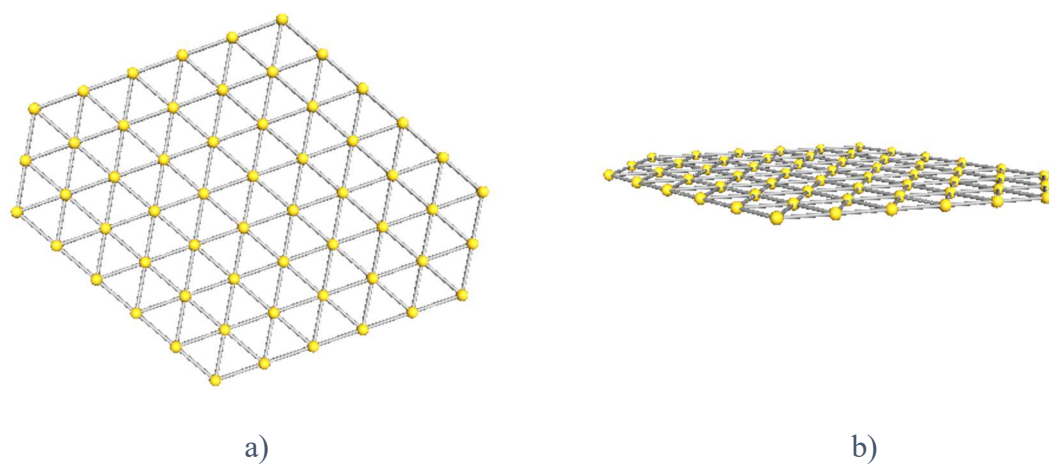


Figura 7: Sistemas modelo de cluster  $Au_{58}$ . A)  $Au_{58}$ -AuPc b)  $Au_{58}$ -H<sub>2</sub>Pc

Luego, tomando las geometrías optimizadas, se realizan cálculos *single point* incorporando la corrección “CP” para eliminar el error de superposición de base. En todos los cálculos se utilizaron funciones base de tipo Ahlrichs def-SV(P)[82], incluyendo el método de resolución de identidad (RI)[83], para el que es necesario usar funciones base auxiliares SV(P)[84]. Para mejorar la eficiencia de los cálculos, se utilizó la técnica de pseudopotenciales (PP) cuasi-relativistas (del inglés *effective core potential ECP*), de 60 electrones para los átomos de Au y 2 electrones para los átomos de C y N[85]. Los sistemas de capa abierta fueron tratados con el método de spin no restringido. Así,

utilizando estos resultados se procede a realizar los cálculos de energías de interacción, diagramas DOS, análisis EDA, diagramas NCI y análisis de transferencia de carga. También como validación del modelo de cluster para la representación de superficies, se realizaron análisis EDA y de energías de interacción usando un modelo de monocapa de 58 átomos de Au, como se muestra en la Figura 8. Todos los cálculos se realizaron utilizando el programa TURBOMOLE 7.0[86].



*Figura 8: Vista a) superior y b) lateral del modelo de monocapa Au<sub>58</sub>*

## Capítulo 3 : Resultados y Discusión

Se presentarán los resultados obtenidos para datos geométricos, energías de interacción y desglose de las interacciones mediante el método EDA de los sistemas Au<sub>26</sub>-H<sub>2</sub>Pc, Au<sub>26</sub>-AuPc, Au<sub>58</sub>-H<sub>2</sub>Pc y Au<sub>58</sub>-AuPc. Luego se presentará el mismo conjunto de resultados, con el sistema Au<sub>58</sub> plano. En la siguiente sección se presentarán los diagramas DOS, que fueron calculados para los sistemas Au<sub>58</sub> utilizando la funcional TPSS-D3 y se comparan estos resultados con los obtenidos para los sistemas de Au<sub>58</sub> plano. Finalmente se presentará un análisis de transferencia de carga, en donde se estudiará el comportamiento de la AuPc frente a reacciones de transferencia de electrones.

### *3.1 Interacción molécula-superficie*

En la Tabla 1 se muestra información sobre algunos parámetros geométricos seleccionados para los distintos sistemas estudiados.

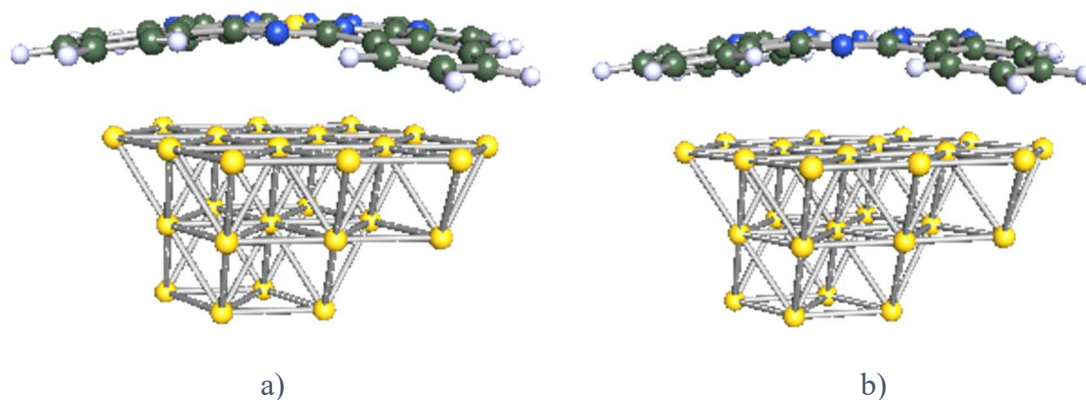
Tabla 1: Parámetros geométricos de los sistemas de cluster  $Au_{26}$  y  $Au_{58}$  (distancias en pm y ángulos en grados)

Sistema	Método	M-Au(1) <sup>a</sup>	M-Au(2) <sup>b</sup>	M-N <sup>c</sup>	Au-M-Au	Au-superficie <sup>d</sup>
$Au_{26}$ -AuPc	PBE	386	390	203	43,7°	360
	PBE-D3	361	367	203	46,7°	334
	TPSS	372	377	203	45,3°	346
	TPSS-D3	348	353	204	48,6°	319
$Au_{26}$ -H <sub>2</sub> Pc	PBE	374	380	103	---	---
	PBE-D3	352	357	103	---	---
	TPSS	362	368	103	---	---
	TPSS-D3	331	339	103	---	---
$Au_{58}$ -AuPc	PBE	381	404	203	43,1°	364
	PBE-D3	354	366	203	47,3°	329
	TPSS	360	398	203	44,6°	348
	TPSS-D3	333	347	204	50,4°	307
$Au_{58}$ -H <sub>2</sub> Pc	PBE	371	397	103	---	---
	PBE-D3	335	344	103	---	---
	TPSS	358	368	103	---	---
	TPSS-D3	321	335	103	---	---

<sup>a</sup> La menor distancia Au-Au. Para la H<sub>2</sub>Pc es la menor distancia H-Au. <sup>b</sup> La segunda menor distancia Au-Au y H-Au según corresponda. <sup>c</sup> Para H<sub>2</sub>Pc es la distancia del enlace H-N <sup>d</sup> Distancia vertical desde el plano de la superficie al átomo de Au.

De los parámetros geométricos se pueden obtener algunas tendencias. Primero, el efecto que tiene en las distancias molécula-sustrato la incorporación de la corrección de dispersión. El efecto atractivo en la interacción entre los dos fragmentos se evidencia en la disminución de las distancias entre el centro metálico (o de los átomos de H en el caso correspondiente) y los átomos más cercanos en la superficie de cluster, y también en la distancia vertical entre el átomo de Au de la AuPc y la superficie. Un segundo aspecto es la distorsión geométrica que se observa para los sistemas de superficie  $Au_{26}$  al incorporar

la corrección de dispersión. Esto se debe a interacciones artificiales entre el macrociclo y el borde del cluster dado que el tamaño de  $Au_{26}$  no es suficiente para abarcar en toda su extensión el área que ocupa el macrociclo (Figura 9). Esto puede deberse a las características estructurales del modelo, ya que una mayor densidad electrónica en los bordes del cluster provee de sustento físico a la interacción artificial que tiene como resultado una distorsión en la geometría de los complejos molécula-superficie. Tal distorsión sólo se origina al incorporar la corrección D3.



*Figura 9: Características geométricas del sistema cluster  $Au_{26}$  incorporando la corrección de dispersión D3. a)  $Au_{26}$ -AuPc b)  $Au_{26}$ - $H_2Pc$*

La posición que adopta la AuPc sobre la superficie tiende a ser una conformación de tipo puente entre dos átomos de Au de la superficie. También se debe tener en cuenta que las propiedades estructurales o geométricas de los sistemas son muy difíciles de medir experimentalmente. Así, los cálculos teóricos han resultado ser una herramienta válida para el estudio de sistemas de elevada complejidad experimental.

Se presentarán los resultados obtenidos para la energía de interacción de los sistemas de Au<sub>26</sub> y se desglosarán los resultados según el esquema EDA. En la Tabla 2 se describen los resultados para los diferentes funcionales utilizados para la interacción de H<sub>2</sub>Pc y AuPc sobre las superficie de Au<sub>26</sub>.

*Tabla 2: Energías de interacción de los sistemas Au<sub>26</sub>-H<sub>2</sub>Pc y Au<sub>26</sub>-AuPc*

Sistema	Método	$\Delta E_{\text{int}}$ (kcal/mol)
Au <sub>26</sub> -H <sub>2</sub> Pc	PBE	0,8 (-13,8)
	PBE-D3	-45,5 (-64,3)
	TPSS	7,1 (-9,1)
	TPSS-D3	-63,0 (-85,1)
Au <sub>26</sub> -AuPc	PBE	4,4 (-17,4)
	PBE-D3	-55,3 (-75,1)
	TPSS	4,0 (-14,1)
	TPSS-D3	-76,2 (-99,2)

Entre paréntesis se muestran las energías de interacción sin la corrección BSSE. En las siguientes tablas se analizan las distintas contribuciones a la energía de interacción. En las Tablas 3 y 4 se muestran los análisis EDA de la interacción de H<sub>2</sub>Pc y AuPc sobre la superficie de Au<sub>26</sub>.

*Tabla 3: Análisis EDA del sistema Au<sub>26</sub>-H<sub>2</sub>Pc*

Au <sub>26</sub> -H <sub>2</sub> Pc	PBE	PBE-D3	TPSS	TPSS-D3
$\Delta E_{\text{int}}$ (kcal/mol)	0,8	-45,5	7,1	-63,0
- Int. Electrostatica	23,5	68,8	22,7	91,2
- Inducción	-22,7	-60,1	-15,6	-75,4
- Dispersión	---	-54,12	---	-78,9

Tabla 4: Análisis EDA del sistema Au<sub>26</sub>-AuPc

Au <sub>26</sub> -AuPc	PBE	PBE-D3	TPSS	TPSS-D3
$\Delta E_{\text{int}}$ (kcal/mol)	4,4	-55,3	4,0	-76,2
- Int. Electrostática	49,3	78,5	35,0	92,7
- Inducción	-44,9	-72,8	-31,0	-79,7
- Dispersión	---	-60,9	---	-89,1

Se observan importantes cambios en la energía de interacción total al incorporar la corrección D3, lo que destaca el hecho de que las interacciones entre el macrociclo (AuPc y H<sub>2</sub>Pc) están dominadas por las fuerzas de dispersión. Además, de la Tabla 2 se observa la estabilización artificial que provoca el error BSSE lo que hace necesario la utilización de la corrección CP para este tipo de cálculos.

A partir de la descomposición de la energía descrita en la ecuación (13) se tiene que el término de repulsión e intercambio no aparece en la descripción de la interacción. Esto se debe a que dicho término surge cuando existe un solapamiento significativo de las funciones de onda de los sistemas interactuantes. En este caso, al no presentarse interacciones de carácter covalente, dicho término es muy pequeño. Al incluir la corrección de dispersión D3, se observan diversos cambios. El primero y más evidente es la importante estabilización del sistema, lo que evidencia la necesidad de incorporar correcciones de este tipo para dar cuenta de interacciones de tipo no covalente. Esto es efectivo para ambas funcionales utilizadas. La contribución de la interacción electrostática aumenta en un rango de 40 a 60 kcal/mol aproximadamente cuando se incorpora la corrección de dispersión. También el término de inducción evidencia un comportamiento similar con importantes cambios en la magnitud de la interacción, pero con sentido estabilizante. Esto se debe a que la corrección D3 provoca una disminución en la distancia



entre el macrociclo y la superficie, lo que conlleva un aumento en las magnitudes de interacción. Dichos cambios tienden a cancelarse, por lo que dicho cambio en las magnitudes no tiene un efecto neto en la interacción total.

En la Tabla 5 se muestran las energías de interacción obtenidas para los sistemas de Au<sub>58</sub>.

*Tabla 5: Energías de interacción de los sistemas Au<sub>58</sub>-H<sub>2</sub>Pc y Au<sub>58</sub>-AuPc*

Sistema	Método	$\Delta E_{\text{int}}$ (kcal/mol)
Au <sub>58</sub> -H <sub>2</sub> Pc	PBE	1,3 (-21,7)
	PBE-D3	-67,4 (-97,9)
	TPSS	10,7 (-17,6)
	TPSS-D3	-92,0 (-127,9)
Au <sub>58</sub> -AuPc	PBE	-6,3 (-27,9)
	PBE-D3	-81,8 (-112,4)
	TPSS	2,9 (-21,7)
	TPSS-D3	-109,2 (-144,8)

Entre paréntesis se muestran las energías de interacción sin la corrección para BSSE. En estos datos se observa un aumento en las energías de interacción comparadas con los sistemas de Au<sub>26</sub>. Esto se debe a que el incremento de tamaño de la superficie permite evaluar la interacción con la totalidad del macrociclo, en especial con los lóbulos aromáticos que presentan una estructura electrónica  $\pi$ , lo que permite evaluar la totalidad de la interacción metal- $\pi$ . El análisis EDA de las interacciones de los sistemas propuestos se muestran en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6: Análisis EDA del sistema Au<sub>58</sub>-H<sub>2</sub>Pc

Au <sub>58</sub> -H <sub>2</sub> Pc	PBE	PBE-D3	TPSS	TPSS-D3
$\Delta E_{\text{int}}$ (kcal/mol)	1,3	-67,4	10,7	-92,0
- Int. Electroestática	39,4	108,8	40,0	131,3
- Inducción	-38,1	-93,7	-29,3	-104,1
- Dispersión	---	-82,5	---	-119,2

Tabla 7: Análisis EDA del sistema Au<sub>58</sub>-AuPc

Au <sub>58</sub> -AuPc	PBE	PBE-D3	TPSS	TPSS-D3
$\Delta E_{\text{int}}$ (kcal/mol)	-6,3	-81,8	2,9	-109,2
- Int. Electroestática	-19,3	72,1	-20,3	104,4
- Inducción	13,0	-63,5	23,1	-83,7
- Dispersión	---	-90,4	---	-129,9

Estos datos muestran un aumento en la magnitud de todos los componentes de la interacción a larga distancia. Al igual que con los sistemas Au<sub>26</sub> se observan cambios en las magnitudes electrostáticas y de inducción, pero a diferencia de los sistemas anteriores, los cálculos sin la corrección de dispersión muestran que el elemento estabilizante de la interacción es la contribución electrostática y la contribución de inducción muestra un comportamiento desestabilizante, lo cual es contrario a la descripción de las fuerzas de inducción a largas distancias, ya que son siempre atractivas. Esta tendencia se corrige al agregar la corrección D3, y al igual que en los sistemas de Au<sub>26</sub>, las fuerzas de dispersión son las que explican la estabilización de estos sistemas. A partir de estos datos también se puede observar que el átomo de Au en el macrociclo Pc tiene un efecto estabilizante de entre 14 a 17 kcal/mol. Debido a que la interacción es de largo alcance, la contribución de inducción y la contribución electrostática pueden ser consideradas como efectos clásicos, a diferencia de las fuerzas de dispersión que tienen un origen cuántico. Si agrupamos las

interacciones, tenemos que el efecto del átomo de Au es disminuir dichas contribuciones en 6,5 Kcal/mol, mientras que el efecto de la dispersión aumenta en 10,7 Kcal/mol. Por lo tanto, el efecto total del átomo de Au en la interacción es de 17,2 Kcal/mol en sentido estabilizante considerando los resultados obtenidos con la funcional TPSS-D3. Siguiendo el mismo razonamiento, para la funcional PBE-D3 los efectos electrostático y de inducción disminuye en 6,53 Kcal/mol y la interacción de dispersión aumenta en 7,9 Kcal/mol, por lo que el efecto total es una estabilización de 14,4 Kcal/mol.

Como se observó en las Tablas 2 y 5, el error BSSE es de una magnitud importante considerando que en los sistemas estudiados sólo están involucradas fuerzas débiles de largo alcance. Para profundizar los resultados de la aproximación de supermolécula, se compararon los resultados obtenidos con conjuntos de funciones base de mayor tamaño para el sistema modelo Au<sub>58</sub>-AuPc, lo que se muestra en la Tabla 8.

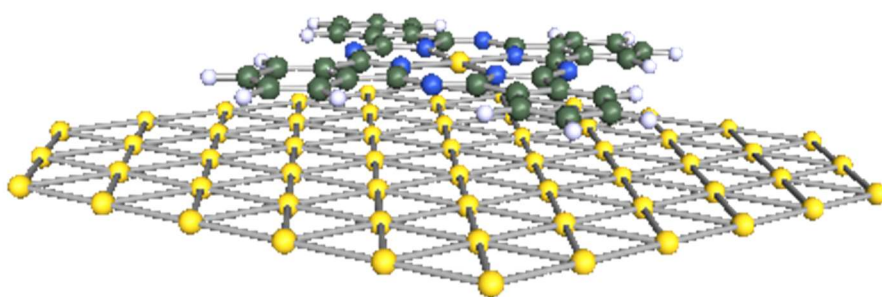
*Tabla 8: Energías de interacción con diferentes conjuntos de funciones base para el sistema Au<sub>58</sub>-AuPc*

Sistema	Método	Func. Base	$\Delta E_{\text{int}}$ (kcal/mol)
Au <sub>58</sub> -AuPc	TPSS	def2-TZVP	-17,9
		def2-TZVPD	-18,6
	TPSS-D3	def2-TZVP	-133,3
		def2-TZVPD	-132,9

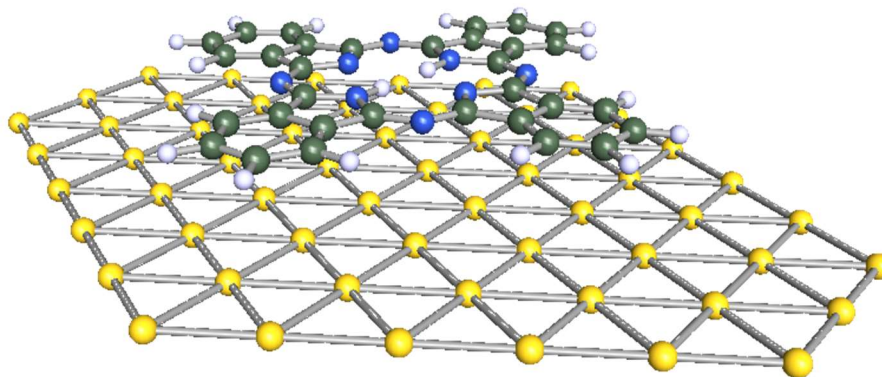
Estos datos revelan que conjuntos de funciones base de mayor tamaño (funciones triple-zeta y agregando funciones difusas) mejoran progresivamente los resultados obtenidos. En el caso de grandes sistemas, el aumento de las funciones base conlleva un aumento del tiempo de cálculo y la magnitud de la energía de interacción no es lo suficientemente significativa en comparación con el método CP para corregir el error BSSE. Los sistemas

estudiados son demasiado grandes para ser abordados por conjuntos de funciones base extensivos o métodos con una alta tasa de escalamiento.

Con el fin de obtener una mejor descripción de la aproximación de supermolécula para el estudio de interacciones sobre superficies se realizaron cálculos utilizando como modelo de superficie una monocapa de 58 átomos de Au, como se muestra en la Figura 10.



a)



b)

*Figura 10: Modelo Au<sub>58</sub> plano. a) Au<sub>58</sub>-AuPc plano b) Au<sub>58</sub>-H<sub>2</sub>Pc plano*

De los datos geométricos presentados en la Tabla 9 se infiere que la AuPc presenta una configuración estructural tipo puente, y el hecho de expandir la superficie hace que la interacción sea más simétrica al reducir los efectos de borde.

*Tabla 9: Datos geométricos del sistema Au<sub>58</sub> plano (distancias en pm y ángulos en grados)*

Sistema	Método	M-Au(1)	M-Au(2)	M-N	Au-M-Au	Au-Superficie
AuPc-Au <sub>58</sub>	PBE	395	397	203	42,72°	369
	PBE-D3	361	363	203	46,97°	332
	TPSS	382	384	203	44,28°	355
	TPSS-D3	346	348	203	49,10°	316
H <sub>2</sub> Pc-Au <sub>58</sub>	PBE	367	374	103	---	---
	PBE-D3	333	338	103	---	---
	TPSS	368	373	103	---	---
	TPSS-D3	333	338	103	---	---

En las Tablas 10 y 11 se presentan las energías de interacción y las distintas componentes asociadas a dicha energía obtenidas con el análisis EDA.

*Tabla 10: Análisis EDA del sistema Au<sub>58</sub>-H<sub>2</sub>Pc (plano)*

Au <sub>58</sub> -H <sub>2</sub> Pc (plano)	PBE	PBE-D3	TPSS	TPSS-D3
$\Delta E_{int}$ (kcal/mol)	-0,2	-73,6	7,6	-99,1
- Int. Electrostatica	31,1	96,9	21,7	72,5
- Inducción	-31,3	-84,7	-14,1	-54,9
- Dispersión	---	-85,8	---	-116,7

Para la interacción de la H<sub>2</sub>Pc (Tabla 10) se observan cambios menores en la magnitud del término de dispersión para ambas funcionales, mientras que para la funcional PBE-D3 los cambios en los términos electrostático y de inducción también son menores. En el caso de la funcional TPSS-D3, las magnitudes de los términos electrostático y de inducción disminuyen aproximadamente un 50%, con respecto al modelo de cluster Au<sub>58</sub>.

Tabla 11: Análisis EDA del sistema Au<sub>58</sub>-AuPc (plano)

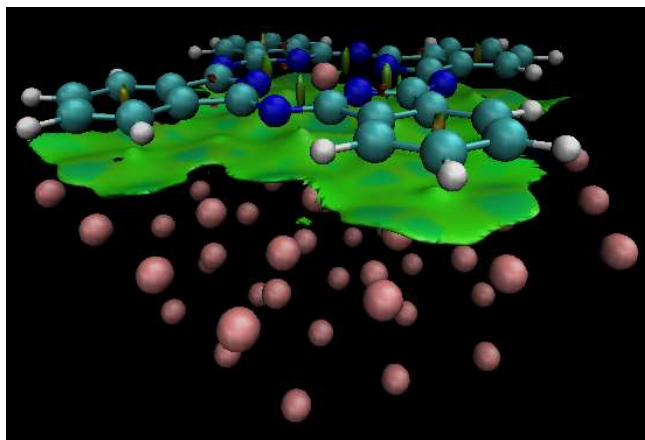
Au <sub>58</sub> -AuPc (plano)	PBE	PBE-D3	TPSS	TPSS-D3
$\Delta E_{int}$ (kcal/mol)	-14,4	-90,7	-5,3	-119,6
- Int. Electrostática	-54,5	17,8	-57,4	37,5
- Inducción	40,0	-18,1	52,1	-24,4
- Dispersión	---	-90,7	---	-132,7

En el caso de la AuPc se observan grandes disminuciones en los términos electrostático y de inducción para ambas funcionales incorporando la corrección D3. El término de dispersión presenta variaciones mínimas para ambos casos. En el caso de las funcionales sin la corrección D3 se observa que el término repulsivo es el de inducción, lo cual no tiene sentido físico como fue expuesto anteriormente (Sección 1.1).

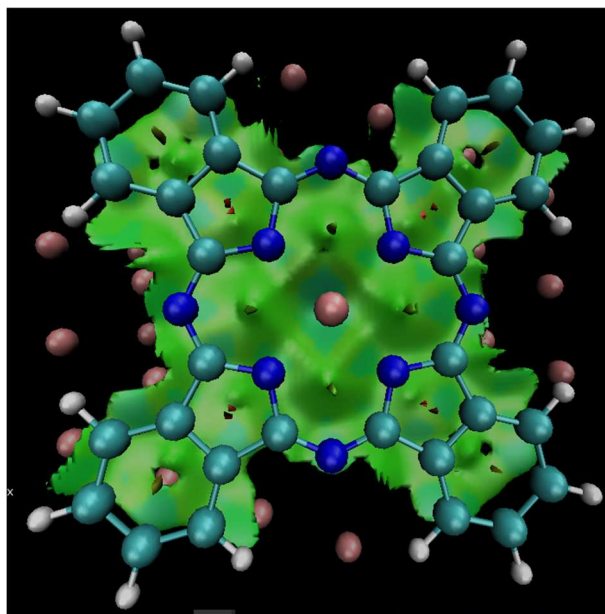
Las mayores diferencias entre los modelos Au<sub>58</sub> cluster y Au<sub>58</sub> plano radican en las magnitudes de las energías de interacción electrostática y de inducción. Dichas interacciones juegan un rol clave en la descripción de la interfase metal-orgánica[64], por lo que el modelo Au<sub>58</sub> cluster provee una mejor descripción de dicho sistema.

### 3.2 Índice de Interacciones no Covalentes

Una herramienta útil para analizar de forma cualitativa las interacciones involucradas en los sistemas de tipo molécula-superficie es el NCI. Como se describió en la sección 2.5, para describir estas interacciones se usará un código de color en donde el azul representa interacciones atractivas fuertes, el verde representa interacciones atractivas débiles de tipo van der Waals y el rojo representa interacciones repulsivas. En las Figuras 11 y 12 se muestran las visualizaciones de esta medición.

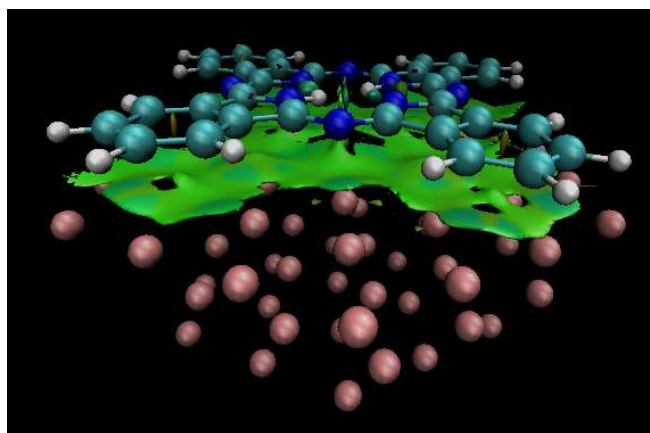


a)

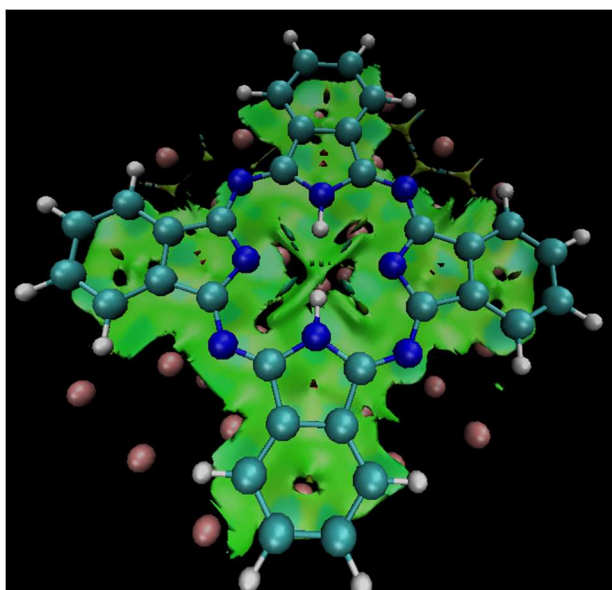


b)

*Figura 11: Vista a) lateral y b) superior de la representación NCI para el sistema Au<sub>58</sub>-AuPc*



a)



b)

*Figura 12: Vista a) lateral y b) superior del índice NCI para el sistema  $Au_{58}-H_2Pc$*

Las figuras muestran que la interacción del sustrato sobre la superficie se extiende a toda el área que ocupa el macrociclo y que cualitativamente corresponden a interacciones débiles de van der Waals. Cuando se incorpora el átomo de Au (figura 11), aumenta el área y la fortaleza de la interacción en la zona central del sustrato, lo cual es consistente con los datos expuestos en la sección 3.1 sobre las energías de interacción.



### *3.3 Diagramas de Densidad de Estados*

Para comprender las características electrónicas que presentan los sistemas estudiados se presentan diagramas de densidad de estados (DOS). Para estos estudios se utilizará el modelo de Au<sub>58</sub> y para los cálculos se utilizó la funcional TPSS-D3. En estos diagramas, la escala de energía que se utiliza es  $E-E_f$ , que corresponde a la diferencia de energía entre los distintos niveles y el nivel de Fermi del sistema estudiado, por lo que el valor cero corresponde a la separación entre los niveles ocupados y desocupados.

En la Figura 13 se presenta el diagrama DOS de la AuPc. En el diagrama se desglosa la DOS total en sus contribuciones  $p$  y  $d$  y se observa que en la zona de los orbitales frontera la inclusión del átomo de Au genera una disminución del gap de energía del HOMO y el LUMO que impide distinguir ambos niveles, mientras que el HOMO y el LUMO en la H<sub>2</sub>Pc son claramente distinguibles (Figura 14).

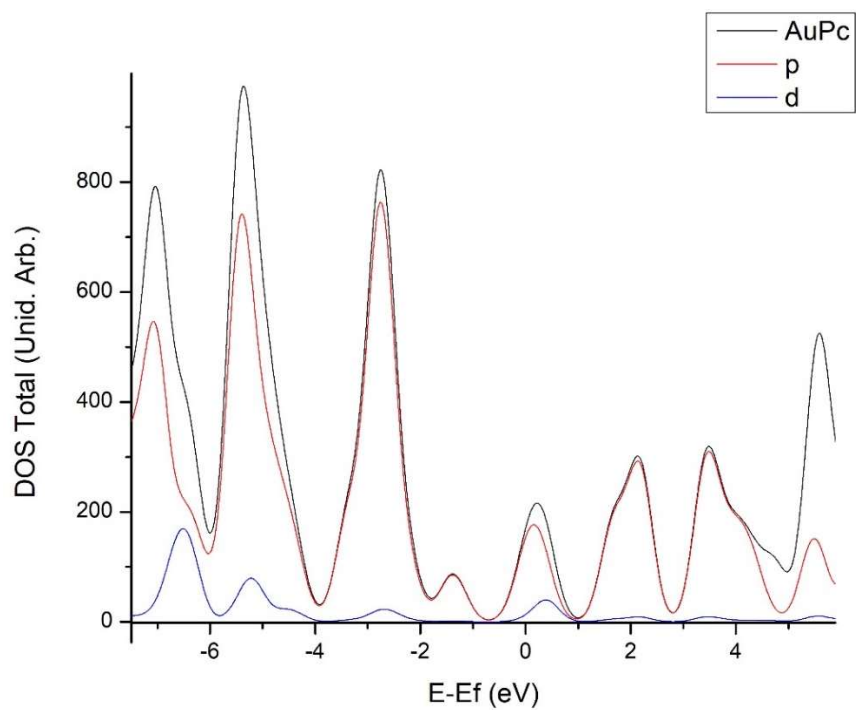


Figura 13: Diagrama DOS de la molécula AuPc

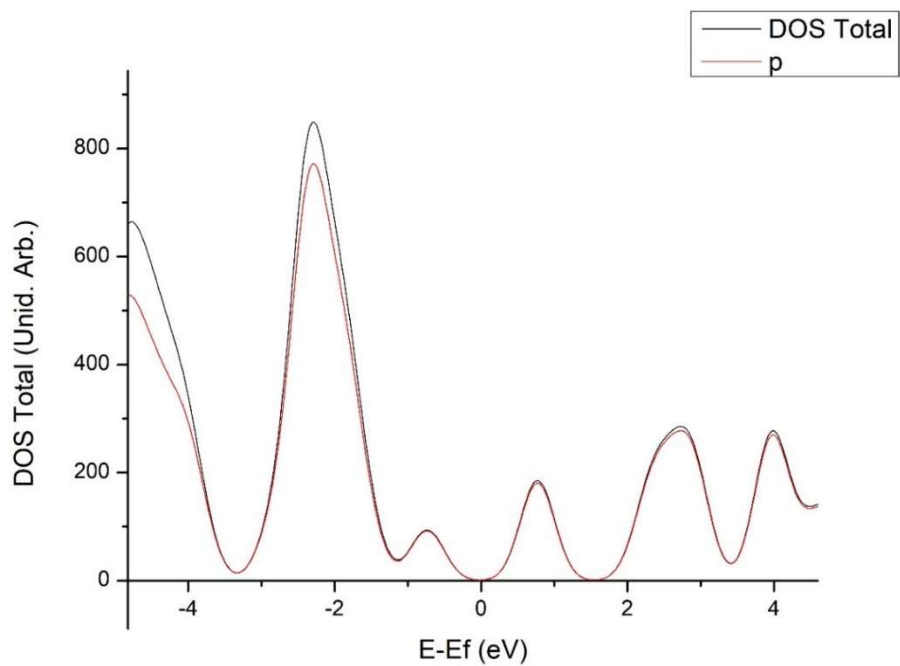
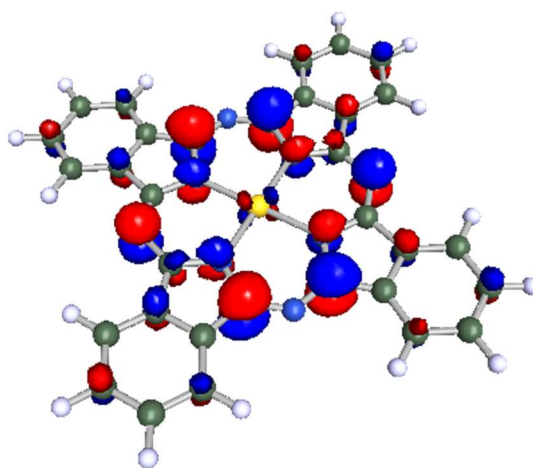


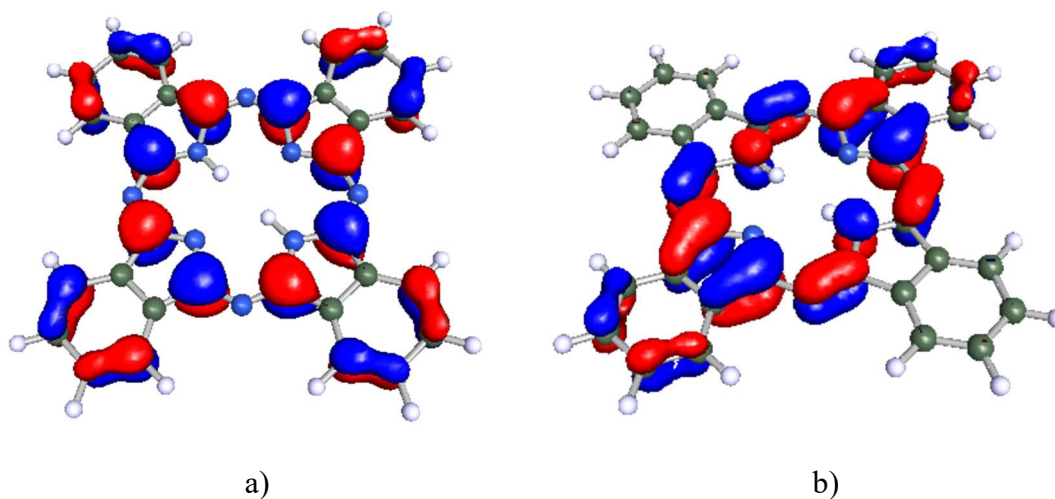
Figura 14: Diagrama DOS de la molécula H<sub>2</sub>Pc

En la AuPc en la zona HOMO-LUMO se aprecia una contribución mayoritaria de orbital p, correspondiente al macrociclo. Pero también se observa una pequeña contribución del orbital  $d$  que podría deberse a su estructura  $d^9$ , que en la literatura se observa en la CuPc[47]. A nivel experimental se observa un agujero en el centro donde está el átomo metálico que se atribuye al desdoblamiento de los niveles energéticos que produce un complejo cuadrado plano sobre la estructura electrónica de los orbitales  $d$ . La imagen del HOMO de la molécula (Figura 15) muestra un predominio de los orbitales  $\pi$  del macrociclo junto con una pequeña contribución del último orbital  $d$  ocupado, de tipo  $d_{xz}$ .



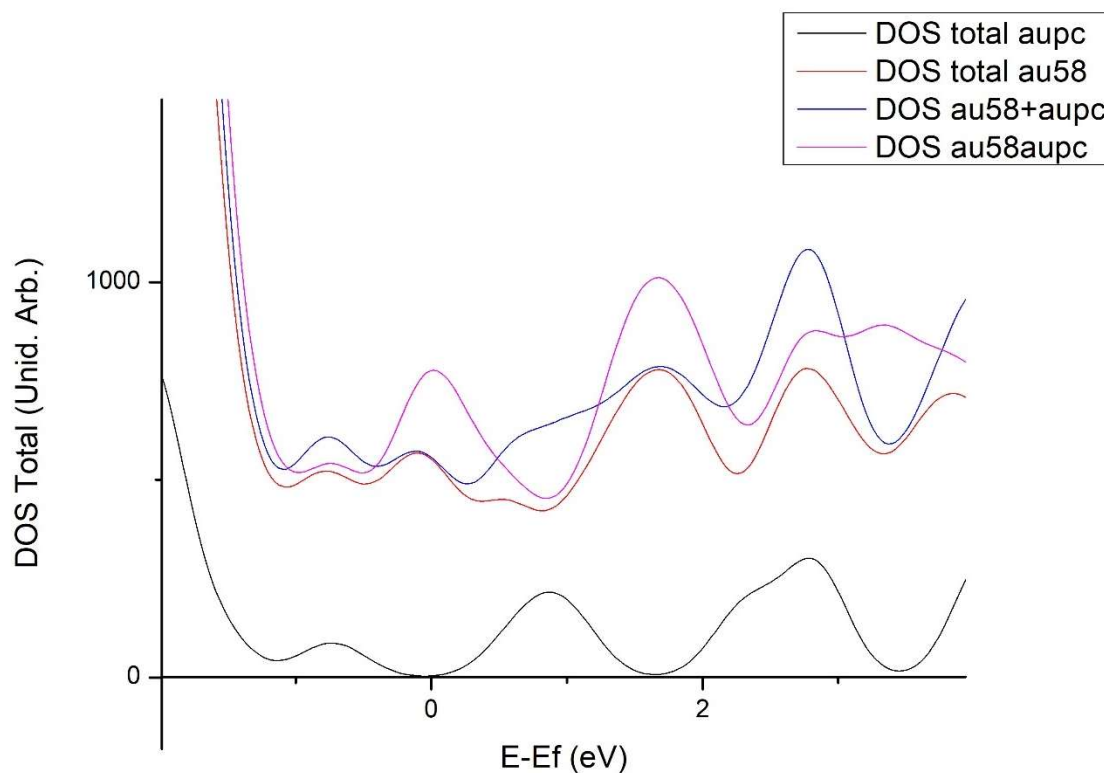
*Figura 15: Orbital HOMO molécula AuPc.*

En cambio, para la molécula H<sub>2</sub>Pc se aprecia claramente que la característica predominante en su estructura electrónica en la zona de los orbitales frontera tiene un marcado carácter  $p$  debido al sistema  $\pi$  conjugado, como se aprecia en la Figura 16, donde se muestra la imagen de orbitales moleculares del HOMO y el LUMO.



*Figura 16: Orbitales a) HOMO y b) LUMO de la molécula H<sub>2</sub>Pc.*

Para el sistema Au<sub>58</sub>-AuPc, al no interactuar de forma covalente, se espera que retengan sus características electrónicas inalteradas; es decir, que cada parte conserve su “identidad” electrónica original. Al comparar los gráficos que representan la suma de las densidades de estado de la molécula y la superficie por separado con el sistema molécula-superficie, se observa una peak en el valor cero del eje E-E<sub>f</sub> que no tiene correspondencia en los sistemas por separado en la zona del nivel de Fermi (Figura 17).



*Figura 17: Diagrama DOS del sistema Au<sub>58</sub>-AuPc*

Una posible explicación es que el sistema propuesto reproduce un alineamiento de niveles electrónicos[60], un fenómeno observado en el estudio de interfaces metal-orgánica, mediante el cual el nivel electrónico de un sustrato orgánico se alinea con el nivel de Fermi de la superficie metálica, que corresponde a la separación entre niveles ocupados y desocupados en un metal. En la Figura 17, la zona que representa los orbitales HOMO-LUMO del AuPc aparece alrededor de 0,85 eV ( $E-E_f$ ), y se observa su correspondencia cuando se analiza la suma de las DOS de AuPc y Au<sub>58</sub>. Para el sistema interactuante, en esa zona se observa una contribución mayoritaria del subsistema Au<sub>58</sub>, mientras que el peak que corresponde a la AuPc se observa en el valor cero de la energía. Hay mediciones experimentales que sugieren la interacción de estados electrónicos no convencionales[62, 63], los cuales son susceptible a cambios debido a perturbaciones inducidas por la

presencia de moléculas. Esto confirma que, en el sistema interactuante, la estructura electrónica está descrita por la interfase metal-orgánica.

No se observan cambios significativos en los gráficos DOS comparando los cálculos realizados con o sin la corrección D3 (Figura 18). Esto es esperable ya que la corrección D3 no es un método que utilice la información de la estructura electrónica del sistema para calcular la componente de dispersión que se presenta en la interacción entre los fragmentos. Con esto es posible dar mayor validez al modelo de cluster como representación de una superficie, ya que el alineamiento de los niveles de energía que se presentan como resultado de la interacción molécula-superficie y que se aprecian en los gráficos DOS estarían relacionados con aspectos estructurales del modelo.

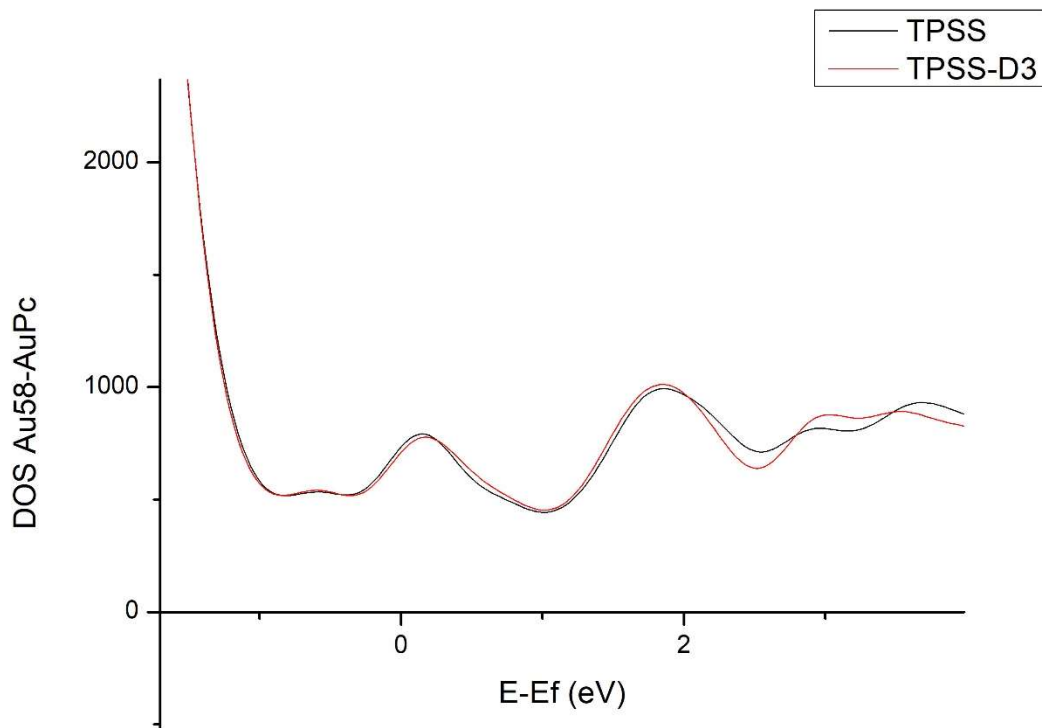
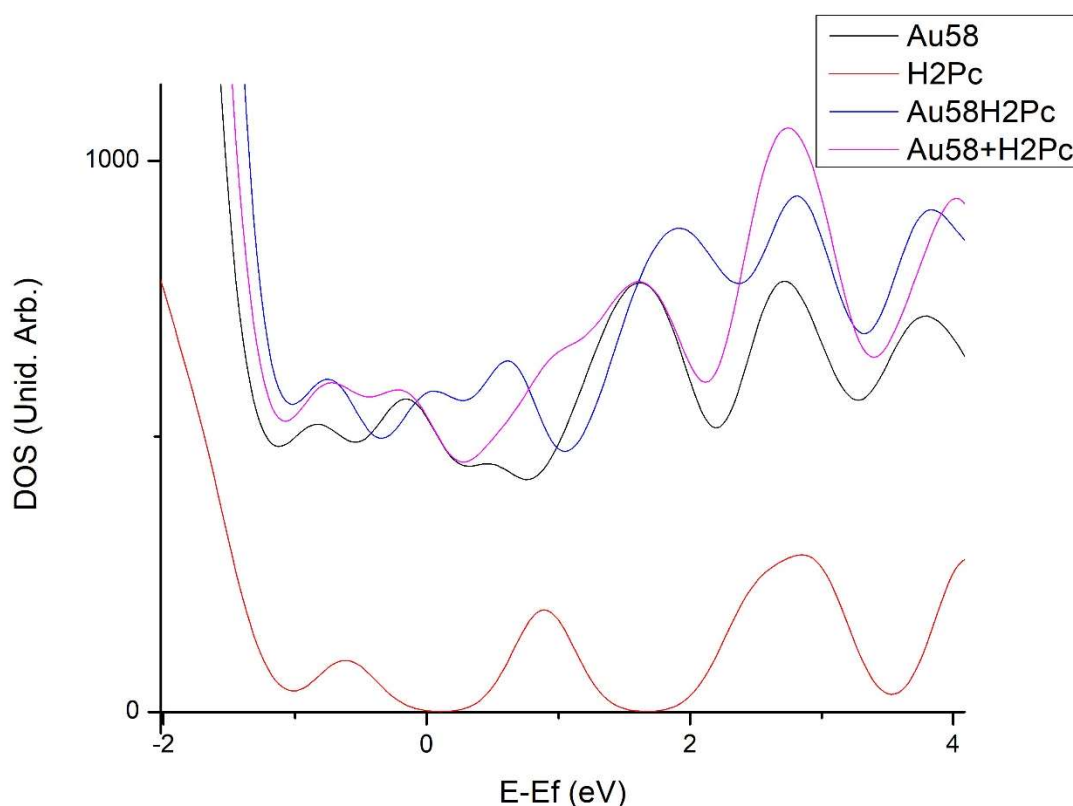


Figura 18: Comparación diagrama DOS sistema Au<sub>58</sub>-AuPc con y sin corrección de dispersión D3.

En el caso de H<sub>2</sub>Pc (Figura 19), se observa un desplazamiento del nivel energético que corresponde al LUMO hacia el nivel de Fermi del metal, mientras que no se observan cambios apreciables para el HOMO del H<sub>2</sub>Pc. Esto se debe a que es el nivel de Fermi del sustrato orgánico el que se alinea con el nivel de Fermi del metal y en este caso se observa una disminución en el nivel energético del LUMO del sustrato orgánico.



*Figura 19: Diagrama DOS del sistema Au<sub>58</sub>-H<sub>2</sub>Pc*

Otro aspecto que cabe destacar es que el diagrama DOS del cluster Au<sub>58</sub> (Figura 20) muestra una gran similitud cualitativa con diagramas DOS para superficies de Au obtenidas con otros métodos de cálculo[87] que incorporan características periódicas, lo

que hace que el modelo de cluster pueda ser considerado como un modelo válido para el estudio teórico de fenómenos de superficie.

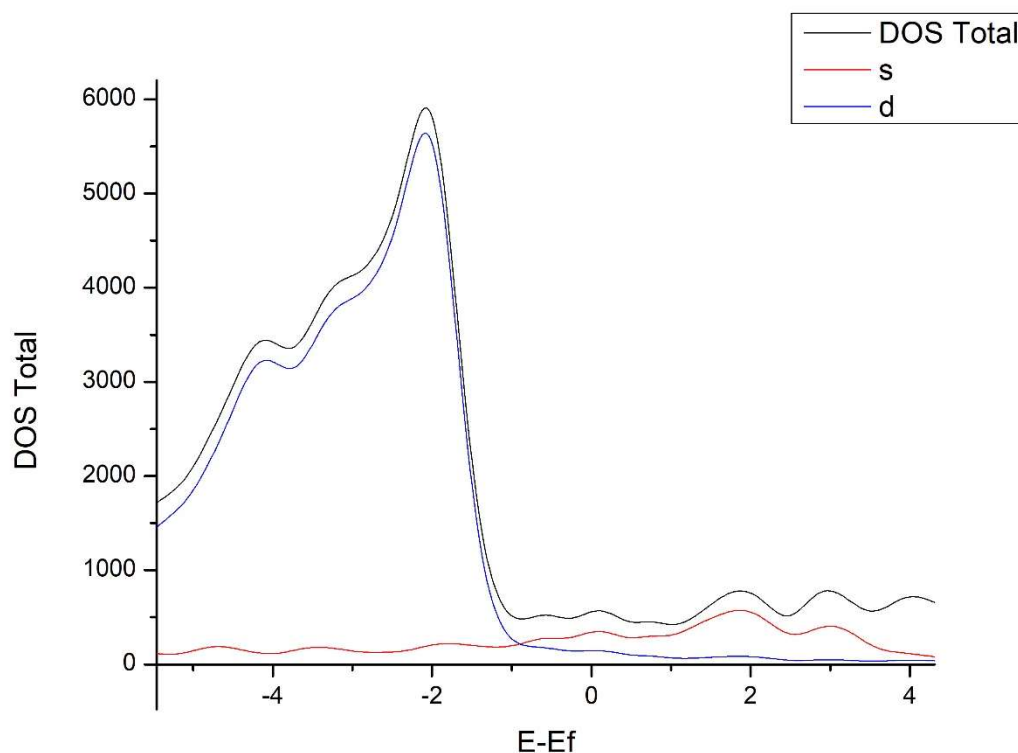


Figura 20: Diagrama DOS del subsistema  $Au_{58}$ .

### 3.4 Transferencia de Carga

Se realizaron cálculos para simular el comportamiento del sistema frente a una posible transferencia de carga con el propósito de estudiar sus capacidades catalíticas. Para esto se realizaron optimizaciones de geometría para los sistemas variando la carga. En el sistema  $AuPc$ , el estado de oxidación del átomo de Au sería de +2, siendo los más comunes son el +1 ( $d^{10}$ ) y el +3 ( $d^8$ ). Por lo que las transferencias de carga analizadas son los casos



en que el sistema pierde o gana un electrón. Todos los cálculos para este análisis fueron realizados al nivel TPSS-D3.

Primero se analizarán las barreras energéticas de la transferencia de electrones. Como se puede apreciar en la Figura 21, la pérdida de un electrón del sistema tiene una barrera energética de 5,68 eV (130,9 Kcal/mol), mientras que el rol de aceptor de electrones tiene como resultado una estabilización de 3,76 eV (86,67 Kcal/mol).

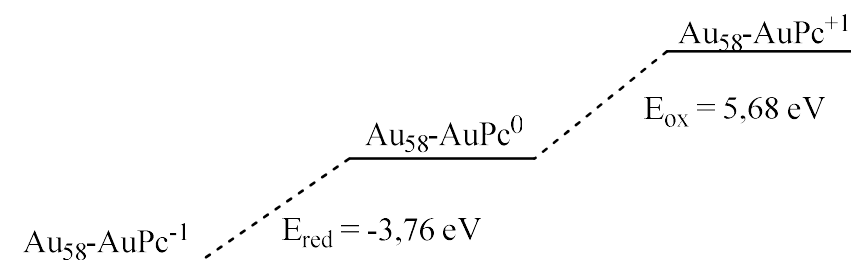


Figura 21: Perfil energético de las transferencias de carga

En la Tabla 12 se muestran las contribuciones energéticas en los distintos sistemas estudiados.

Tabla 12: Análisis EDA para los sistemas de transferencia de carga.

EDA	Au58-AuPc (-1)	Au58-AuPc (0)	Au58-AuPc (+1)
$\Delta E_{\text{int}}$ (kcal/mol)	-142,1	-109,2	22,2
- Int. Electrostática	1,5	104,4	97,0
- Inducción	-13,9	-83,6	55,3
- Dispersión	-129,7	-129,9	-130,1

Aquí se aprecia que la contribución de la dispersión en todos los sistemas permanece casi sin variaciones, lo que demuestra que esta interacción estabilizante no está involucrada en los procesos de transferencia de electrones. Ceder un electrón es un paso que requiere la aplicación externa de energía, a diferencia de lo que ocurre cuando se capta un electrón,

que es un proceso estabilizante. Además, hay un cambio notable en las contribuciones clásicas electrostática y de inducción para los distintos procesos. Al captar un electrón, la contribución electrostática decrece notablemente, lo que sugiere que el proceso de transferencia de carga podría estar dominado por este tipo de interacciones[64], y la estabilización del sistema al ocurrir la transferencia de carga viene dado por la disminución de las contribuciones electrostática y de inducción. En cambio, cuando se cede un electrón, la contribución inductiva es la que sufre las mayores variaciones, pasando a ser una componente repulsiva que no tiene sentido físico.

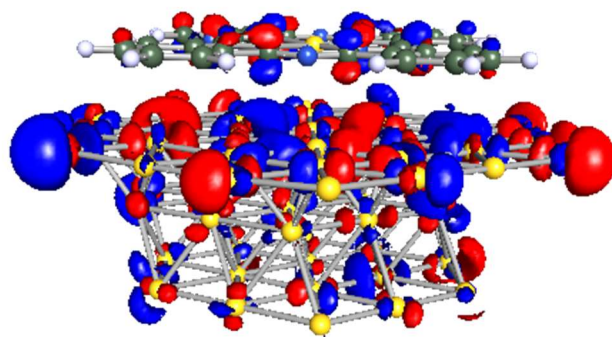
Los resultados de análisis de población NBO[88] (Tabla 13), se observa que los cambios en las cargas de los subsistemas ocurren de forma más importante en el cluster, lo que sugiere el carácter de intermediador del AuPc.

*Tabla 13: Análisis de población para los sistemas involucrados en la transferencia de carga.*

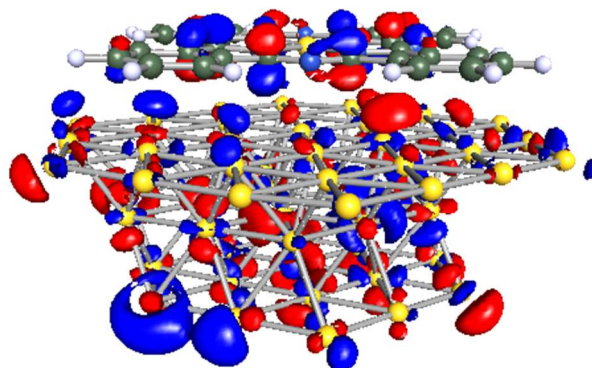
Carga sistema Au58-AuPc	-1	0	1
- Cluster Au58	-1,06	-0,24	0,6
- Au (AuPc)	1,27	1,28	1,28
- Pc	-1,21	-1,04	-0,88

También se observa que la carga del átomo central de Au permanece sin cambios en los distintos procesos estudiados y se observa la capacidad del macrociclo Pc para deslocalizar la carga en estos sistemas.

Las Figuras 22a) y 22b) muestran los orbitales HOMO y LUMO del sistema Au<sub>58</sub>-AuPc, que son los involucrados en los procesos de transferencia de carga descritos.



a)



b)

*Figura 22: a) HOMO y b) LUMO del sistema  $Au_{58}$ -AuPc*

En estas se aprecia que la contribución principal a dichos orbitales está localizada en el cluster, y en menor medida, en el macrociclo Pc lo que es consistente con los datos obtenidos en el análisis de población.

Los datos obtenidos son consistentes con la información experimental disponible para los sistemas MPc con centro metálico de configuración  $d^9$ [65]. En este tipo de sistemas la transferencia de carga ocurre hacia la superficie metálica a diferencia de otro tipo de

configuraciones electrónicas para el metal central (en especial sistemas  $d^7$  ó  $d^8$ ) en los que la carga fluye desde la superficie hacia la molécula. Este proceso se ve facilitado por el estado de interfase que se genera en la interacción entre la molécula y la superficie, como se mostró en la Figura 5.

## Capítulo 4 : Conclusiones

Se construyó un modelo químico cuántico para el estudio de la interacción de AuPc y H<sub>2</sub>Pc sobre una superficie de oro. Para esto, se simuló la superficie mediante un modelo de cluster de dos tipos: uno de 26 átomos de oro y otro de 58 átomos, cada uno construido en tres capas, en donde las moléculas se disponen de forma horizontal sobre la superficie.

Se estudió la fortaleza de las interacciones en el sistema molécula-superficie y las características que tienen estas interacciones en los sistemas propuestos. A partir de la inclusión de correcciones de dispersión, se confirmó que dichas interacciones juegan un rol clave en la estabilización de los sistemas propuestos. Mediante la comparación de los dos modelos de superficie se evaluó el efecto del tamaño del cluster en las interacciones descritas. El modelo de superficie debe tener consistencia con el tamaño de la molécula orgánica involucrada. Los resultados muestran que el modelo de cluster Au<sub>58</sub> reproduce de forma más adecuada las características electrónicas y estructurales de una superficie y, en línea con esto, las propiedades que surgen de la interacción entre una superficie metálica de Au y una molécula orgánica.

Las energías de interacción muestran que la inclusión de un átomo de Au en el macrociclo tiene un efecto estabilizante, pero la mayor contribución a la estabilización de los sistemas estudiados está dada por el sistema  $\pi$  conjugado de la Pc, ya que la interacción metal- $\pi$  está distribuida por el área que ocupa la molécula sobre la superficie. Esto puede observarse en el hecho que las energías de interacción presentan pequeñas variaciones al utilizar un modelo de Au<sub>58</sub> con geometría de monocapa.

El análisis EDA muestra que la contribución de dispersión es predominante a la hora de explicar la estabilidad de los sistemas estudiados y sus propiedades geométricas ya que la inclusión de dicha interacción en los cálculos muestra una disminución en la distancia entre la superficie y la molécula además de un aumento de la energía de interacción en sentido estabilizante. El índice NCI muestra que la interacción de los sistemas propuestos es definida por interacciones débiles de tipo van der Waals, y su magnitud está explicada por el área total de la molécula sobre la superficie.

Los diagramas DOS muestran la estructura electrónica de los diversos sistemas estudiados. Muestran la diferencia que se produce cuando se incluye un átomo de Au en la estructura de la Pc. Al estudiar los sistemas sobre superficie de Au se comparan los resultados al sumar las contribuciones de los subsistemas con la estructura electrónica del sistema molécula-superficie se observan las características electrónicas de la interfase metal-orgánica, lo que indica la capacidad del cluster Au<sub>58</sub> de reproducir adecuadamente las propiedades de una superficie a partir de sus características estructurales.

El análisis de transferencia del sistema Au<sub>58</sub>-AuPc muestra que el modelo propuesto reproduce las tendencias experimentales para sistemas con configuración electrónica  $d^9$  en cuanto a la dirección de la transferencia de carga y a las barreras energéticas asociadas a dicho proceso. Asimismo, se observa que la interacción en el sistema molécula-superficie está determinado por la energía de dispersión, ya que esta no presenta variaciones relevantes en los procesos de transferencia de electrones y muestra la potencial aplicación de este sistema como catalizador de reacciones redox.

## Capítulo 5 : Bibliografía

1. Gasman, L., *Nanotechnology applications and markets*2006: Artech House London, UK.
2. Malanowski, N., et al., *Growth market nanotechnology: an analysis of technology and innovation*2008: John Wiley & Sons.
3. Kaplan, I.G., *Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials*2006: John Wiley & Sons.
4. Stone, A., *The theory of intermolecular forces*2013: OUP Oxford.
5. Mulliken, R.S., *Molecular compounds and their spectra. II*. Journal of the American Chemical Society, 1952. **74**(3): p. 811-824.
6. Schmidbaur, H., *The aurophilicity phenomenon: a decade of experimental findings, theoretical concepts and emerging applications*. Gold Bulletin, 2000. **33**(1): p. 3-10.
7. Schmidbaur, H., et al., *Understanding gold chemistry through relativity*. Chemical physics, 2005. **311**(1): p. 151-161.
8. Lehn, J.-M., *Supramolecular chemistry*. Vol. 1. 1995: Vch, Weinheim Germany.
9. Ariga, K. and T. Kunitake, *Supramolecular chemistry-fundamentals and applications: advanced textbook*2006: Springer Science & Business Media.
10. Love, J.C., et al., *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*. Chemical reviews, 2005. **105**(4): p. 1103-1170.
11. Schreiber, F., *Self-assembled monolayers: from 'simple' model systems to biofunctionalized interfaces*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(28): p. R881.
12. Peisert, H., M. Knupfer, and J. Fink, *Electronic structure of partially fluorinated copper phthalocyanine (CuPCF 4) and its interface to Au (100)*. Surface science, 2002. **515**(2): p. 491-498.
13. Romaner, L., et al., *Impact of bidirectional charge transfer and molecular distortions on the electronic structure of a metal-organic interface*. Physical Review Letters, 2007. **99**(25): p. 256801.
14. Fernandez-Torrente, I., et al., *Long-range repulsive interaction between molecules on a metal surface induced by charge transfer*. Physical Review Letters, 2007. **99**(17): p. 176103.
15. Ahmadi, S., et al., *Molecular layers of ZnPc and FePc on Au (111) surface: Charge transfer and chemical interaction*. The Journal of chemical physics, 2012. **137**(8): p. 084705.
16. Shariati, M.-N., et al., *Photoelectron and Absorption Spectroscopy Studies of Metal-Free Phthalocyanine on Au (111): Experiment and Theory*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(14): p. 7018-7025.
17. Nilson, K., et al., *Rubidium Doped Metal-Free Phthalocyanine Monolayer Structures on Au (111)*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(28): p. 12166-12172.

18. Jiang, Y., et al., *Self-assembly of metal phthalocyanines on Pb (111) and Au (111) surfaces at submonolayer coverage*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(44): p. 21750-21754.
19. Track, A.M., et al., *Simultaneously understanding the geometric and electronic structure of anthraceneselenolate on Au (111): A combined theoretical and experimental study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(6): p. 2677-2684.
20. Ruocco, A., et al., *Evidence of charge transfer at the Cu-phthalocyanine/Al (100) interface*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(6): p. 2016-2025.
21. Gargiani, P., et al., *Metal-phthalocyanine chains on the Au (110) surface: interaction states versus d-metal states occupancy*. Physical Review B, 2010. **81**(8): p. 085412.
22. Takada, M. and H. Tada, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of phthalocyanine molecules on metal surfaces*. Japanese journal of applied physics, 2005. **44**(7S): p. 5332.
23. Li, Z., et al., *Single-molecule chemistry of metal phthalocyanine on noble metal surfaces*. Accounts of chemical research, 2010. **43**(7): p. 954-962.
24. Nilson, K., et al., *Scanning tunneling microscopy study of metal-free phthalocyanine monolayer structures on graphite*. The Journal of chemical physics, 2007. **127**(11): p. 114702.
25. Zagal, J.H., F. Bedioui, and J.-P. Dodelet, *N4-macrocyclic metal complexes* 2007: Springer Science & Business Media.
26. Massimi, L., et al., *Metal-phthalocyanine ordered layers on Au (110): Metal-dependent adsorption energy*. The Journal of chemical physics, 2014. **140**(24): p. 244704.
27. Wang, Y., et al., *Structures of phthalocyanine molecules on surfaces studied by STM*. AIP Advances, 2012. **2**(4): p. 10400.
28. Evangelista, F., et al., *Electronic states of CuPc chains on the Au (110) surface*. The Journal of chemical physics, 2009. **131**(17): p. 174710.
29. Rauls, E., et al., *Interplay between metal-free phthalocyanine molecules and Au (110) substrates*. Surface science, 2012. **606**(13-14): p. 1120-1125.
30. Hipps, K., et al., *Metal d-orbital occupation-dependent images in the scanning tunneling microscopy of metal phthalocyanines*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(27): p. 11207-11210.
31. Komeda, T., H. Isshiki, and J. Liu, *Metal-free phthalocyanine (H2Pc) molecule adsorbed on the Au (111) surface: formation of a wide domain along a single lattice direction*. Science and technology of advanced materials, 2011. **11**(5): p. 054602.
32. Nyokong, T. and F. Bedioui, *Self-assembled monolayers and electropolymerized thin films of phthalocyanines as molecular materials for electroanalysis*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2006. **10**(09): p. 1101-1115.
33. Kröger, I., et al., *Submonolayer growth of H 2-phthalocyanine on Ag (111)*. Physical Review B, 2012. **86**(19): p. 195412.



34. Alfredsson, Y., et al., *Electronic structure of a vapor-deposited metal-free phthalocyanine thin film*. The Journal of chemical physics, 2005. **122**(21): p. 214723.
35. Zhang, Y., S. Du, and H.-J. Gao, *Binding configuration, electronic structure, and magnetic properties of metal phthalocyanines on a Au (111) surface studied with ab initio calculations*. Physical Review B, 2011. **84**(12): p. 125446.
36. Miranda-Rojas, S., et al., *Catalytic aspects of metallophthalocyanines adsorbed on gold-electrode. Theoretical exploration of the binding nature role*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(42): p. 29516-29525.
37. Lüder, J., et al., *Comparison of van der Waals corrected and sparse-matter density functionals for the metal-free phthalocyanine/gold interface*. Physical Review B, 2014. **89**(4): p. 045416.
38. Janesko, B.G., *Density functional theory beyond the generalized gradient approximation for surface chemistry*, in *Density Functionals 2014*, Springer. p. 25-51.
39. Hu, Z., et al., *Electronic and magnetic properties of metal phthalocyanines on Au (111) surface: A first-principles study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(35): p. 13650-13655.
40. Mugarza, A., et al., *Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces: Transition-metal phthalocyanines adsorbed on Ag (100)*. Physical Review B, 2012. **85**(15): p. 155437.
41. Huang, Y.L., et al., *Understanding the adsorption of CuPc and ZnPc on noble metal surfaces by combining quantum-mechanical modelling and photoelectron spectroscopy*. Molecules, 2014. **19**(3): p. 2969-2992.
42. Carrascal, D., L. Fernández-Seivane, and J. Ferrer, *Oscillating spin-density pattern in gold metallocene and phthalocyanine molecules*. Physical Review B, 2009. **80**(18): p. 184415.
43. Cheng, Z., et al., *Adsorption behavior of iron phthalocyanine on Au (111) surface at submonolayer coverage*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(26): p. 9240-9244.
44. Chen, X. and M. Alouani, *Effect of metallic surfaces on the electronic structure, magnetism, and transport properties of Co-phthalocyanine molecules*. Physical Review B, 2010. **82**(9): p. 094443.
45. De Renzi, V., et al., *Metal work-function changes induced by organic adsorbates: A combined experimental and theoretical study*. Physical Review Letters, 2005. **95**(4): p. 046804.
46. Lu, X. and K. Hipps, *Scanning tunneling microscopy of metal phthalocyanines: d6 and d8 cases*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(27): p. 5391-5396.
47. Lu, X., et al., *Scanning tunneling microscopy of metal phthalocyanines: d7 and d9 cases*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(30): p. 7197-7202.
48. Chang, S.-H., et al., *Symmetry reduction of metal phthalocyanines on metals*. Physical Review B, 2008. **78**(23): p. 233409.

49. Hipsps, K. and U. Mazur, *Electron affinity states of metal supported phthalocyanines measured by tunneling spectroscopy*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2012. **16**(03): p. 273-281.
50. Laguna, A. and M. Laguna, *Coordination chemistry of gold (II) complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 1999. **193**: p. 837-856.
51. Wong, E.W., et al., *Gold (II) Phthalocyanine Revisited: Synthesis and Spectroscopic Properties of Gold (III) Phthalocyanine and an Unprecedented Ring-Contracted Phthalocyanine Analogue*. Chemistry-A European Journal, 2012. **18**(39): p. 12404-12410.
52. MacCragh, A. and W. Koski, *The Phthalocyanine of Gold*. Journal of the American Chemical Society, 1965. **87**(11): p. 2496-2497.
53. Azim-Araghi, M., L.M. Goodarzi, and J. Baedi, *Determination of structural and optical properties of gold phthalocyanine thin films using density functional theory*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013. **16**(6): p. 1736-1741.
54. Li, S., et al., *The Key Role of van der Waals Interactions in MPc/Au (111)(M= Co, Fe, H2) Systems Based on First-Principles Calculations*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(48): p. 27843-27849.
55. Toyoda, K., et al., *Density functional theoretical study of pentacene/noble metal interfaces with van der Waals corrections: Vacuum level shifts and electronic structures*. The Journal of chemical physics, 2010. **132**(13): p. 134703.
56. Crispin, X., et al., *Characterization of the interface dipole at organic/metal interfaces*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(27): p. 8131-8141.
57. Kera, S., et al., *Impact of an interface dipole layer on molecular level alignment at an organic-conductor interface studied by ultraviolet photoemission spectroscopy*. Physical Review B, 2004. **70**(8): p. 085304.
58. Kronik, L. and N. Koch, *Electronic properties of organic-based interfaces*. MRS bulletin, 2010. **35**(6): p. 417-421.
59. Peisert, H., et al., *Full characterization of the interface between the organic semiconductor copper phthalocyanine and gold*. Journal of applied physics, 2002. **91**(8): p. 4872-4878.
60. Ishii, H., et al., *Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces*. Advanced Materials, 1999. **11**(8): p. 605-625.
61. Cahen, D. and A. Kahn, *Electron energetics at surfaces and interfaces: concepts and experiments*. Advanced Materials, 2003. **15**(4): p. 271-277.
62. Caplins, B.W., et al., *Metal/phthalocyanine hybrid interface states on Ag (111)*. The journal of physical chemistry letters, 2014. **5**(10): p. 1679-1684.
63. Yamane, H. and N. Kosugi, *Site-specific organic/metal interaction revealed from shockley-type interface state*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(42): p. 24307-24313.
64. Monti, O.L., *Understanding interfacial electronic structure and charge transfer: an electrostatic perspective*. The journal of physical chemistry letters, 2012. **3**(17): p. 2342-2351.

65. Xiao, J. and P.A. Dowben, *Changes in the adsorbate dipole layer with changing d-filling of the metal (II)(Co, Ni, Cu) phthalocyanines on Au (111)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **21**(5): p. 052001.
66. Otero, R., A.V. de Parga, and J. Gallego, *Electronic, structural and chemical effects of charge-transfer at organic/inorganic interfaces*. Surface Science Reports, 2017. **72**(3): p. 105-145.
67. Politzer, P. and D.G. Truhlar, *Chemical applications of atomic and molecular electrostatic potentials: reactivity, structure, scattering, and energetics of organic, inorganic, and biological systems*2013: Springer Science & Business Media.
68. Piela, L., *Ideas of quantum chemistry*2013: Elsevier.
69. Waller, M. and S. Grimme, *Weak intermolecular interactions: a supermolecular approach*, in *Handbook of Computational Chemistry*2017. p. 593-619.
70. Boys, S.F. and F.d. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*. Molecular Physics, 1970. **19**(4): p. 553-566.
71. Hoffman, R., *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*1988: VCH Publishers, Inc.
72. Hermann, J., R.A. DiStasio Jr, and A. Tkatchenko, *First-principles models for van der Waals interactions in molecules and materials: Concepts, theory, and applications*. Chemical reviews, 2017. **117**(6): p. 4714-4758.
73. Risthaus, T. and S. Grimme, *Benchmarking of London dispersion-accounting density functional theory methods on very large molecular complexes*. Journal of chemical theory and computation, 2013. **9**(3): p. 1580-1591.
74. Grimme, S., *Density functional theory with London dispersion corrections*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2011. **1**(2): p. 211-228.
75. Grimme, S., et al., *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. The Journal of chemical physics, 2010. **132**(15): p. 154104.
76. Hopffgarten, M.v. and G. Frenking, *Energy decomposition analysis*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2012. **2**(1): p. 43-62.
77. Su, P. and H. Li, *Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions*. The Journal of chemical physics, 2009. **131**(1): p. 014102.
78. Boto, R.A., et al., *Interpretation of the reduced density gradient*. Molecular Physics, 2016. **114**(7-8): p. 1406-1414.
79. Johnson, E.R., et al., *Revealing noncovalent interactions*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(18): p. 6498-6506.
80. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
81. Tao, J., et al., *Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids*. Physical Review Letters, 2003. **91**(14): p. 146401.

82. Schäfer, A., H. Horn, and R. Ahlrichs, *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*. The Journal of chemical physics, 1992. **97**(4): p. 2571-2577.
83. Eichkorn, K., et al., *Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials*. Chemical physics letters, 1995. **240**(4): p. 283-290.
84. Eichkorn, K., et al., *Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials*. Theoretical Chemistry Accounts, 1997. **97**(1-4): p. 119-124.
85. Andrae, D., et al., *Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements*. Theoretica chimica acta, 1990. **77**(2): p. 123-141.
86. Ahlrichs, R., et al., *Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole*. Chemical Physics Letters, 1989. **162**(3): p. 165-169.
87. Singhal, A., S. Kancharlapalli, and S.K. Ghosh, *Exploring triazine and heptazine based self assembled molecular materials through first principles investigations*. Journal of molecular modeling, 2018. **24**(8): p. 217.
88. Reed, A.E., R.B. Weinstock, and F. Weinhold, *Natural population analysis*. The Journal of chemical physics, 1985. **83**(2): p. 735-746.