

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Departamento de Química, Coordinación de Posgrado en Química

**SIMULACIÓN DE IMÁGENES DE  
MICROSCOPIA DE BARRIDO POR  
EFECTO TÚNEL (STM) DE MOLÉCULAS  
ORGÁNICAS ADSORBIDAS EN  
SUPERFICIES METÁLICAS**

Tesis de investigación doctoral que presenta  
**JUAN RADILLA CHÁVEZ**  
para obtener el grado de  
**DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)**  
17 de Diciembre de 2007

ASESOR

Dr. Marcelo E. Galván Espinosa  
Departamento de Química, Área de Fisicoquímica Teórica

México, D. F., 17 de Diciembre de 2007.



A Susana, Samantha y Héctor Uriel ó Perla Elizabeth,

a mis hermanos Fernando, Higinio, José Manuel, Graciela, Felipe, Patricia, Idolina,  
Israel y Octavio,

a mis padres Felipe y Felicitas.

*Si no has de esperar,  
persistir, insistir, imaginar;  
ni siquiera intentes caminar  
donde se pide el tiempo,  
el corazón, talento y vida.*

*Si sólo buscas manera de vivir,  
conservar, alcanzar;  
no te detengas donde el tiempo  
y la rutina te aniquila.*

*Aquí tienes que ser,  
hacer, insistir, esperar;  
persistir, aprender, imaginar;  
y la mayoría de las veces,  
nada obtener.*

Juan Radilla Chávez  
Diciembre de 2007, Cd. de México.



## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación doctoral se han simulado las imágenes de microscopía de barrido por efecto túnel (STM) de la molécula dianhídrido 3,4,9,10 perilen-tetracarboxílico (DAPTC) adsorbida en la superficie metálica Au(111) limpia y modificada con yodo (fases Au(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-I y Au(111)-c( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°)-I), utilizando la aproximación de Tersoff y Hamann. Los cálculos de la estructura electrónica del sistema de adsorción, así como del adsorbato y los substratos aislados, fueron efectuados con la Teoría de Funcionales de la Densidad en la Aproximación de Densidad Local (DFT-LDA) utilizando pseudopotenciales y bases de ondas planas. Las diversas imágenes de STM simuladas para el adsorbato, los substratos y los sistemas de adsorción son analizadas, indicando el efecto que sobre ellas tiene la diferencia de potencial punta-muestra, el valor de isosuperficie de la densidad local de estados integrada y la temperatura. Se encontró también que el grado de perturbación del espectro de densidad de estados desocupados del sistema de adsorción y el grado de ruptura de la simetría inducido por el substrato en las correspondientes imágenes de STM simuladas, permiten realizar una estimación cualitativa de la energía de interacción adsorbato-superficie. En este contexto el proceso de adsorción de la molécula DAPTC en las superficie Au(111) limpia fue caracterizado como una quimisorción débil, mientras que la adsorción sobre las superficies Au(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-I y Au(111)-c( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°)-I fueron considerados procesos de fisorción. En imágenes de STM simuladas para estados desocupados de DAPTC adsorbido en las superficies metálicas modificadas con yodo, en condiciones de bajo voltaje y valores intermedios para la isosuperficie de la densidad local de estados integrada, se manifiesta el fenómeno de *transparencia atómica*.



## CONTENIDO

LISTA DE ABREVIATURAS, 8

1.- INTRODUCCIÓN, 9

2.- OBJETIVOS, 11

3.- ANTECEDENTES, 13

3.1.- Superficies Metálicas Modificadas con Yodo, 13

3.2.- Adsorción de DAPTC en Superficies Metálicas, 15

3.3.- Simulación de Imágenes de Microscopía de Barrido por Efecto Túnel, 18

4.- METODOLOGÍA, 23

4.1.- Aspectos Teóricos, 23

4.2.- Aspectos Computacionales, 24

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN, 29

5.1.- Adsorbato: DAPTC, 29

5.2.- Substratos: Superficies de Oro Au(111) Modificadas con Yodo, 38

5.2.1.- Superficie Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I, 41

5.2.2.- Superficie Au(111)- $c(px\sqrt{3}-R30^\circ)$ -I, 44

5.3.- Adsorción de DAPTC en la Superficie Au(111), 54

5.3.1.- Simulación Molecular, 54

5.3.2.- Estructura Electrónica, 56

5.3.3.- Simulación de Imágenes de STM, 61

5.4.- Adsorción de DAPTC en Superficies de Oro Modificadas con Yodo, 66

5.4.1.- Estructura Electrónica, 67

5.4.2.- Simulación de Imágenes de STM, 72

6.- CONCLUSIONES, 79

7.- PERSPECTIVAS, 83

APÉNDICE.- Aproximación de Tersoff y Hamann a la corriente por efecto túnel en el STM, 85

AGRADECIMIENTOS, 93

REFERENCIAS, 95

## LISTA DE ABREVIATURAS

DAPTC	Dianhídrido 3,4,9,10 perilen-tetracarboxílico
fcc, FCC	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras
hcp, HCP	Estructura cristalina hexagonal compacta
STM	Microscopía de Barrido por Efecto Túnel
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
ADAM	Microscopía Auger de Distribución Angular
AES	Espectroscopía de Electrones Auger
LEED	Difracción de Electrones de Baja Energía
SXS	Dispersión de Rayos X Superficiales
TPD	Desorción Programada por Temperatura
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
TCS	Espectroscopía de Corriente Total
UPS	Espectroscopía de Fotoemisión Ultravioleta
PES	Espectroscopía de Fotoemisión
IPES	Espectroscopía de Fotoemisión Inversa
RHEED	Difracción de Electrones de Alta Energía Reflejados
DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad
DFT-LDA	Teoría de Funcionales de la Densidad en la Aproximación de Densidad Local
DFT-LDA/6-31G**	Método DFT-LDA utilizando un conjunto de bases 6-31G**
DFT-GGA	Teoría de Funcionales de la Densidad en la Aproximación del Gradiente Generalizado
DFT-FLAPW	Teoría de Funcionales de la Densidad con Potenciales sin Aproximaciones de Forma y Bases de Ondas Planas Aumentadas Lineales
INDO	Aproximación Intermedia del Traslape Diferencial
LCAO	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
DDE	Densidad de Estados
DDED	Densidad de Estados Desocupados
DLEI	Densidad Local de Estados Integrada (en un intervalo de energías)
HOMO	Orbital Molecular más Alto Ocupado
LUMO	Orbital Molecular más Bajo Desocupado
FWHM	Anchura a la mitad del máximo en una función gaussiana
$\theta$	Grado de cobertura del adsorbato (partículas de adsorbato / partículas en la primer capa de substrato, en la celda unitaria)
ML	Monocapa de adsorbato ( <i>MonoLayer</i> ) equivalente a un grado de cobertura $\theta = 1.0$



## 1.- INTRODUCCIÓN

La descripción a escala atómica de una molécula orgánica adsorbida en una superficie metálica obedece a necesidades de índole muy diversa. Éstas son desde las esencialmente teóricas hasta las orientadas al desarrollo de tecnologías de vanguardia. Por ejemplo, el conocimiento de la estructura y propiedades electrónicas de sistemas orgánicos y de los mecanismos de adsorción de tales sistemas en diversas superficies, proporciona los fundamentos indispensables para innovar los más variados procesos tecnológicos, tales como aquellos orientados a la elaboración de dispositivos optoelectrónicos, biotecnológicos, inhibidores de corrosión y aditivos para la deposición electrolítica, por mencionar sólo algunos.

Además, en el estudio de problemas de adsorción, usualmente se encuentra que cambios a escala atómica en la estructura de la superficie son decisivos en las propiedades finales que presentan [1]. Inclusive en investigaciones que utilizan el microscopio de barrido por efecto túnel para la manipulación atómica de sistemas [2] o la identificación de los sitios reactivos de una superficie [3], el conocimiento de la estructura y propiedades electrónicas del sistema estudiado es indispensable. Luego entonces, el desarrollo y consolidación de una metodología teórico-experimental para investigar detalles de escala atómica de moléculas orgánicas adsorbidas en superficies, es de gran utilidad en diversos ámbitos.

Por su sensibilidad a la estructura electrónica de superficies, la microscopía de barrido por efecto túnel (STM), en combinación con los métodos *ab initio* para calcular la estructura electrónica, constituye una de las herramientas con resolución atómica más eficaces para el estudio de superficies [4] y, sobre esta base, el estudio de la estructura y propiedades electrónicas de moléculas orgánicas adsorbidas en superficies metálicas puede ser abordado utilizando este método de investigación.

Por otro lado, se ha identificado que la microscopía de barrido por efecto túnel (STM), y también la microscopía de fuerza atómica (AFM), presentan los siguientes problemas: i) Distinguir en las imágenes producidas los detalles ocasionados por la instrumentación, ii) mejorar la resolución, iii) obtener información experimental significativa, y iv) interpretar las imágenes observadas [5]. Esta problemática es corroborada por los siguientes hechos: El número de estudios realizados con AFM es mucho mayor que los de STM, lo cual se debe en gran medida a que la interpretación de las imágenes de AFM es más directa que la de las imágenes de STM. También se ha detectado que numerosos trabajos de STM ofrecen interpretaciones pobres de las imágenes que obtienen, con un análisis muy limitado de las mismas. El cálculo de la estructura electrónica de la superficie estudiada contribuye de manera fundamental a la solución de estos problemas de STM.

Este trabajo de investigación doctoral se ha dividido en siete capítulos: Introducción, Objetivos, Antecedentes, Metodología, Resultados y Discusión, Conclusiones y Perspectivas. Los esfuerzos se concentran en la simulación de imágenes de STM de una monocapa de moléculas de DAPTC adsorbida a una superficie metálica modificada con yodo, con énfasis en lograr una interpretación eficaz de las correspondientes imágenes de STM experimentales. De manera colateral, al efectuar el estudio teórico de tal sistema, se obtiene información fundamental del mismo que permite caracterizar el problema de adsorción abordado. Se decidió estudiar la molécula DAPTC porque es rígida, se adsorbe planarmente a un substrato metálico, facilitando la interpretación de sus imágenes de STM. El DAPTC es un prototipo para el estudio de películas delgadas orgánicas con propiedades semiconductoras, posee coeficientes de extinción en el espectro visible elevados, no es tóxico, su costo de fabricación es bajo, es fotoestable, por lo que este material es muy útil en optoelectrónica, por ejemplo en la fabricación de transistores de efecto de campo, diodos emisores de luz, sensores o celdas solares.

## 2.- OBJETIVOS

### Objetivo general

Simular las imágenes de microscopía de barrido por efecto túnel (STM) de moléculas orgánicas adsorbidas en superficies de oro Au(111) limpia y modificadas con yodo, que permitan una interpretación eficaz de las correspondientes imágenes de STM experimentales, y una mejor caracterización del proceso de adsorción en tales sistemas.

### Objetivos específicos

- i) Calibrar dentro de la Aproximación de Tersoff y Hamann [6] la parte teórica de una metodología teórico-experimental para el estudio de moléculas orgánicas adsorbidas en sustratos metálicos limpios o modificados.
- ii) Calcular la estructura electrónica de superficies de oro Au(111) limpia y modificadas con yodo, así como de la molécula orgánica DAPTC aislada y adsorbida en tales sustratos.
- iii) Caracterizar el proceso de adsorción de DAPTC en las superficies de oro Au(111) limpia y modificadas con yodo, utilizando las respectivas imágenes de STM simuladas.



### 3.- ANTECEDENTES

Enseguida se presenta un resumen de los principales avances teóricos y experimentales sobre la adsorción de yodo y moléculas orgánicas en superficies metálicas, la teoría del microscopio de barrido por efecto túnel (STM) y la simulación de imágenes de STM, que constituyen los aspectos medulares del presente trabajo de investigación doctoral.

#### 3.1.- Superficies Metálicas Modificadas con Yodo

El plano (111) es uno de los más comunes en los metales con estructura cristalográfica cúbica centrada en caras (fcc), por lo que las superficies (111) son frecuentemente empleadas como sustratos en estudios de STM de la adsorción de moléculas orgánicas. Payne [7], utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT-LDA) con pseudopotenciales y bases de ondas planas, estudió la superficie de oro Au(111) y obtuvo la energía superficial de la misma. Cálculos realizados con DFT-GGA por Hammer y Norskov [8] indican que las superficies de oro son menos reactivas que las de otros metales nobles como el platino y el cobre, ante la adsorción de hidrógeno. La superficie Au(111) se reconstruye a ( $\sqrt{3} \times \sqrt{2}$ ), pero ante la adsorción de yodo o de algunas moléculas orgánicas [9], la reconstrucción es removida.

Con respecto a la interacción con moléculas orgánicas, en general las superficies de oro, plata y platino, al ser modificadas con una capa de átomos de yodo quimisorbida, son menos reactivas y se tornan hidrofóbicas [1]. Ambas propiedades son esenciales para lograr que la molécula orgánica en estudio sólo se fisisorba a la superficie metálica, aunque no exista garantía de que ello ocurra en todos los casos. La hidrofobicidad de las superficies metálicas modificadas con yodo es particularmente útil cuando el ambiente del experimento de STM es agua o una solución acuosa. Basados en evidencias experimentales, Kunitake [10] propone que las superficies de oro modificadas con yodo, al ser aún menos reactivas que las superficies limpias, pueden ser utilizadas en el estudio de moléculas orgánicas con la técnica de STM, constituyendo una alternativa al uso de sustratos de grafito pirolítico altamente orientado o de disulfuro de molibdeno.

Mediante estudios espectroscópicos de las superficies Au(111) y Pt(111) limpias y modificadas con yodo, Nagatani [11] encontró que las barreras de efecto túnel de las superficies modificadas son menores que las de las superficies limpias; y también que dichas barreras son menores en solución acuosa ácida que en vacío.

Estudios cronocoulombimétricos realizados por Chen [12] describen los aspectos termodinámicos de la adsorción de yodo en Au(111). El yodo se adsorbe como yoduro a la superficie de oro a través de un proceso de quimisorción. A bajos recubrimientos de yodo se forma un enlace polar Au-I, mientras que a altos recubrimientos tal enlace es covalente. En el trabajo también se reportan las energías libres de adsorción.

Las superficies Au(111)-I, Ag(111)-I y Pt(111)-I son estables y poseen estructura [1]. La capa de átomos de yodo adsorbida en estas superficies metálicas ha sido estudiada por diferentes técnicas: Microscopía Auger de Distribución Angular (ADAM) [13], Espectroscopía de Electrones Auger (AES) [14], Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED) [15, 16] y Microscopía de Barrido por Efecto Túnel (STM) [17], entre otras. Las estructuras de las superficies Au(111)-I, Pt(111)-I y Ag(111)-I, bajo diferentes ambientes y condiciones, ha sido reportada por Haiss [18], Tao [19], Batina [15], Huang [20], Itaya [17], Yamada [14], Frank [13], Schardt [21], Inukai [22] y Lucas [23], entre otros. Se sabe que a grados de cobertura de 0.33 ML (*monolayer*) la fase estable es  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Ocko [24], mediante estudios de dispersión de rayos X superficiales (SXS), mostró que el yodo adsorbido forma dos fases inconmensurables:  $c(p\sqrt{3}-R30^\circ)$  a coberturas de 0.37-0.41 ML, mientras que a coberturas mayores se forma la fase hexagonal rotada. Batina [15] muestra que la fase  $c(p\sqrt{3}-R30^\circ)$  presenta compresión uniaxial al incrementar el potencial de electrodo, disminuyendo la magnitud de su vector de celda unitaria  $p$  de 3 a 2.5 veces la magnitud del correspondiente vector de la celda unitaria del sustrato limpio; y que cuando  $p=3$  la estructura  $c(p\sqrt{3}-R30^\circ)$  es equivalente a la fase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Tkatchenko y Batina [25], utilizando un modelo geométrico de empaquetamiento de esferas desiguales, describen el fenómeno de compresión uniaxial de la fase de yodo  $c(p\sqrt{3}-R30^\circ)$  en la superficie Au(111) e

indican las posiciones de los átomos de yodo en relación con las posiciones de los átomos de oro de la superficie.

Los sitios de adsorción de yodo en la superficie Pt(111) son reportados, por un lado por Schardt [21] utilizando STM en aire, y por otro lado por Jo [26] empleando las técnicas de Desorción Programada por Temperatura (TPD), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y mediciones del cambio en la función trabajo.

Migani e Illas [27] recientemente realizaron un extenso estudio teórico de la estructura y el enlace de halógenos adsorbidos en las superficies (111), (110) y (100) de varios metales de transición, incluido el oro. Utilizaron la Teoría de Funcionales de la Densidad en la Aproximación del Gradiente Generalizado (DFT-GGA) con condiciones periódicas y bases de ondas planas; su estudio incluye la obtención de las siguientes propiedades de los sistemas estudiados: distancia metal-halógeno, frecuencias vibracionales, energías de adsorción, ionicidad del enlace. En relación a la ionicidad del enlace encontraron que las superficies con función trabajo más alta presentan un enlace metal-halógeno más covalente.

### **3.2.- Adsorción de DAPTC en Superficies Metálicas**

La adsorción de moléculas orgánicas en sustratos metálicos ha sido estudiada con diversos propósitos utilizando técnicas de investigación de propiedades de la superficie. Azzaroni [28] ha estudiado la reactividad electroquímica de tiourea adsorbida en Au(111) a través de los cambios observados en sus imágenes de STM. Weiss [29], al estudiar la adsorción de benceno en Rh(111) encontró que la apariencia de la imagen de STM depende del sitio en que el benceno se adsorbe a la superficie metálica.

Dependiendo del sustrato las moléculas orgánicas se fisisorben o se quimisorben, forman arreglos ordenados o no los forman, remueven la reconstrucción del sustrato o no la remueven. Los estudios experimentales de la adsorción de moléculas orgánicas en diferentes sustratos suelen ir acompañados de cálculos teóricos con diversos niveles de teoría, desde cálculos de mecánica molecular y semiempíricos hasta cálculos con métodos *ab initio*, siendo abundantes aquellos que utilizan la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

La estructura electrónica de películas delgadas de DAPTC ha sido estudiada por Gerasimova [30] con Espectroscopía de Corriente Total (TCS), obteniendo el espectro de la densidad de estados desocupados (DDED). Se encontró que el mismo depende de los fragmentos de la molécula. Por otro lado, mediante Espectroscopías de Fotoemisión Ultravioleta (UPS) y de Fotoemisión Inversa (IPES), Hill [31] obtuvo la densidad de estados (ocupados y desocupados) así como una magnitud para la brecha energética entre el orbital más alto ocupado y el orbital más bajo desocupado (HOMO-LUMO) de aproximadamente 5 eV, resultados que reprodujo con cálculos realizados con el método semiempírico INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*).

Un estudio de STM de la adsorción de DAPTC sobre grafito realizado por Seo [32] indica que los contrastes observados en las imágenes de STM dependen de la orientación y posición en que la molécula se adsorbe, lo cual atribuyen al diferente traslape entre los orbitales del adsorbato y del sustrato; también establece que el HOMO y LUMO no son suficientes para interpretar las imágenes de STM del adsorbato, requiriéndose considerar todos sus orbitales moleculares. Mediante Espectroscopía de Corriente Total (TCS), Komolov [33] estudió el efecto de la interacción adsorbato-sustrato en el espectro de la densidad de estados desocupados (DDED) y encontró que la fuerza de la interacción se relaciona con el grado de perturbación de dicho espectro. La molécula DAPTC se adsorbe débilmente en el semiconductor ZnO(0001), mientras que sobre Cu(111) se adsorbe con mayor fuerza.

La adsorción de DAPTC en superficies de plata ha sido estudiada por Jung [34], Hauschild [35], Eremtchenko [36], Umbach [37], Glockler [38] y Seidel [39], entre otros, encontrando que la molécula se quimisorbe a la superficie metálica sin disociarse, pero distorsionándose en la región donde se ubican los oxígenos carboxílicos, siendo su energía de enlace de 5.8 eV. El enlace primario entre la molécula y el metal se establece a través del esqueleto de perileno, siendo el anillo aromático central el centro de quimisorción. Con respecto al papel de los anhídridos carboxílicos de DAPTC, Hauschild [35] propone que forman un enlace débil con el metal, mientras que Jung [34] establece que al interactuar con la



superficie distorsionan la molécula de DAPTC. Eremtchenko [36] encuentra que debido a la electronegatividad de los oxígenos la región del esqueleto perilénico se hace más positiva, lo cual incrementa la atracción de la molécula por los electrones libres de la superficie metálica. Umbach [37] encuentra que si el enlace con el sustrato es demasiado fuerte o demasiado débil la calidad de la película de DAPTC se deteriora drásticamente o pierde el orden de largo alcance. Glockler [38] reportó que los orbitales moleculares involucrados en el enlace son el LUMO, los tres orbitales  $\pi$  más altos ocupados (localizados en el esqueleto de perileno) y el orbital 5s de la plata. Al comparar con las simetrías observadas en las imágenes de STM experimentales, encuentra que el LUMO de DAPTC es el orbital dominante en la formación de la imagen de STM. La energía del LUMO obtenida con IPES es 0.5 eV mayor que el nivel de Fermi y sugieren que esta banda de orbitales derivadas del LUMO es ensanchada por la interacción con los orbitales de plata, teniendo una región pobremente ocupada abajo del nivel de Fermi y otra región de estados desocupados arriba del nivel de Fermi. La contribución de los estados de plata a este orbital híbrido es tan pequeña que su simetría y localización es prácticamente idéntica al LUMO de la molécula aislada, y por lo tanto los contrastes observados en las imágenes de STM para la molécula quimisorbida (en Ag(111)) o fisorbida (en grafito o MoS<sub>2</sub>) son muy similares, pues en todos los casos el efecto túnel ocurre por medio de este orbital. Seidel [39], mediante simulación molecular de DAPTC adsorbido en Ag(110), calcula los sitios de adsorción de la molécula orgánica.

Si el mezclado de orbitales del adsorbato y sustrato es grande, se forman orbitales híbridos de menor simetría y muy distintos a los de la molécula aislada, como ocurre con el benceno adsorbido en Rh(111) o Pt(111) [40]. No se obtiene resolución submolecular en DAPTC adsorbido en Ni(111) debido a la fuerte contribución proveniente de los estados *d* metálicos.

Con respecto a la adsorción de DAPTC en Au(111) Fenter [41] encontró que no remueve la reconstrucción ( $\sqrt{3}\times\sqrt{2}$ ) de la superficie metálica, y no se observa distorsión del DAPTC. Para este sistema se han reportado las estructuras alfa y beta-DAPTC, en las que las moléculas poseen orientaciones ligeramente

diferentes [42] y los puntos reticulares de la monocapa orgánica coinciden con líneas reticulares del sustrato y no con puntos del mismo (*coincidencia punto-a-línea*). Mannsfeld y Fritz [43] a través de simulaciones moleculares encuentran que la *coincidencia punto-a-línea* del adsorbato sobre el sustrato es favorecida energéticamente sobre una orientación arbitraria del adsorbato, y la misma es atribuida a la interacción con el sustrato. Chizhov [44] reporta la formación de una fase cuadrada para este mismo sistema.

Itaya, Batina y Kunitake [17] han realizado estudios de STM *in situ* de la adsorción de diversas moléculas orgánicas en diferentes superficies modificadas con yodo. Algunas de las moléculas estudiadas son porfirinas, fenilen-divinileno de metil-piridinio (PPV) y cristal violeta y se describe la forma en que se orientan y autoensamblan en el sustrato. Kunitake [45] y colaboradores refieren que las moléculas de porfirinas adsorbidas en Au(111) se observan desordenadas, mientras que sobre la superficie de Au(111)-I se autoensamblan ordenadamente. Este resultado permite establecer la hipótesis de la fisisorción de la molécula orgánica al sustrato modificado con yodo, pues sugiere que la energía de interacción (débil) entre las moléculas de adsorbato es del mismo orden de magnitud que la energía de adsorción a la superficie Au(111)-I. Batina [46] corrobora estas observaciones mediante estudios de STM en ambiente electroquímico. Hasta el momento no existe ningún estudio teórico para DAPTC adsorbido en una superficie modificada con yodo.

### **3.3.- Simulación de Imágenes de Microscopía de Barrido por Efecto Túnel**

El tratamiento dado por Bardeen [47] en 1961, al efecto túnel a través de la teoría de muchos cuerpos, resultó ser crucial para el desarrollo del microscopio de barrido por efecto túnel (STM), inventado por Binnig [48] en 1981. El formalismo de Bardeen para obtener la corriente por efecto túnel, constituye la base sobre la cual se contruyen todos los modelos del STM basados en la teoría de perturbaciones. Estos modelos son aplicables cuando los estados de la muestra y la punta se encuentran débilmente acoplados. Inclusive para los modelos de dispersión, el hamiltoniano de transición de Bardeen es un excelente punto de

partida para el desarrollo en serie de potencias de la interacción punta-muestra, según ha sido mostrado por Feuchtwang [49] , Noguera [50] y Pendry [51].

Los elementos esenciales de un modelo teórico del STM incluyen: i) descripción de la superficie (muestra), ii) descripción de la punta y, iii) aproximación a la corriente por efecto túnel. A continuación se presenta un resumen de las características de los principales modelos perturbativos y de dispersión para el STM.

Entre los modelos del STM, quizás la aproximación de Tersoff y Hamann [6] es uno de los más significativos porque representa el ideal que los modelos de esta naturaleza persiguen: Interpretar las propiedades de la superficie (muestra) libre de la influencia del instrumento de medición (punta del STM). En este modelo la superficie es representada exactamente, mientras que la punta se modela como un pozo de potencial esférico local con determinada curvatura. Utilizando el hamiltoniano de transición de Bardeen para la interacción punta-superficie, se obtiene que la corriente por efecto túnel es proporcional a la densidad local de estados de la superficie en el nivel de Fermi, en la posición de la punta del STM. El régimen del experimento en que este modelo es aplicable debe satisfacer las siguientes condiciones: i) la teoría de perturbaciones es válida para la interacción punta-muestra, ii) existe una región entre la punta y la muestra donde el potencial tiene un valor igual al del vacío y, iii) el estado de la punta que predomina en el fenómeno de efecto túnel es un estado  $s$ .

Lang [52] propuso un modelo perturbativo del STM particularmente útil para el estudio de átomos adsorbidos en superficies metálicas. Dicho modelo consiste de dos superficies metálicas separadas por una pequeña región de vacío, en la que se calcula la corriente por efecto túnel. El modelo de Lang conserva las características esenciales establecidas en el modelo de punta de onda  $s$ . La superficie es modelada como *jellium* con un átomo de muestra adsorbido, mientras que la punta del STM también es modelada como *jellium* con un átomo de sodio adsorbido. Al igual que la aproximación de Tersoff y Hamann, el modelo de Lang reporta que a bajos voltajes las imágenes de STM representan un contorno de

superficie de la densidad local de estados de la muestra, en el nivel de Fermi y en la posición de la punta.

Ante la insuficiencia de la aproximación de Tersoff y Hamann para explicar diversos resultados experimentales, como las grandes corrugaciones en grafito y en superficies metálicas compactas, se construyeron nuevos modelos que, aunque perturbativos, incluían una descripción más completa de la estructura electrónica de la punta del STM, en particular la participación de estados con momento angular ( $p, d$ ) en el transporte electrónico hacia la muestra. A esta categoría pertenecen los modelos del STM propuestos por Lawunmi-Payne [53], Tersoff [54], Chung [55], Tsukada [56] y Chen [57].

En el trabajo de Tsukada [56] las estructuras electrónicas de la punta y la superficie son calculadas utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad en la Aproximación de Densidad Local (DFT-LDA) y orbitales formados por una Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO). Para la punta se considera un modelo de cúmulos de 10-20 átomos, y para la superficie un modelo de condiciones periódicas.

A continuación se mencionan las aportaciones de Chen [57] a la teoría del STM. En primer lugar adicionó el efecto de polarización (o de van de Waals) al formalismo de Bardeen [47]; en segundo lugar realizó un estudio de la influencia de los estados electrónicos de la punta y las interacciones punta-muestra en la corriente por efecto túnel, encontrando que los elementos de matriz de transición por efecto túnel tienen formas sencillas; y en tercer lugar, estudia el efecto en la imagen de STM si algún estado  $d$  dominara el fenómeno de transmisión por efecto túnel, lo que es especialmente importante para los metales de transición.

Conforme la distancia de separación entre la punta y la muestra se reduce, el potencial de interacción entre ambos sistemas aumenta. A distancias de separación entre 100 y 10 Å, aproximadamente, sólo se observan interacciones de van der Waals en el STM y el estudio de la superficie puede ser abordado simplemente por la teoría de perturbaciones independiente del tiempo [57].

Cuando tal separación toma valores entre 3 y 10 Å, aproximadamente, además de que las interacciones de largo alcance continúan, ocurre una corriente por efecto túnel de la punta a la muestra, o viceversa. Si el potencial de interacción entre la punta y la muestra es pequeño, la superficie puede ser estudiada por algún método de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, por ejemplo, con la aproximación de Tersoff y Hamann [6]. Pero, si el potencial de interacción entre la superficie y la muestra es grande, la teoría de perturbaciones pierde validez y se requiere de una teoría más general para estudiar la muestra, por ejemplo la teoría de dispersión [58].

A distancias de separación punta-muestra menores a 3 Å subsisten las interacciones de van der Waals y la transición electrónica por efecto túnel, adicionándose interacciones de intercambio y correlación, de corto alcance. Esta suma de interacciones hacen el potencial de interacción punta-muestra además de grande, muy complejo. De aquí que bajo este régimen la interpretación de los resultados de un experimento de STM requiere no solamente de una teoría general (como la de dispersión), sino también la incorporación de potenciales realistas a la misma [58].

La forma extrema de interacción punta-muestra ocurre en el contacto físico de ambos sistemas. Desde antes que ello ocurra, la barrera aparente de efecto túnel se ha colapsado y la transferencia electrónica ya no ocurre por efecto túnel, sino a través de algún mecanismo de transporte balístico [59] y, por otro lado, las fuerzas interatómicas adquieren un papel predominante.

Los fundamentos teóricos para tratar el efecto túnel con la teoría de dispersión existían ya desde la consolidación de la mecánica cuántica y con el advenimiento del STM no sólo se construyeron modelos del mismo basados en la teoría de perturbaciones, sino también con la teoría de dispersión. Los primeros modelos de este tipo se deben a García [60], Stoll [61] y Feuchtwang [49]; en tanto que algunos de los más recientes fueron propuestos por Ivanov, Pendry, Todorov y Mier-Wingreen (ver [58]) entre otros. En general estos modelos se basan en el formalismo de Lippman-Schwinger de la dispersión y obtienen fórmulas tipo Landauer para la corriente por efecto túnel [58].

Recientemente Hofer [62] realizó una simulación muy realista de la operación del STM a corriente constante con diferentes distancias de separación entre la muestra y la superficie, abarcando todos los regímenes de interacción punta-muestra posibles, desde el de van de Waals hasta el de contacto. El modelo de la punta del STM que utilizó incluye cinco capas de W(100) con un átomo (W, Re, Os, Ir, Pt, Au) en su extremo que posee estados s, p y d. La superficie se representó con un modelo de condiciones periódicas. La punta y la superficie se relajan totalmente utilizando dinámica molecular *ab initio* (DFT con pseudopotenciales ultrasuaves). La estructura electrónica de las capas relajadas se obtiene con DFT-FLAPW (*Density Functional Theory-Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*). Para la simulación de imágenes de STM la corriente se calcula con la teoría de perturbaciones a geometría congelada. Se calculan también fuerzas y desplazamientos atómicos. Ocurren grandes desplazamientos atómicos en la superficie y en la punta que alteran la medición de distancias y la formación de la imagen de STM. Para sistemas metálicos, se encuentra que el experimento de STM es estable a distancias de separación punta-muestra mayores a 4.5 Å. Encontraron que a distancias de separación punta-muestra menores a 3 Å el tratamiento de las relajaciones es fundamental, y si no son consideradas, el método de dispersión no mejora al de la aproximación de Bardeen.

Con especial interés teórico y práctico, el fenómeno de *transparencia atómica* en imágenes de STM ha sido observado en moléculas débilmente adsorbidas al sustrato; *consiste en la posibilidad de visualizar el sustrato ante la aparente invisibilidad del adsorbato a la punta del STM*. La transparencia atómica en imágenes de STM experimentales ha sido reportada en 1990 por Mizutani [73], quien encontró que moléculas de cristales líquidos adsorbidas en grafito observan este fenómeno a bajos voltajes. En tanto Tsukada [74], en 1993, utilizando DFT predice el mismo fenómeno para benceno adsorbido en grafito, y al mismo tiempo justifica analíticamente que ocurra a bajos voltajes.

## 4.- METODOLOGÍA

### Aspectos Teóricos

Una imagen de STM, obtenida en el modo de corriente constante, exhibe la variación espacial de la altura de la punta del microscopio con respecto a la superficie examinada, a la que la corriente por efecto túnel medida tiene un valor constante; es decir, muestra una isosuperficie de corriente por efecto túnel [57].

Según el modelo de punta-de-ondas ( Tersoff y Hamann [6]) la corriente por efecto túnel se obtiene por

$$I_t = const \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_i - E_F), \quad (1)$$

donde  $\psi_i$  es la función de onda de la muestra con eigenenergía  $E_i$ , y  $E_F$  es la energía de Fermi;  $\vec{r}_0$  representa las coordenadas del centro de curvatura de la punta. La deducción de la ecuación (1) a partir del modelo de efecto túnel de Bardeen es presentada como Apéndice al final de este trabajo.

Ya que en la formación de imágenes de STM, debido a la aplicación de una diferencia de potencial, las principales contribuciones provienen de los estados cercanos al nivel de Fermi, la fórmula de Tersoff y Hamann [6] se extiende a un intervalo de energía y ahora la corriente por efecto túnel se calcula por

$$I_t = const \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho(\vec{r}, E) dE \quad (2)$$

donde

$$\rho(\vec{r}, E) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \delta(E - E_i) \quad (3)$$

es la densidad local de estados,  $V$  la diferencia de potencial aplicada y  $e$  la magnitud de la carga del electrón.

Nótese que en sólidos metálicos, al ser sistemas de capa abierta, el nivel de Fermi contiene tanto al HOMO como al LUMO; mientras que en sólidos semiconductores o aislantes el nivel de Fermi es interpolado entre el HOMO y el LUMO, localizándose dentro de la correspondiente brecha de energía prohibida. Por esta razón, si la diferencia de potencial aplicada es positiva la corriente por

efecto túnel se construye con los estados desocupados; y si tal diferencia de potencial es negativa, la corriente se construye con los estados ocupados.

Por integración, (2) queda

$$I_t = const \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r}_0)|^2, \quad (4)$$

donde  $\psi_i$  representa cada uno de los estados que contribuyen a la corriente por efecto túnel, cuya eigenenergía pertenece al intervalo  $(E_F, E_F + eV)$ .

La sumatoria en la ecuación (4) constituye la densidad electrónica parcial a partir de la cual se simula la imagen de STM y que aquí denominaremos *Densidad Local de Estados Integrada (DLEI)*:

$$DLEI = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r}_0)|^2, \quad (5)$$

o bien,

$$DLEI = \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho(\vec{r}, E) dE. \quad (6)$$

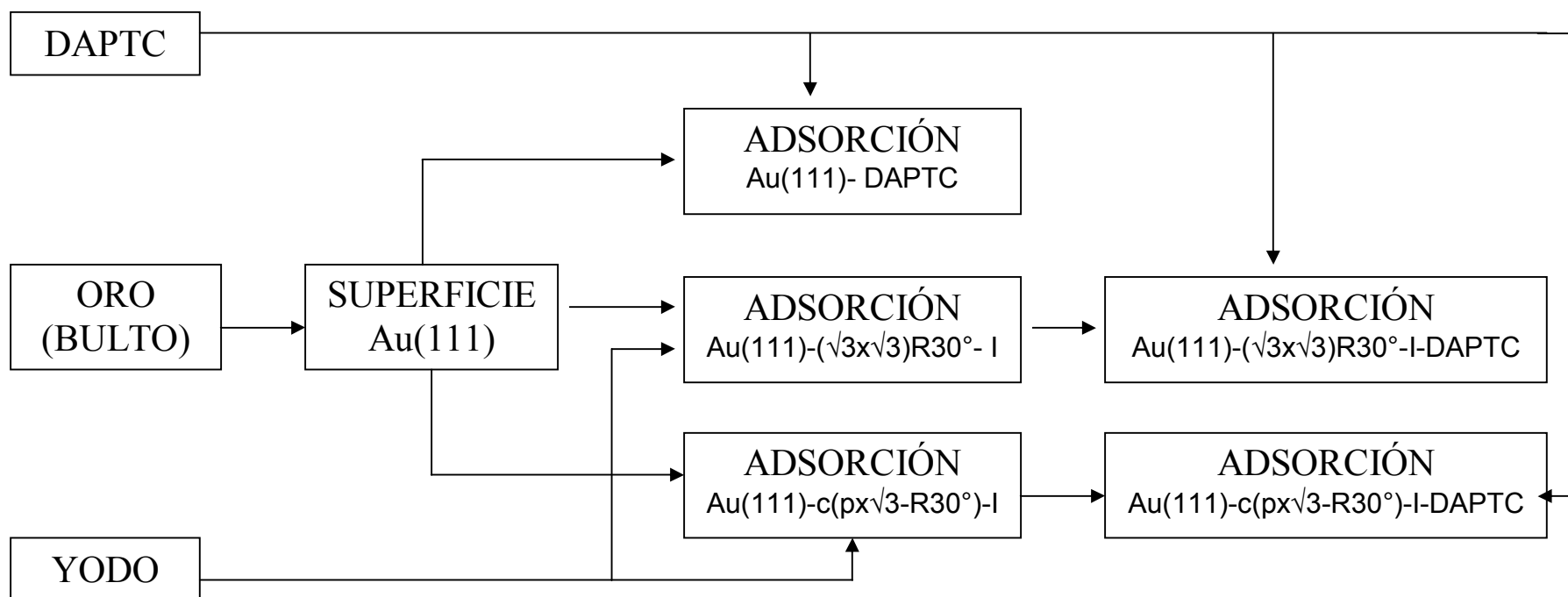
En resumen, para simular una imagen de STM en el modo de corriente constante con el método de Tersoff y Hamann: i) primero se calcula la estructura electrónica de la superficie estudiada, ii) después se selecciona el intervalo de energía desde el nivel de Fermi que se utilizará en la simulación de la imagen, y iii) finalmente, se evalúa *DLEI* utilizando la ecuación (5) o (6) para un valor de isosuperficie dado.

### **Aspectos computacionales**

En este trabajo se simularon las imágenes de STM en el modo de corriente constante de la molécula orgánica DAPTC adsorbida en la superficie Au(111) limpia y modificadas con yodo Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I y Au(111)-c(px $\sqrt{3}$ -R30°)-I. Las imágenes de STM del adsorbato y de los substratos aislados también fueron simuladas. La Figura 4.1 muestra la secuencia en que estos sistemas fueron estudiados.



FIGURA 4.1.- Diagrama de bloques de los sistemas estudiados para simular las imágenes de STM de la molécula orgánica DAPTC adsorbida en superficies de oro Au(111) limpia y modificada con yodo.



La geometría inicial de los sistemas que incluyen la molécula DAPTC fueron obtenidas con métodos de mecánica molecular implementados en el programa *Insight II* [63]. Dada la planaridad y rigidez del DAPTC no se requirió un estudio conformacional para encontrar su configuración molecular más estable. Sin embargo, para obtener la configuración de mínima energía de dicha molécula adsorbida en la superficie de oro Au(111) se exploró la superficie de energía potencial a través de muestreos de Monte Carlo, utilizando un campo de fuerza que supone fisiorción entre el DAPTC y la superficie metálica, la cual se mantuvo congelada. Estos cálculos proporcionaron parámetros geométricos importantes para iniciar el cálculo de la estructura electrónica del sistema con un costo computacional menor.

La geometría inicial de las superficies de oro Au(111) limpia y modificadas con yodo fueron obtenidas de la información experimental disponible [75], [76]. La superficie Au(111) limpia fue modelada mediante una supercelda simétrica formada por cinco capas atómicas y una región de vacío igual a seis veces el espaciamiento interplanar con índices de Miller (111). De igual forma la adsorción de yodo en Au(111) fue modelada con superceldas simétricas basadas en la supercelda ya descrita para Au(111).

Sin embargo, la adsorción de DAPTC sobre la superficie Au(111) fue modelada utilizando solamente tres capas atómicas de oro (y una capa de átomos de yodo adicional para el caso de las superficies de oro modificadas), permitiendo la adsorción únicamente en una cara; el uso de superceldas simétricas para calcular estos sistemas implica tiempos de cómputo demasiado largos para los programas empleados en este trabajo.

Los cálculos de los sistemas que se estudiaron con métodos de estructura electrónica fueron realizados con el programa *ABINIT* [64], utilizando el método DFT-LDA con pseudopotenciales y bases de ondas planas. Los pseudopotenciales empleados fueron generados con el método Troullier-Martins

por D. C. Allan y A. Khein; consideran 1, 4, 6, 7 y 11 electrones de valencia para el hidrógeno, carbono, oxígeno, yodo y oro respectivamente. Los dos últimos pseudopotenciales incluyen corrección relativista escalar. Las gráficas de densidad de estados (DDE) y las isosuperficies de la Densidad Local de Estados Integrada (*DLEI*) definida por la ecuación (6) fueron obtenidas empleando utilerías del mismo programa. La visualización de las isosuperficies de *DLEI* (imágenes de STM simuladas) fue realizada con el programa *XcrySDen* [65].

Para efectos de comparación, la estructura electrónica de la molécula DAPTC también fue calculada con el método DFT-LDA, empleando todos los electrones del sistema y conjuntos de bases localizadas, utilizando el programa *Gaussian 98* [66]. Los cubos de densidad de los orbitales moleculares cercanos al nivel de Fermi fueron calculados con utilerías del mismo programa; sin embargo, tanto la densidad de estados como la evaluación de *DLEI* con la ecuación (5), fueron obtenidas por medio de programas hechos en nuestro grupo de investigación. La visualización de las isosuperficies de *DLEI* (imágenes de STM simuladas) fue realizada con el programa *Insight II* [63].

Todos los cálculos de la estructura electrónica fueron hechos a cero kelvin; sin embargo, el efecto de la temperatura en las imágenes de STM simuladas fue estudiado para la fase de yodo  $c(px\sqrt{3}-R30^\circ)$  adsorbida en la superficie Au(111). En este estudio se emplearon utilerías de *ABINIT* [64] basadas en el trabajo de Verstraete y Gonze [67] sobre cálculos con DFT a temperatura finita. Se encontró que en este sistema el efecto de la temperatura en la simulación de las imágenes de STM es muy pequeño.

La infraestructura de cómputo utilizada en los estudios de mecánica molecular y en la visualización de las imágenes de STM simuladas, fue una estación de trabajo para visualización de alto rendimiento (SGI Octane 12000, 256 MB de RAM). Para efectuar los cálculos de estructura electrónica se utilizó la infraestructura del Laboratorio de Visualización y Supercómputo en Paralelo de la UAM-Iztapalapa. Para calcular la adsorción de la molécula orgánica en las superficies metálicas, limpia y modificada con yodo, se requirió de procesadores *Itanium* con memoria RAM de 5 GB.



## 5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1.- Adsorbato: DAPTC

La molécula DAPTC, dianhídrido 3,4,9,10 perilen-tetracarboxílico, es rígida y plana; no requiere de un estudio conformacional para conocer el conformero de mínima energía (Figura 5.1).

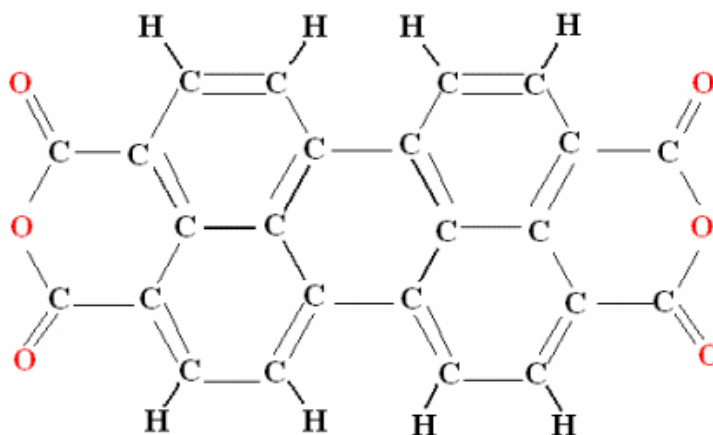


Figura 5.1.- Dianhídrido 3,4,9,10 perilen-tetracarboxílico (DAPTC).

### Efecto del número de estados que verifican el efecto túnel

La Figura 5.2 presenta una gráfica de la densidad de estados (DDE) de DAPTC obtenida con *Gaussian 98* [66], utilizando el método DFT-LDA/6-31G\*\*. Los números colocados encima de algunos picos señalan el número de estados que contribuyen a la corriente por efecto túnel ( $n$ ) cuando el intervalo de energía utilizado en la simulación de la imagen de STM abarca desde el nivel de Fermi hasta la eigenenergía ubicada en la mitad de la anchura del pico considerado.

La Figura 5.3 muestra las imágenes de STM de DAPTC simuladas para estados ocupados y desocupados cercanos al nivel de Fermi, variando el número de estados que contribuyen a la corriente por efecto túnel ( $n$ ) y manteniendo constante el valor de isosuperficie ( $K$ ) de la Densidad Local de Estados Integrada (DLEI), definida por la ecuación (5) del capítulo 4.

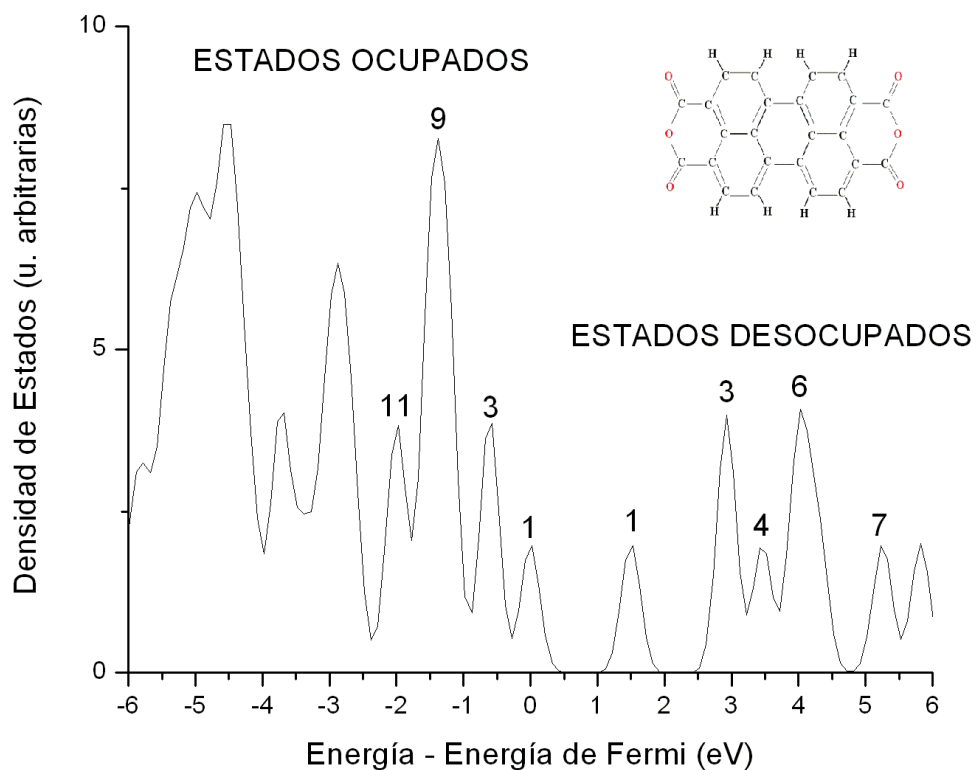
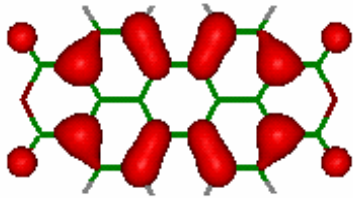


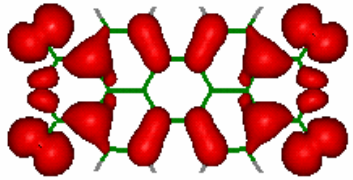
Figura 5.2.- Densidad de estados de la molécula DAPTC aislada. El número de estados que contribuyen a la corriente por efecto túnel ( $n$ ), encima de algunos picos de la gráfica, corresponde a la variable  $n$  contenida en la sumatoria de la Ecuación (5) del capítulo 4. Aquí la DDE fue obtenida introduciendo un factor de suavizado  $\lambda = 0.2$  en funciones gaussianas  $\exp(-\varepsilon^2/\lambda^2)$  centradas en los niveles de energía. En la gaussiana que representa el LUMO, entre 1 y 2 eV, se puede apreciar que este suavizado equivale a un FWHM de aproximadamente 0.5 eV.

Puede observarse claramente que las imágenes de STM simuladas para los estados ocupados y desocupados, son moduladas significativamente por el número de estados que verifican el efecto túnel. Al incrementar la cantidad de estados se obtiene una imagen simulada de apariencia más compleja pero, cuando alcanza un valor suficientemente grande ( $n > 6$  o  $n > 4$  para estados ocupados o desocupados, respectivamente), dicha apariencia converge en una topología caracterizada por la agrupación de cuatro estructuras circulares.

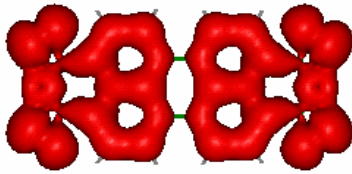
ESTADOS OCUPADOS



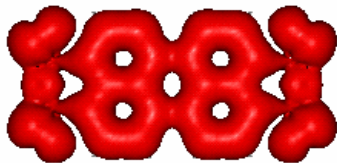
$n = 1$



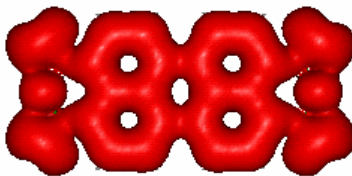
$n = 3$



$n = 6$

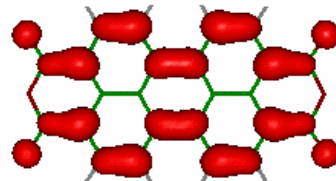


$n = 9$

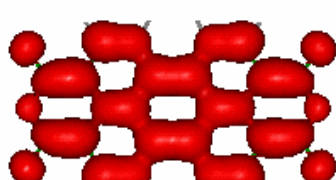


$n = 11$

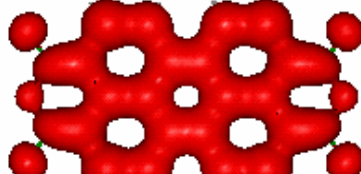
ESTADOS DESOCUPADOS



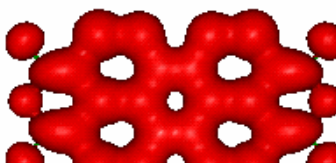
$n = 1$



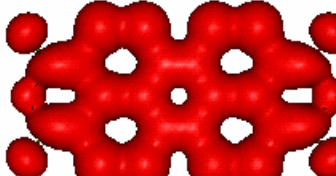
$n = 3$



$n = 4$



$n = 6$



$n = 7$

Figura 5.3.- Imágenes de STM simuladas para DAPTC como función del número de estados ( $n$ ) que verifican el efecto túnel. El valor de isosuperficie ( $K$ ) de  $DLEI$  es 0.001.

### **Efecto del valor de isosuperficie de la *Densidad Local de Estados Integrada (DLEI)***

Un número fijo de estados que contribuyen a la corriente por efecto túnel,  $n$ , equivale a mantener constante la diferencia de potencial entre la muestra y la punta del STM (ver ecuaciones (2) y (4)). Bajo estas condiciones la corriente por efecto túnel es proporcional a la Densidad Local de Estados Integrada (*DLEI*),

$$I_t = const \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r}_0)|^2, \quad (4)$$

donde

$$const = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) R^2 \kappa^{-4} \exp(2\kappa R),$$

$$DLEI = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r}_0)|^2,$$

$V$  es la diferencia de potencial aplicada,  $\phi$  es la función trabajo de la superficie,  $D_t$  es la densidad de estados por unidad de volumen de la punta,  $R$  es el radio de curvatura de la punta, y

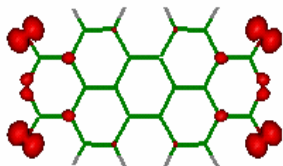
$$\kappa = (2\pi/\hbar)(2m\phi)^{1/2}.$$

Por lo tanto, al variar el valor de isosuperficie ( $K$ ) de *DLEI* la corriente por efecto túnel cambia proporcionalmente, siempre que la función trabajo de la superficie y las propiedades de la punta del microscopio no cambien.

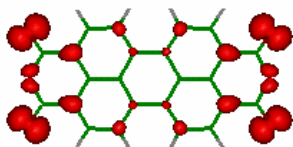
Diferentes valores de isosuperficie ( $K$ ) de *DLEI* han sido considerados para simular las imágenes de STM de la molécula DAPTC que se presentan en la Figura 5.4. Se ha tomado como referencia el caso en que tres estados contribuyen a la corriente por efecto túnel ( $n = 3$ ), tanto para estados ocupados como para estados desocupados. Se observa que la apariencia de las imágenes de STM simuladas también depende del valor de isosuperficie ( $K$ ) de *DLEI*. Para valores de isosuperficie pequeños se aprecia poca resolución de las imágenes, mientras que para valores de isosuperficie grandes la contribución de los orbitales moleculares a la imagen es muy pequeña, y por lo mismo de poca utilidad. Sin embargo, utilizando valores de isosuperficie ( $K$ ) intermedios para *DLEI* se obtienen imágenes de STM simuladas ricas en detalles y con buena resolución.



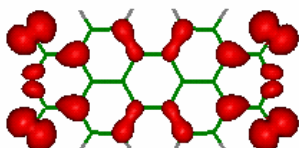
ESTADOS OCUPADOS



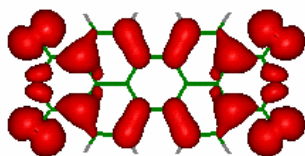
$K = 0.0100$



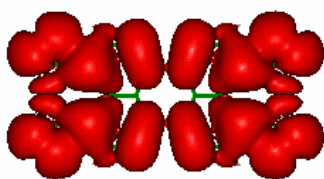
$K = 0.0050$



$K = 0.0025$

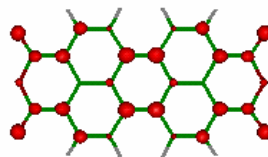


$K = 0.0010$

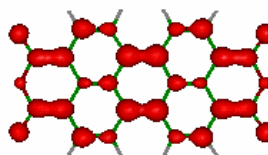


$K = 0.0001$

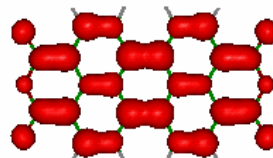
ESTADOS DESOCUPADOS



$K = 0.0100$



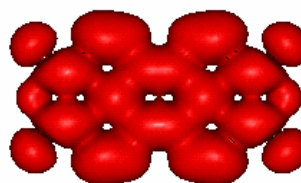
$K = 0.0050$



$K = 0.0025$



$K = 0.0010$



$K = 0.0001$

Figura 5.4.- Imágenes de STM simuladas para DAPTC con número de estados ( $n$ ) que verifican el efecto túnel igual a 3 y diferentes valores de isosuperficie ( $K$ ) de *DLEI*.

## **Bases Localizadas vs Bases de Ondas Planas**

J. Ireta [68] y S. B. Andrews [69], por separado, realizaron estudios comparativos del comportamiento del método DFT-LDA utilizando, por un lado, todos los electrones del sistema y bases localizadas y, por otro lado, pseudopotenciales y bases de ondas planas. Andrews encontró que con un número suficientemente grande de ondas planas se logran los mismos resultados obtenidos con bases localizadas grandes, recomendando el método de ondas planas para el estudio de moléculas grandes y de especies adsorbidas en superficies, pues presentan un escalamiento favorable. Ireta, empleando moléculas diatómicas, encontró que el uso de pseudopotenciales no afecta el cálculo de las propiedades (longitud de enlace, frecuencia vibracional) de dichos sistemas, y que la densidad electrónica de estados de valencia en la proteína cisteína es bien descrita con energías de corte igual o mayor que 20 Ry, cuando se utilizan bases de ondas planas.

En virtud de que la estructura electrónica del resto de los modelos estudiados en el presente trabajo ha sido calculada con el método DFT-LDA utilizando pseudopotenciales y bases de ondas planas, éste se ha utilizado para calcular nuevamente la estructura electrónica de DAPTC, con el doble propósito de, por un lado, compararla con aquella obtenida por el método DFT-LDA empleando todos los electrones de la molécula y bases localizadas, y por otro lado, homogeneizar los cálculos a un mismo método.

La Figura 5.5 compara la densidad de estados de DAPTC obtenida utilizando bases localizadas con la obtenida utilizando bases de ondas planas. En general se puede apreciar que el espectro de DDE calculado con bases de ondas planas está comprimido en relación al espectro de DDE obtenido con bases localizadas, el cual se observa más extendido. Esta característica del espectro de DDE se explica porque el tamaño de la base de ondas planas está convergido con relación a la energía total; mientras que el conjunto de bases localizadas utilizadas en este cálculo (6-31G\*\*), no. A mayor tamaño de base mayor compresión del espectro de DDE y mejor localización de estados.

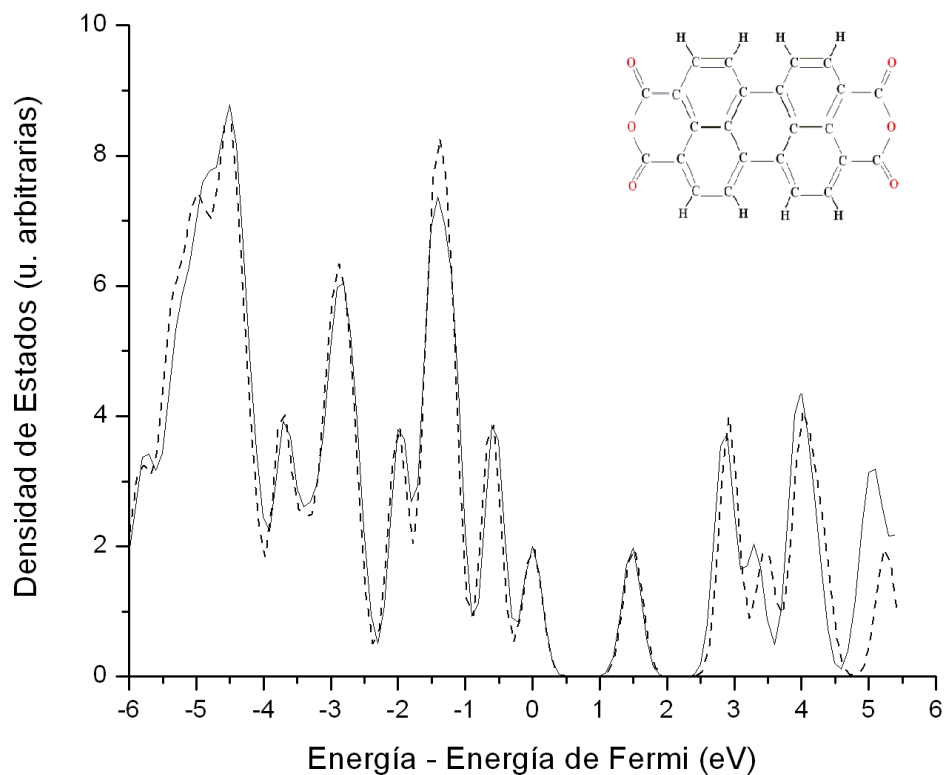


Figura 5.5.- Densidad de estados de DAPTC calculada con bases localizadas (línea punteada) y con pseudopotenciales y bases de ondas planas con un corte en la energía de 35 Ha (línea sólida).

Por otro lado, en la región de estados ocupados la diferencia entre los espectros de DDE obtenidos con ambos conjuntos de bases es muy pequeña, mientras que en la región de estados desocupados es más acentuada. Esta observación es consistente con el hecho de que las bases localizadas describen mejor los estados ocupados que los desocupados, en tanto que empleando bases de ondas planas ocurre lo contrario. Sin embargo, empleando ambos conjuntos de bases hasta el límite de base infinita producirán el mismo resultado.

Pero ¿cuál es el efecto que esta compresión del espectro de DDE, obtenida por el cálculo hecho con bases de ondas planas, tiene en las imágenes simuladas de DAPTC? En las imágenes de estados ocupados tal efecto es prácticamente nulo, sin embargo para las imágenes de estados desocupados dicho efecto se manifestaría, a un intervalo de energía fijo, en que las imágenes generadas con bases de ondas planas contribuirían con más estados a la corriente por efecto túnel. La Figura 5.6 compara imágenes de STM simuladas para estados desocupados con ambos tipos de bases, a un mismo número de estados que contribuyen a la corriente por efecto túnel. Por inspección de los valores de isosuperficie utilizados para la Densidad Local de Estados Integrada (*DLEI*) en la generación de estas imágenes se aprecia que las obtenidas con bases de ondas planas exhiben mayor expansión de la densidad electrónica parcial. Las imágenes calculadas con bases localizadas son recuperadas por el cálculo hecho con ondas planas al aumentar el valor de isosuperficie de *DLEI*.

Basándonos en los resultados obtenidos con la molécula DAPTC concluimos que, para efectos de la simulación de imágenes de STM, el uso de pseudopotenciales y bases de ondas planas en los cálculos no ocasiona un impacto importante en relación con las imágenes simuladas con un método que utiliza todos los electrones y bases localizadas, pues donde dicho impacto podría ser significativo es en la región de los estados desocupados *alejados* del nivel de Fermi, mientras que las imágenes de STM son simuladas con la contribución de los estados *cercanos* al nivel de Fermi. Cabe agregar que los perfiles de DDE calculados concuerdan con los obtenidos experimentalmente por Hill [31] y Gerasimova [30] utilizando técnicas espectroscópicas, y con los calculados recientemente por Vázquez [70] utilizando DFT con bases localizadas, quien además obtiene una brecha HOMO-LUMO de 1.6 eV, similar a la calculada por nosotros (1.5 eV) empleando bases de ondas planas.

## BASES LOCALIZADAS

## ONDAS PLANAS

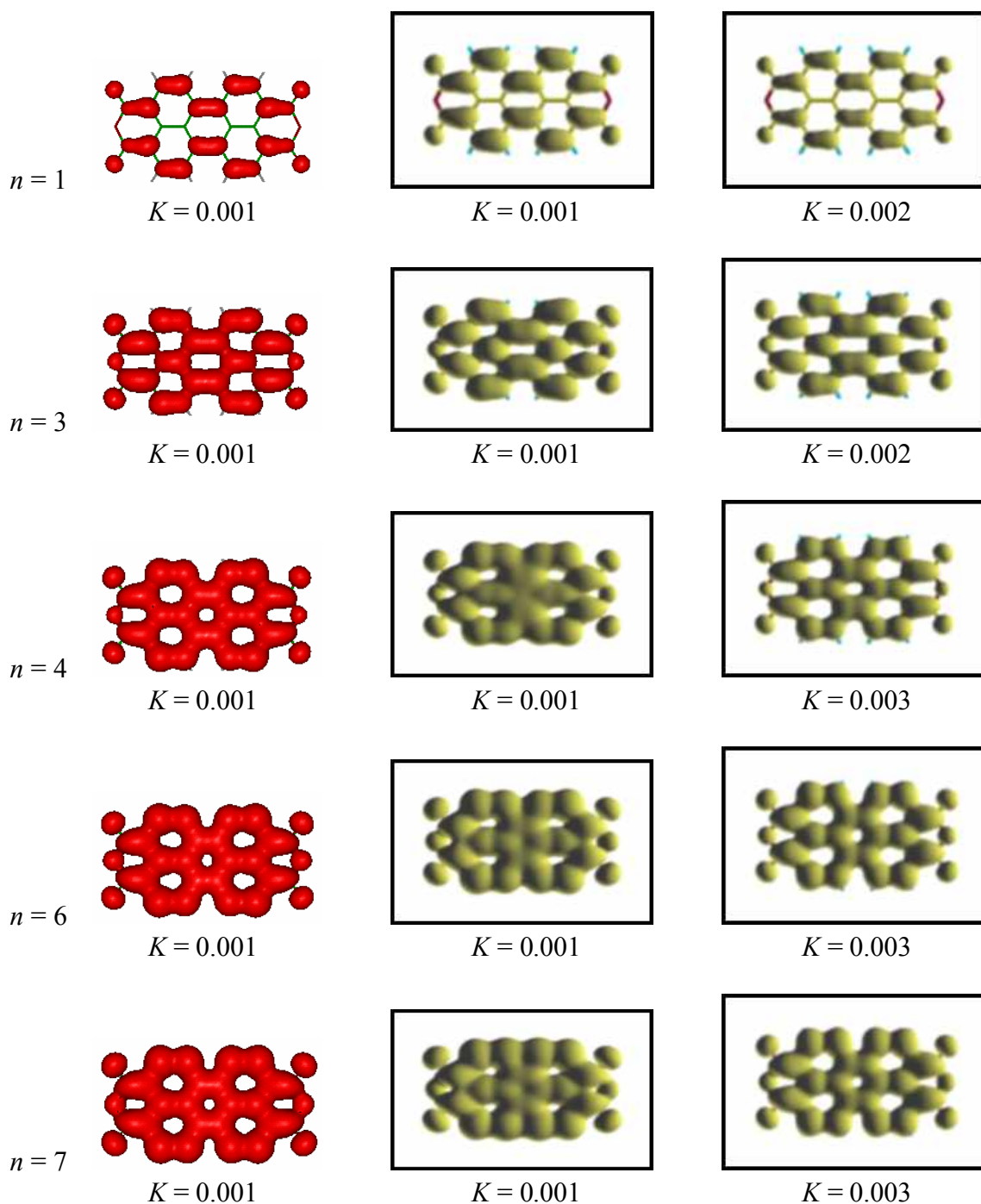


Figura 5.6.- Imágenes de STM simuladas para estados desocupados de DAPTC utilizando bases localizadas y pseudopotenciales con bases de ondas planas.  $n$  es el número de estados desde el nivel de Fermi y  $K$  el valor de isosuperficie de *DLEI*. Obsérvese que las imágenes calculadas con bases localizadas son recuperadas por el cálculo realizado con ondas planas cuando se incrementa el valor de isosuperficie  $K$  de *DLEI*.

## 5.2.- Substratos: Superficies de Oro Au(111) Modificadas con Yodo

En esta sección se simulan las imágenes de STM de dos fases observadas experimentalmente para la adsorción de una monocapa de átomos de yodo sobre la superficie de oro Au(111):  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  y  $c(px\sqrt{3}-R30^\circ)$ ,  $p = 2.5$  [15], cuyas celdas unitarias se esquematizan en la Figura 5.7a. En esta notación de sistemas de adsorción primero se escribe el sustrato; después la longitud de los vectores de la celda unitaria del adsorbato relativa a la longitud de los correspondientes vectores de la celda unitaria del sustrato, indicando la rotación entre ellos cuando la hay; finalmente se escribe la composición del adsorbato. La diferencia principal entre ambas fases radica en que el grado de cobertura, definido como la cantidad de átomos de adsorbato entre la cantidad de átomos de la superficie contenidos en la celda unitaria, es 0.33 para la primera y 0.40 para la segunda. El estudio de la fase Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I se realizó considerando diferentes sitios para la adsorción de yodo en la superficie metálica, como se ilustra en la Figura 5.7b; mientras que la fase Au(111)- $c(px\sqrt{3}-R30^\circ)$ -I fue estudiada partiendo de la geometría obtenida por Tkatchenko [25], en la que el sitio de adsorción de los átomos de yodo es una posición intermedia entre un sitio puente y un hueco, tal como se ilustra en la misma Figura.

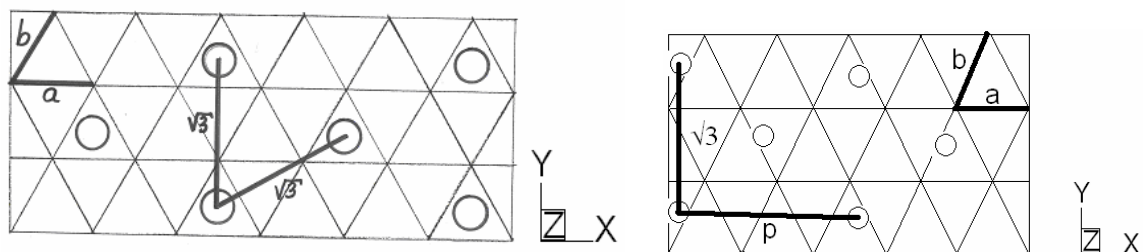


Figura 5.7a.- La superficie Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I es mostrada en el esquema de la izquierda, en tanto que la superficie Au(111)- $c(px\sqrt{3}-R30^\circ)$ -I es representada por el esquema de la derecha. Los vértices de los triángulos equiláteros indican las posiciones de los átomos de oro en la primera capa, y los círculos pequeños muestran las posiciones de los átomos de yodo adsorbidos. Las líneas gruesas representan los vectores de las celdas unitarias de la superficie limpia (**a**, **b**) y de la monocapa del adsorbato.

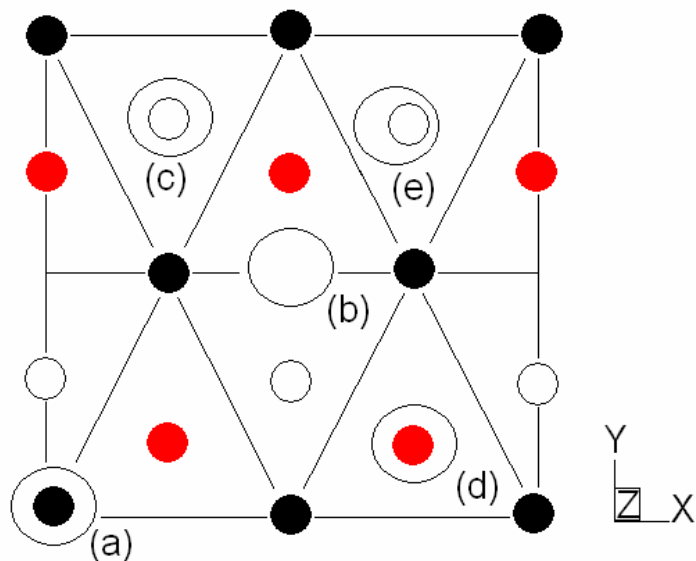


Figura 5.7b.- Sitios de adsorción de yodo en la superficie Au(111). Los círculos abiertos grandes representan átomos de yodo, los círculos negros muestran la primer capa de átomos de oro de la superficie Au(111), los círculos grises señalan la segunda capa, en tanto que los círculos abiertos pequeños indican la tercera capa. Un átomo de yodo adsorbido en la posición (a) define el sitio cima, en la posición (b) el sitio puente, en la posición (c) el hueco fcc, y en la posición (d) el hueco hcp. La posición (e) representa uno de los sitios estables calculado para la fase Au(111)-c( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°)-I.

La Figura 5.8 presenta la DDE de la superficie Au(111) limpia, y la compara con las respectivas DDE de las superficies modificadas con yodo Au(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-I ( $\theta = 0.33$ ) y Au(111)-c( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°)-I ( $\theta = 0.40$ ). Los niveles de Fermi de cada sistema han sido posicionados en el cero de la gráfica, destacando las siguientes observaciones: i) Las superficies modificadas con yodo preservan el carácter metálico; ii) La superficie modificada con mayor grado de cobertura de yodo exhibe mayor DDE; y iii) sus eigenenergías correspondientes a los estados 5s de yodo muestran un corrimiento hacia el nivel de Fermi.

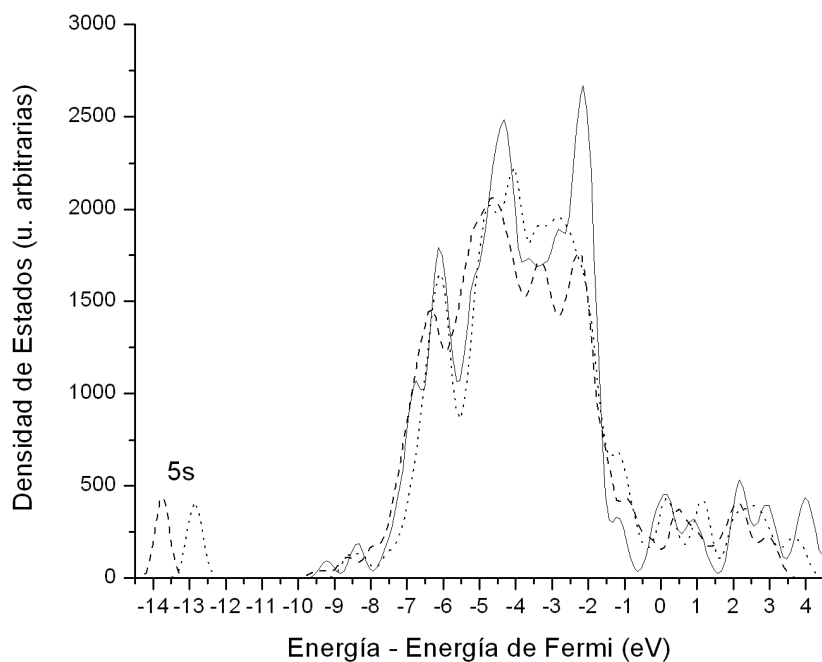


Figura 5.8.- Densidad de estados de la superficie Au(111) limpia (línea sólida) y modificada con yodo utilizando diferentes grados de cobertura ( $\theta = 0.33$ , línea entrecortada;  $\theta = 0.40$ , línea punteada).

Otras características geométricas y energéticas que distinguen a estas superficies metálicas modificadas con yodo se muestran en la Tabla V.1.

Tabla V.1.- Características geométricas y energéticas de superficies de oro Au(111) modificadas con yodo.

FASE	SITIO DE ADSORCIÓN N	ENERGÍA DE ADSORCIÓN N CALCULADA (kJ / mol)	SEPARACIÓN Au(111)-I (pm)	LONGITUD DE ENLACE Au-I (pm)	SEPARACIÓN N-I (pm)
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$	CIMA	146.0	254	254	500
	PUENTE	337.2	222	265	500
	HUECO	400.4	205	270	500



	FCC				
	HUECO	387.0	209	271	500
	HCP				
$c(p\sqrt{3}-R30)^\circ$	PUENTE-HUECO		233	280 y 315	430-450

Se observa que los sitios de adsorción de la fase Au(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-I favorecidos energéticamente son los huecos fcc y hcp, diferenciándose entre ellos por un margen de energía muy pequeño (aproximadamente 13 kJ/mol), y que por la magnitud de sus respectivas energías de adsorción se destaca que ocurre una quimisorción de los átomos de yodo en la superficie Au(111). Los parámetros geométricos calculados son similares a los obtenidos experimentalmente (STM) por Yamada [16] para estas mismas fases; sin embargo las energías de adsorción están sobreestimadas con respecto a los valores experimentales. Chen [12] mide energías libres de adsorción de 120-210 kJ/mol, según el valor del potencial de electrodo en experimentos cronocoulombimétricos. Migani e Illas [27], utilizando el método DFT-GGA calculan una energía de adsorción de 207 kJ/mol para una superficie Au(111) modificada con yodo (grado de cobertura de 0.111).

### 5.2.1.- Superficie Au(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°- I

La Figura 5.9 muestra la densidad de estados de la superficie modificada Au(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-I considerando 4 sitios para la adsorción de yodo, representativos de su superficie de energía potencial. A *grosso modo* puede observarse que la adsorción en el sitio cima exhibe un espectro de densidad de estados que difiere claramente de los espectros de densidad de estados restantes. En la región de estados ocupados delimitada por la línea vertical sólida izquierda, la adsorción en el sitio cima exhibe claramente mayor densidad de estados que la observada en los restantes sitios de adsorción, lo cual *probablemente* se debe a la formación de *más* estados ocasionada por un mayor traslape de los estados  $p$  del átomo de yodo con estados de la superficie metálica, dado que este sitio presenta la menor longitud de enlace Au-I (ver Tabla V.1). Lo

contrario sucede en la región de estados desocupados delimitada por la línea vertical sólida derecha, en la que la densidad de estados del sitio cima es menor a la que presentan los demás sitios de adsorción.

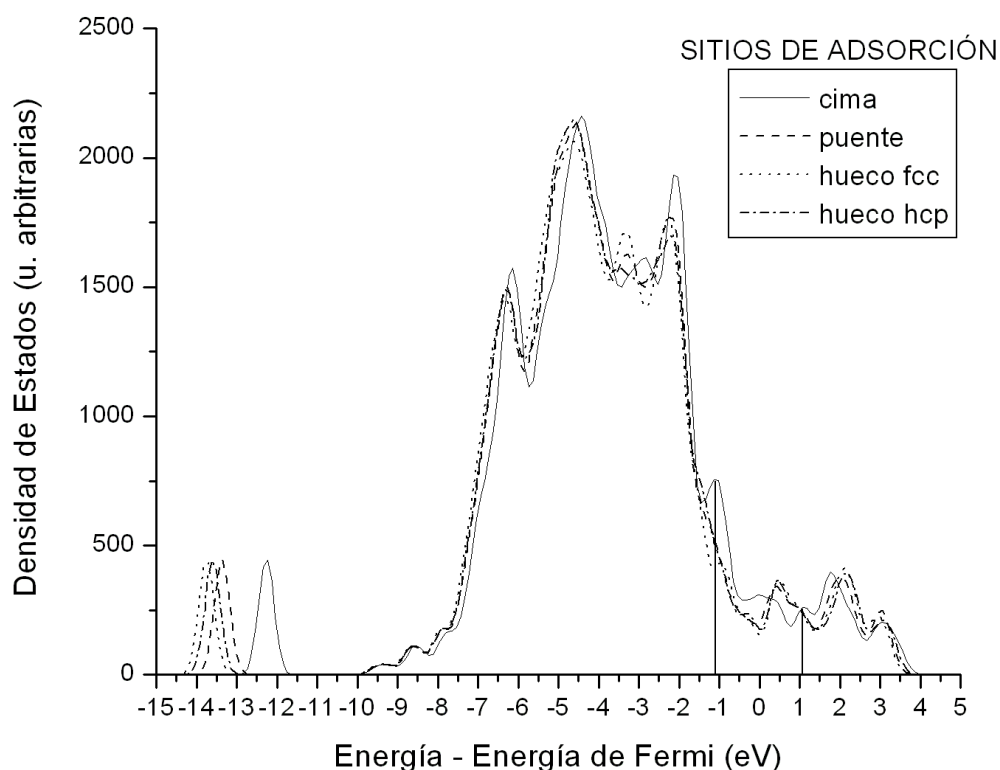
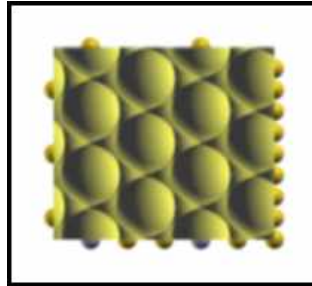


Figura 5.9.- Densidad de estados de la superficie de oro modificada con yodo  $\text{Au}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-I}$ , considerando los sitios cima, puente, hueco fcc y hueco hcp para la adsorción de yodo. Las dos líneas verticales sólidas delimitan el intervalo de energía, desde el nivel de Fermi, de los estados considerados en la simulación de imágenes de STM.

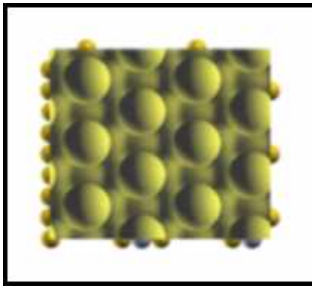
La Figura 5.10 compara imágenes de STM simuladas para la adsorción de yodo en los distintos sitios estudiados. Para los estados ocupados se observa claramente que la contribución de los orbitales moleculares a la imagen es mayor en el sitio cima que en los sitios restantes, mientras que para los estados desocupados apenas se aprecia que tal contribución es menor.

ESTADOS OCUPADOS

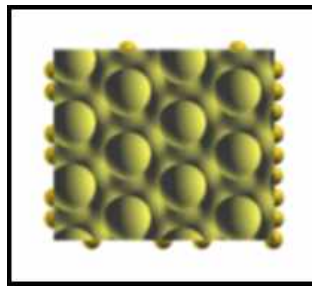
CIMA



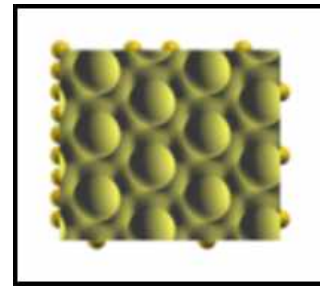
PUENTE



HUECO FCC

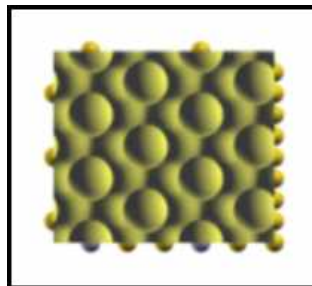


HUECO HCP

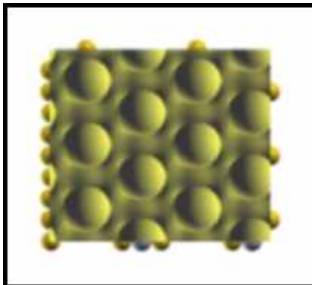


ESTADOS DESOCUPADOS

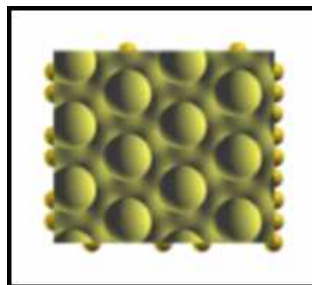
CIMA



PUENTE



HUECO FCC



HUECO HCP

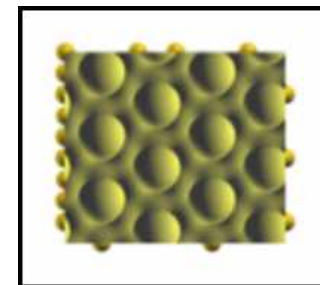


Figura 5.10.- Imágenes de STM ( $1.73 \times 1.50 \text{ nm}^2$ ) simuladas para la superficie modificada  $\text{Au}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-I}$  considerando diferentes sitios para la adsorción de yodo. La diferencia de potencial utilizada fue de  $+1.088 \text{ V}$  para estados ocupados y  $-1.088 \text{ V}$  para estados desocupados. En todos los casos el valor de isosuperficie de *DLEI* es de 0.0005.

Los efectos de la diferencia de potencial entre la muestra y la punta, y del valor de isosuperficie de la *Densidad Local de Estados Integrada (DLEI)*, en la simulación de las imágenes de STM encontrados no sólo en el presente sistema sino en el resto de los sistemas estudiados en este trabajo, son similares a los encontrados para la molécula aislada de DAPTC. Sin embargo es conveniente mencionar que el impacto de la diferencia de potencial en la apariencia de la imagen simulada es más fuerte en la molécula orgánica que en la superficie metálica modificada, pues mientras en la molécula los estados se encuentran distribuidos en la superficie de la misma, en la superficie metálica modificada los estados están centrados en los átomos de yodo.

### 5.2.2.- Superficie $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$

La Figura 5.11 presenta las gráficas de densidad de estados de las superficies modificadas  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$  y  $\text{Au}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-I}$ . La línea vertical punteada, en el cero de la gráfica, señala el nivel de Fermi obtenido para las superficies mencionadas. La línea vertical sólida a la izquierda del nivel de Fermi delimita el intervalo de energía de los estados ocupados que contribuyen a la corriente por efecto túnel cuando se aplica una diferencia de potencial de  $1.088 \text{ V}$ ; mientras que la línea vertical sólida a la derecha del nivel de Fermi delimita el intervalo de energía de los estados desocupados que contribuyen a la corriente por efecto túnel cuando la diferencia de potencial aplicada es  $-0.272 \text{ V}$ . Considerando los intervalos de energía mencionados, se observa que tanto en la región de estados ocupados como en la de estados desocupados, la densidad de estados de la superficie  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$  es mayor que la de la superficie  $\text{Au}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-I}$ , debido *probablemente* a que la primera, con mayor grado de cobertura, presenta mayor traslape entre los orbitales de los átomos de yodo

que forman la monocapa. Esta interpretación es reforzada por los datos de la Tabla V.1 que muestran para la superficie Au(111)-c(px√3-R30°)-I menor separación I-I y, por otro lado, mayor separación I-Au.

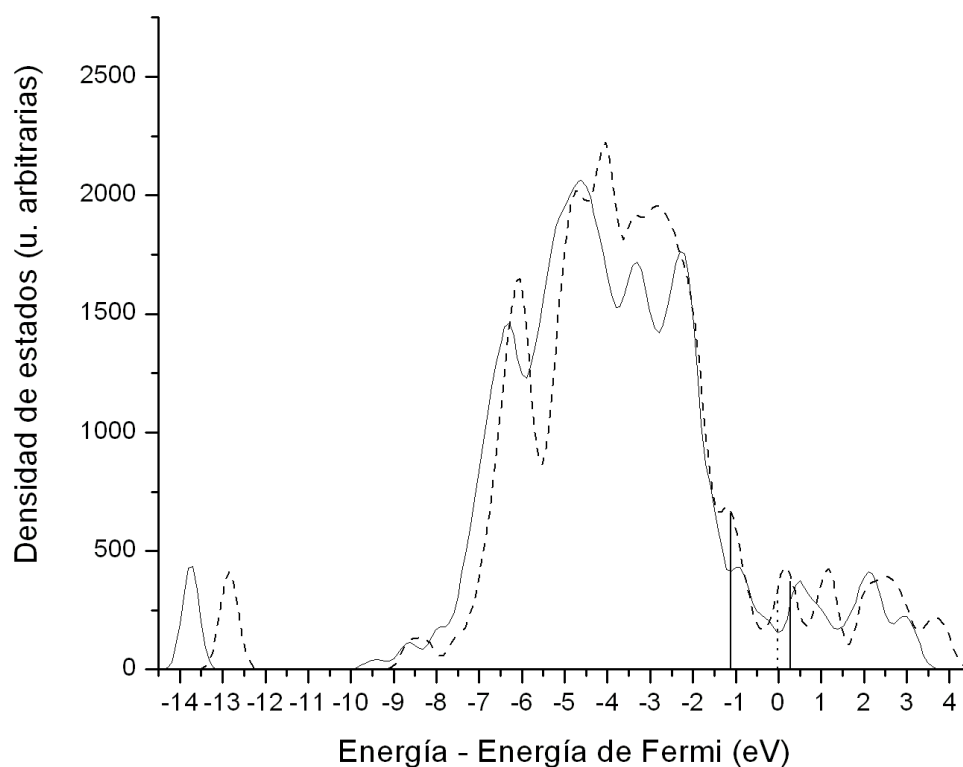
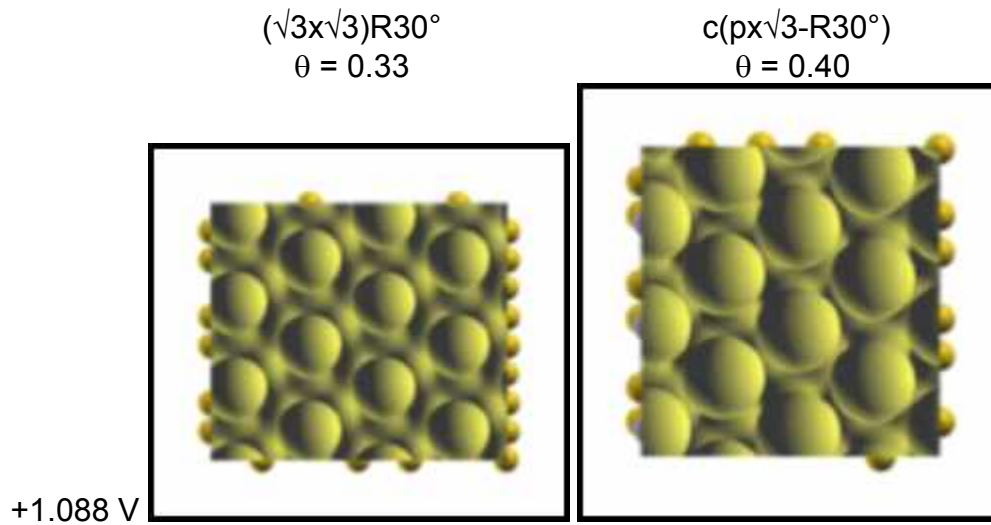


Figura 5.11.- Gráfica de la densidad de estados de las superficies de oro modificadas con yodo Au(111)-c(px√3-R30°)-I (en línea entrecortada) y Au(111)-(√3x√3)R30°-I (en línea sólida).

La Figura 5.12 muestra el efecto que el grado de cobertura de yodo ( $\theta$ ) tiene en la apariencia de las imágenes de STM simuladas. Se observa que tanto para estados ocupados como para estados desocupados, los orbitales moleculares de la superficie Au(111)-c(px√3-R30°)-I ejercen mayor contribución a la imagen simulada. Este hecho *probablemente* es debido a que los átomos de yodo de la

monocapa, al tener una menor separación entre sí, sus estados experimentarán un mezclado mayor que el ocurrido en la superficie  $\text{Au}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -I.

#### ESTADOS OCUPADOS



#### ESTADOS DESOCUPADOS

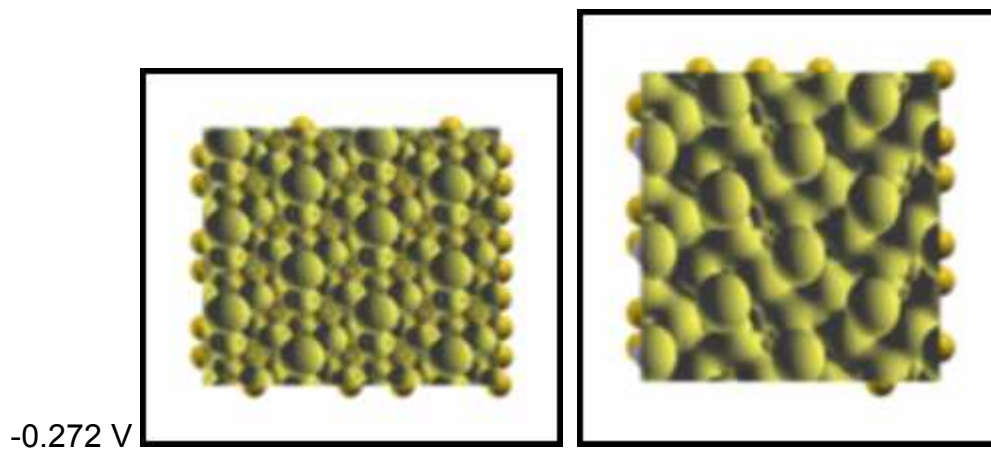


Figura 5.12.- Imágenes de STM simuladas para los estados ocupados y desocupados de las superficies modificadas  $\text{Au}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -I (ventana de

imagen  $1.73 \times 1.50 \text{ nm}^2$ ) y Au(111)-c(px $\sqrt{3}$ -R30°)-I (ventana de imagen  $1.44 \times 1.50 \text{ nm}^2$ ), utilizando 1.088 V y  $-0.272 \text{ V}$  respectivamente. El valor de isosuperficie ( $K$ ) de *DLEI* es 0.0005.

### **Efecto de la temperatura**

Para estudiar el efecto de la temperatura en las imágenes de STM simuladas se requiere conocer el efecto de la misma en la estructura electrónica del sistema estudiado, que en nuestro caso es esencialmente metálico. Dado que los electrones libres de un metal no pueden ser representados como un gas clásico debido a que tal modelo violaría el principio de incertidumbre [78], el método pertinente para estudiar el efecto de la temperatura se basa necesariamente en la estadística de Fermi-Dirac.

Aún cuando la función de distribución de Fermi-Dirac para el gas de electrones predice ensanchamientos muy pequeños en su DDE a temperaturas bajas, se realizó una exploración del efecto de temperaturas electrónicas más altas en la DDE de la superficie modificada con yodo Au(111)-c(px $\sqrt{3}$ -R30°)-I. La temperatura electrónica ( $T$ ) aquí referida está contenida en la función de distribución de Fermi-Dirac

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{(kT)^{-1}(\epsilon_s - \mu)} + 1},$$

en la que  $\bar{n}_s$  es el número medio de electrones en el estado  $s$ ,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $\mu$  el nivel de Fermi.

Para calcular la densidad de estados del sistema de adsorción se utilizó la extensión a temperatura finita del método DFT, utilizando un esquema de ensanchamiento de los números de ocupación de estados implementado en ABINIT [64], basado en el trabajo de Verstraete y Gonze [67], el cual permite por un lado simular el conjunto canónico para los electrones a temperatura finita y, por

otro lado, utilizar temperaturas ficticias para acelerar la convergencia del cálculo preservando la dependencia correcta de la temperatura física de los electrones.

De acuerdo con esto, la densidad de estados a 0 K es:

$$n_0(\varepsilon) = \sum_{i,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}),$$

donde  $\varepsilon_{i,k}$  representa las eigenenergías de Kohn-Sham, i y k son índices para los estados y el muestreo de puntos k en la zona de Brillouin, respectivamente. Sin embargo, a temperatura finita la densidad de estados se obtiene por:

$$\tilde{n}(\varepsilon) = \sum_{i,k} \tilde{\delta}_T(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}),$$

donde  $\tilde{\delta}_T$  reemplaza a la función de distribución de Fermi-Dirac, se aproxima a una función delta de Dirac de anchura finita y está dada por:

$$\tilde{\delta}_T(\varepsilon) = \frac{1}{T} \delta_1\left(\frac{\varepsilon}{T}\right), \text{ con}$$

$$\delta_1(x) = \frac{1}{(e^{x/2} + e^{-x/2})}.$$

La Figura 5.13 presenta las gráficas de densidad de estados de la superficie modificada con yodo Au(111)-c(px $\sqrt{3}$ -R30°)-I a diferentes temperaturas electrónicas (315.77 K, 1000 K, 2000 K y 3157.7 K), con sus respectivos niveles de Fermi alineados en el cero de la gráfica. Las dos líneas verticales sólidas a la izquierda y a la derecha del nivel de Fermi delimitan el máximo intervalo de energía de los estados considerados para la simulación de las imágenes de STM que se analizarán.

En general puede observarse que conforme la temperatura aumenta la estructura de picos de la gráfica de DDE va desapareciendo gradualmente, y a 3157.73 K prácticamente se extingue. El espectro de DDE calculado refleja la dependencia esperada con la temperatura: el ensanchamiento de las bandas. Kirchoff [71], combinando los métodos de dinámica molecular y de enlace fuerte (*Tight-Binding Molecular-Dynamics*), calculó la DDE del bulto metálico de oro a



diferentes temperaturas termodinámicas y encontró que el efecto dominante que causa el aumento de la temperatura consiste en la reducción o eliminación de picos en el espectro de DDE, en concordancia con los resultados obtenidos en este trabajo.

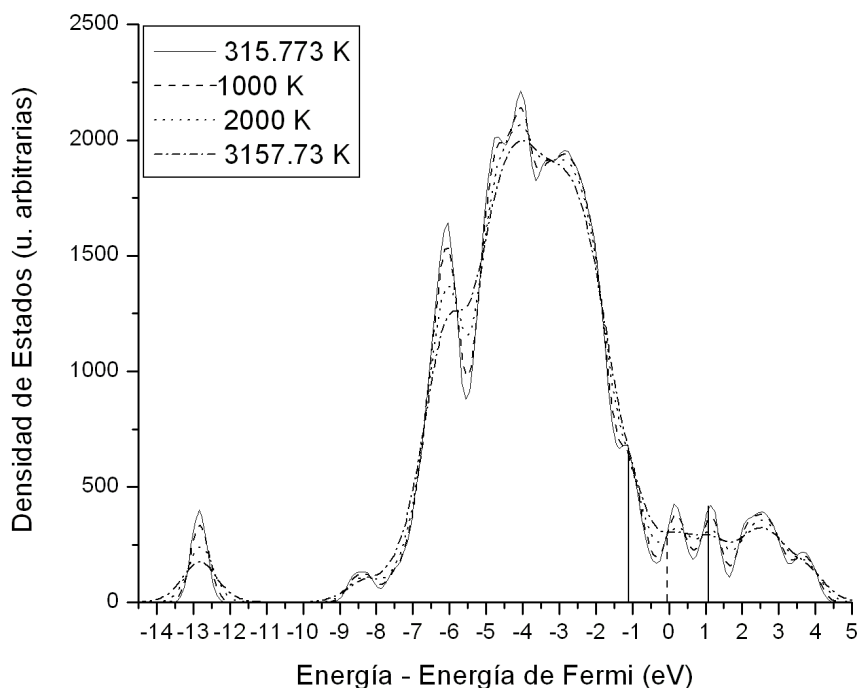
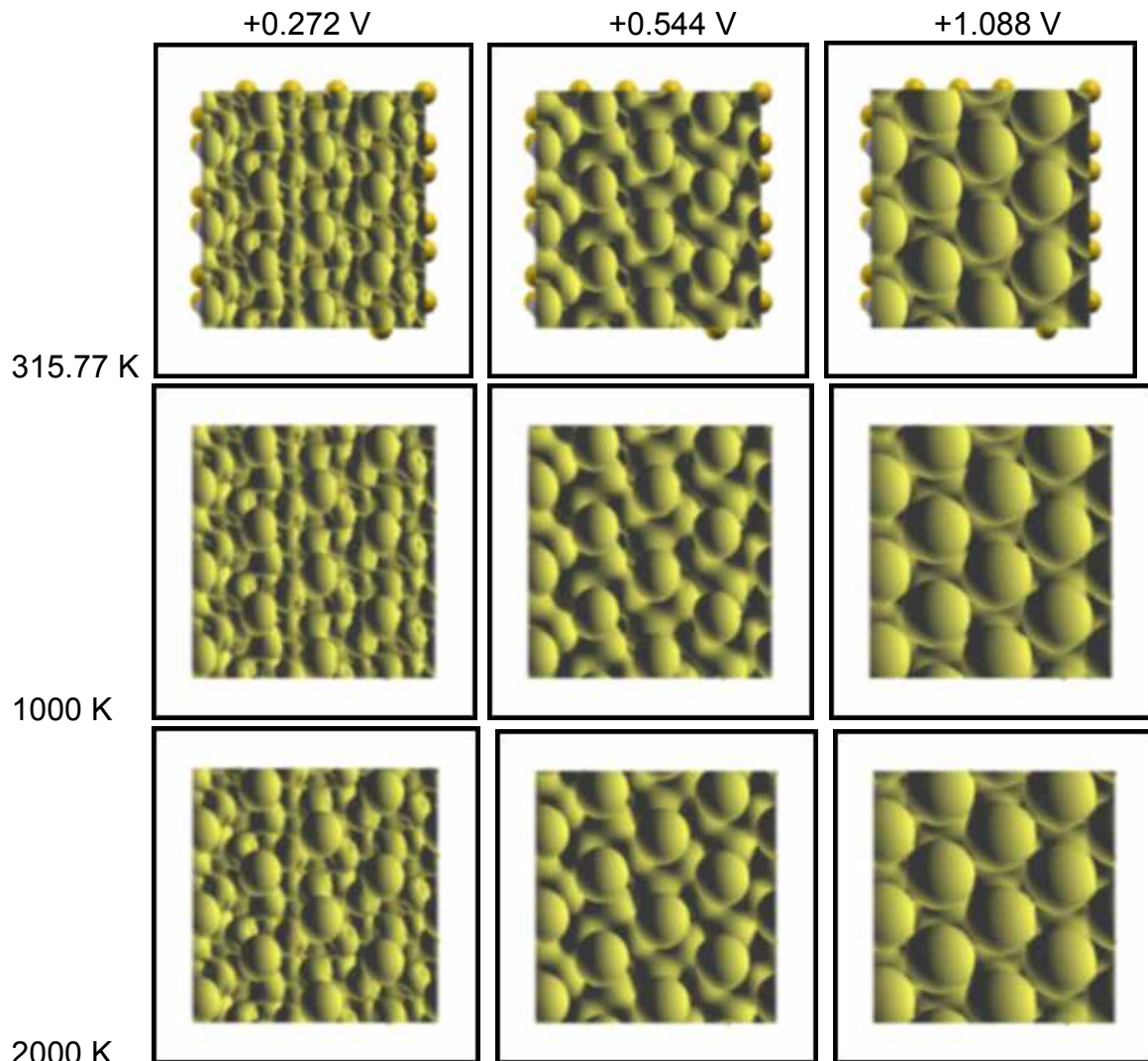


Figura 5.13.- Gráfica de la densidad de estados de la superficie de oro modificada con yodo  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$  a diferentes temperaturas electrónicas.

En la Figura 5.14 se muestran las imágenes de STM simuladas para los estados ocupados de la superficie modificada con yodo  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$  a diferentes temperaturas electrónicas. Aunque con dificultad, se observa que conforme aumenta la temperatura a una diferencia de potencial fija, la contribución de los orbitales moleculares a la imagen simulada aumenta debido a que el ensanchamiento de las bandas alrededor del nivel de Fermi incrementó la DDE en el intervalo de energías considerado para construir la imagen. Sin embargo en la Figura 5.15, que muestra la imágenes de STM simuladas para los estados

desocupados de la misma superficie a diferentes temperaturas electrónicas, se observa que a una diferencia de potencial fija las imágenes simuladas exhiben la misma apariencia debido a que en esta región el ensanchamiento de las bandas no provocó un incremento de la DDE en el intervalo empleado para la construcción de la imagen.

### ESTADOS OCUPADOS



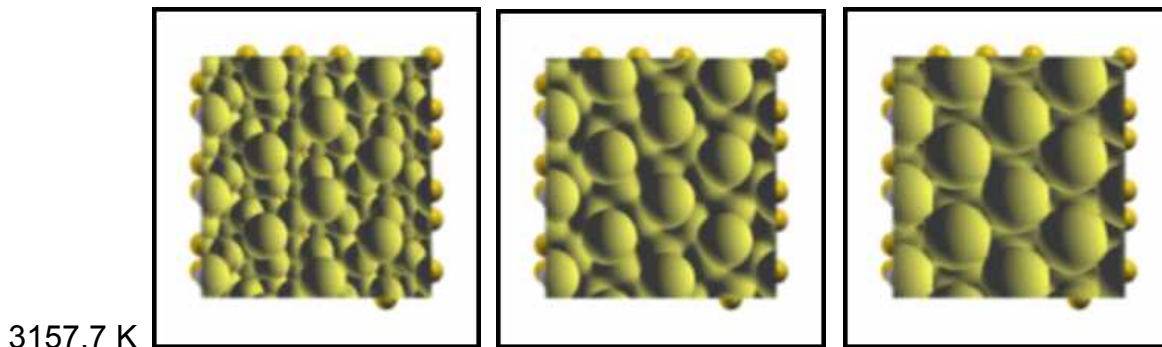
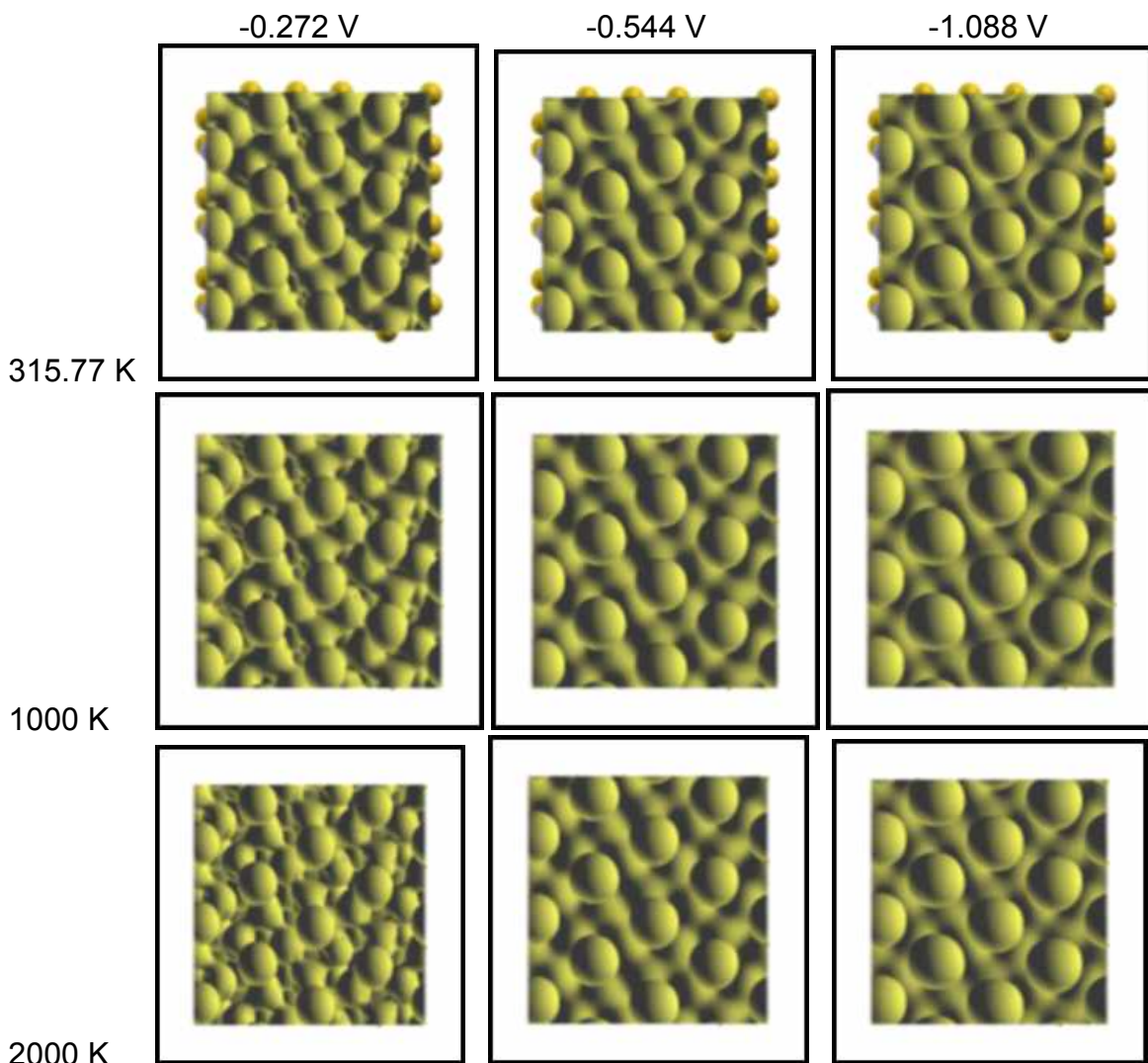


Figura 5.14.- Imágenes de STM ( $1.44 \times 1.50 \text{ nm}^2$ ) simuladas para los estados ocupados de la superficie modificada con yodo  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$  a diferentes temperaturas electrónicas y diferentes valores de diferencia de potencial entre la punta y la muestra. El valor de isosuperficie (K) de *DLEI* es 0.0005.

ESTADOS DESOCUPADOS



3157.7 K

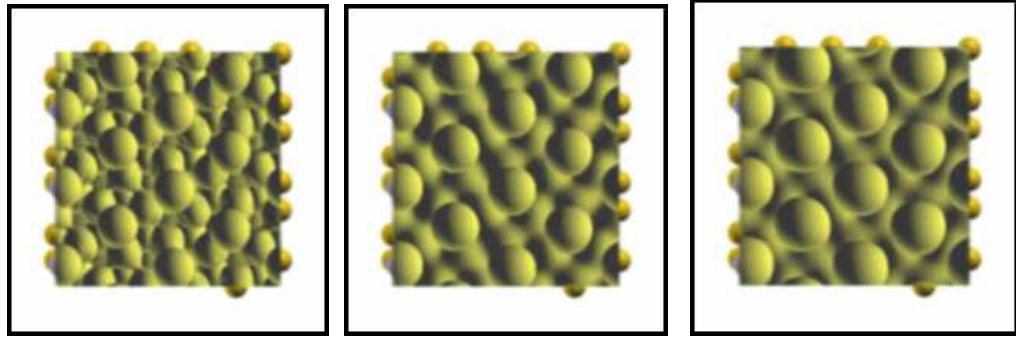
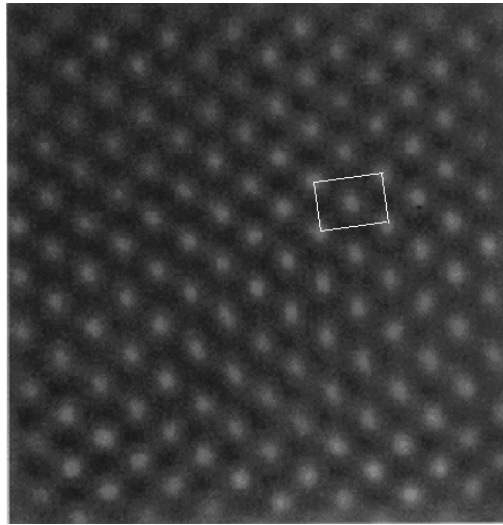


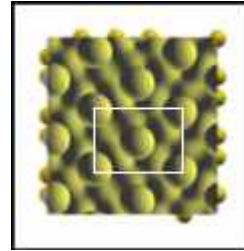
Figura 5.15.- Imágenes de STM ( $1.44 \times 1.50 \text{ nm}^2$ ) simuladas para los estados desocupados de la superficie modificada con yodo  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$  a diferentes temperaturas electrónicas y diferentes valores de diferencia de potencial entre la punta y la muestra. El valor de isosuperficie (K) de *DLEI* es 0.0005.

Con base en los resultados observados se puede establecer que el efecto de la temperatura electrónica en las imágenes de STM simuladas para estas superficies es muy pequeño, y se puede estimar cualitativamente por inspección de las correspondientes gráficas de DDE. Por lo tanto, cabe esperar que las imágenes de STM experimentales obtenidas a temperatura ambiente sean simuladas apropiadamente por imágenes de STM calculadas a bajas temperaturas electrónicas.

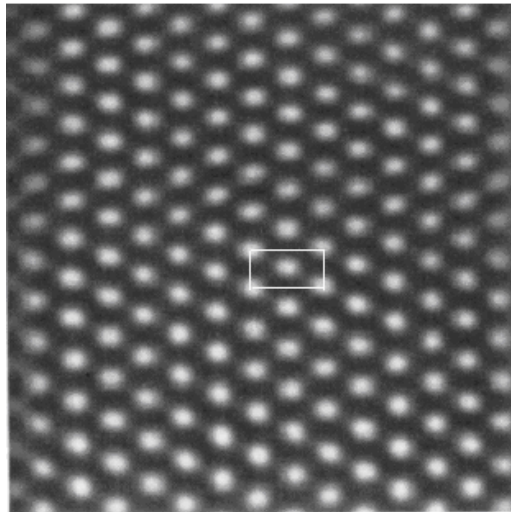
La Figura 5.16 presenta imágenes de STM experimentales de las superficies de oro modificadas con yodo  $\text{Au}(111)\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-I}$  y  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$ , obtenidas por Yamada [16], a temperatura ambiente bajo las condiciones de un experimento de STM en celda electroquímica. La correlación con las imágenes calculadas para estas superficies es muy buena, como puede apreciarse en la misma Figura.



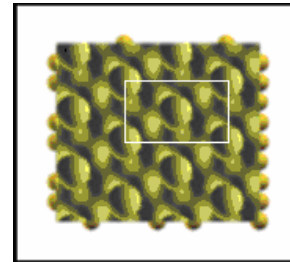
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.16.- Imágenes de STM ( $5 \times 5 \text{ nm}^2$ ) *in situ* de una monocapa de yodo sobre la superficie Au(111) en una solución 1 mM de KI a (a)+0.33 V y (c)  $-0.07 \text{ V}$  vs Ag/AgI. La corriente por efecto túnel fue de 2-3 nA y la diferencia de potencial de la punta fue de  $-0.6$  a  $-0.3 \text{ V}$  vs Ag/AgI. La monocapa de (a) es descrita por  $c(2.45\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)$  y la mínima distancia entre átomos de yodo es de 0.42-0.43 nm. (b) Imagen de STM ( $1.44 \times 1.50 \text{ nm}^2$ ) simulada para la superficie modificada con yodo Au(111)- $c(p\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$ ,  $p = 2.5$ , utilizando una diferencia de potencial de  $-1.088 \text{ V}$  y un valor de isosuperficie de *DLEI* de 0.001. La monocapa de (c) es descrita por  $(\sqrt{3}\sqrt{3})\text{R}30^\circ$  y la mínima distancia entre átomos de yodo es de 0.50 nm. (d) Imagen de STM ( $1.73 \times 1.50 \text{ nm}^2$ ) simulada para la superficie modificada con yodo Au(111)- $(\sqrt{3}\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-I}$  utilizando una diferencia de potencial de  $+0.544 \text{ V}$  y un valor de isosuperficie de *DLEI* de 0.0005. Las imágenes experimentales (a) y (c) fueron obtenidas por Yamada y colaboradores [16].

### 5.3.- Adsorción de DAPTC en la Superficie Au(111)

#### 5.3.1.- Simulación Molecular

La geometría inicial del sistema de adsorción Au(111)-DAPTC fue obtenida utilizando métodos de mecánica molecular. Tomando como base estudios recientes sobre la adsorción de DAPTC en superficies de oro [36] se partió de la hipótesis de la fisisorción de DAPTC en la superficie Au(111). Para obtener la energía potencial mínima de este sistema de adsorción se exploró la superficie de energía potencial mediante muestreos de Monte Carlo, utilizando un campo de fuerza que solamente incluye expresiones electrostáticas y de van der Waals para describir la interacción molécula orgánica-superficie metálica. La expresión para dicho campo de fuerza, implementado en el programa *Insight II* [63], es:

$$V = \sum_b K(b - b_0)^2 + \sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\phi H_\phi [1 + s \cos(n\phi)] + \sum \varepsilon \left[ \left( \frac{r^*}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r^*}{r} \right)^6 \right] + \sum \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}}$$

donde los primeros tres términos son sumatorias para obtener la energía de enlace ( $b$ ), la energía de flexión de los ángulos de enlace ( $\theta$ ) y la energía de rotación de los ángulos de torsión ( $\phi$ ). Los últimos dos términos representan la interacción de van der Waals con un potencial de Lennard-Jones y la interacción electrostática. Las cantidades  $b_0$ ,  $\theta_0$ ,  $K$ ,  $H_\theta$ ,  $H_\phi$ ,  $s$ ,  $n$ ,  $r^*$  son parámetros,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica en vacío, y  $b$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $r$ ,  $q$  son coordenadas del sistema de adsorción Au(111)-DAPTC. En la búsqueda de la energía potencial mínima la geometría del substrato se mantuvo congelada, variando la posición del DAPTC sobre esta superficie a través de muestreos de Monte Carlo.

Se encontró que la molécula de DAPTC se adsorbe de forma plana y horizontal a la superficie metálica con una distancia de separación de 0.31 nm (Figura 5.17). También se observa que los anillos aromáticos de DAPTC se localizan centrados en átomos de oro del substrato (sitios cima de la superficie Au(111)), según se aprecia en la Figura 5.18.

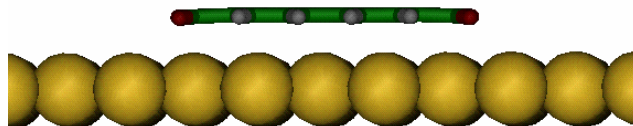


Figura 5.17.- Vista lateral de la fisisorción de DAPTC en la superficie Au(111) que muestra una separación de 0.31 nm entre el DAPTC y la primer capa de Au(111).

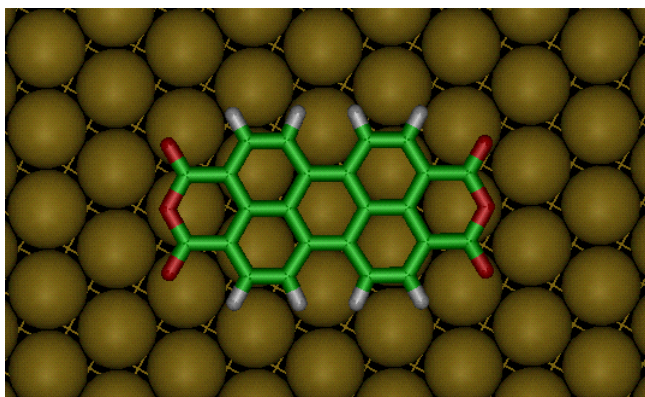


Figura 5.18.- Vista frontal de la fisisorción de DAPTC en la superficie Au(111).

Vázquez [70], al calcular la formación de barreras en la interfase Au(111)-DAPTC con la teoría de quimisorción débil, propone una separación metal-orgánico de 0.35 nm apoyándose en que la distancia de apilamiento del bulbo de DAPTC es de 0.32 nm y que el radio atómico de oro es aprox. 0.05 nm mayor que el radio atómico del carbono; sin embargo la geometría utilizada en sus cálculos muestra la molécula orgánica adsorbida plana, pero con una orientación perpendicular a la que nosotros obtuvimos.

Después de  $10^7$  muestreos de Monte Carlo para cuatro moléculas de DAPTC adsorbidas a la superficie Au(111), utilizando el campo de fuerza ya descrito, se encuentran las configuraciones más estables mostradas en la Figura 5.19, en las que las moléculas orgánicas se ordenan manteniendo una distancia de separación promedio entre ellas de 1.0 nm.

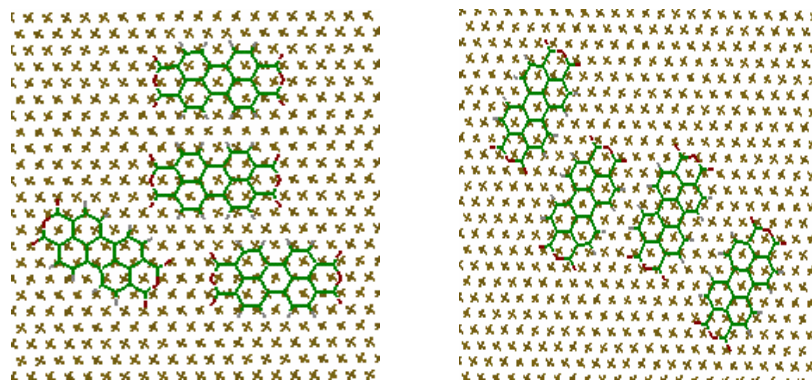


Figura 5.19.- Configuraciones más estables obtenidas con campos de fuerza y muestreos de Monte Carlo para la fisisorción de cuatro moléculas de DAPTC en la superficie Au(111).

### 5.3.2.- Estructura Electrónica

La supercelda utilizada para calcular la estructura electrónica del sistema de adsorción Au(111)-DAPTC fue construida a partir de patrones de STM experimentales obtenidos por Schmitz-Hübsch [42] y de los resultados encontrados en nuestra simulación molecular. La Figura 5.20 esquematiza la celda unitaria bidimensional deducida de la imagen de STM experimental, mientras que la Figura 5.21 muestra la supercelda empleada para calcular la adsorción de DAPTC en la superficie Au(111).

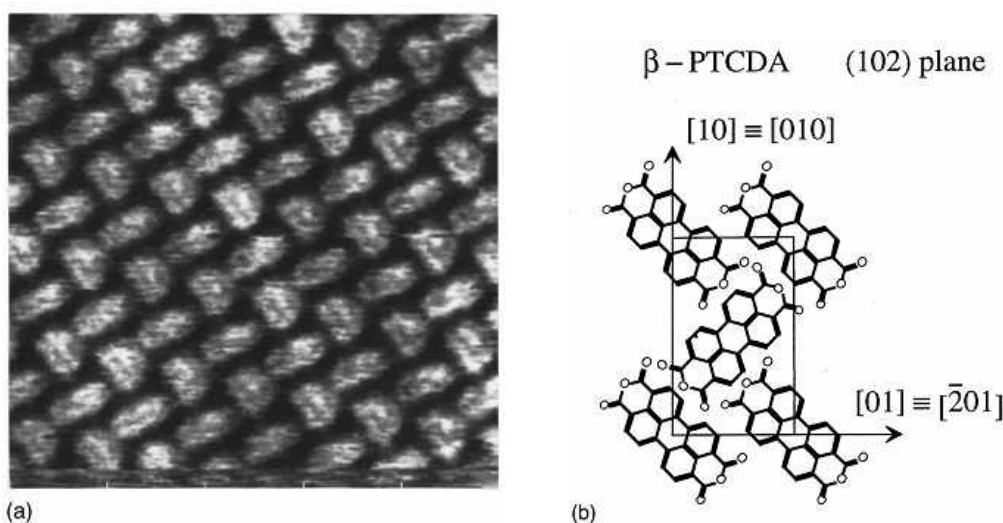


Figura 5.20.- (a) Imagen de STM ( $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ) experimental para la adsorción de DAPTC en la superficie Au(111) obtenida en el modo de altura constante a 100 mV y 3 nA por Schmitz-Hübsch [42]. (b) Celda unitaria bidimensional que muestra el arreglo de las moléculas de DAPTC.



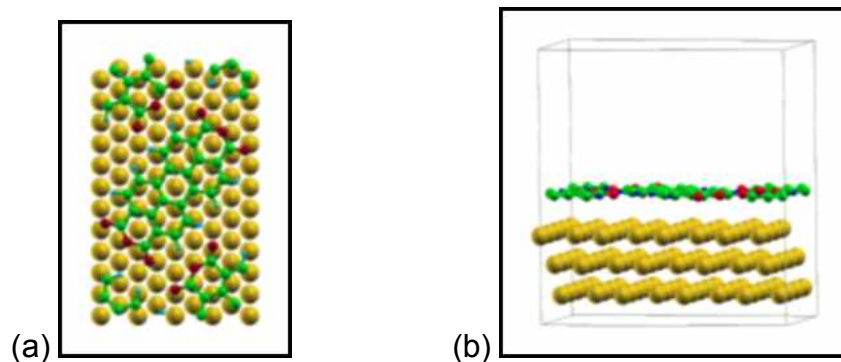


Figura 5.21.- Vistas frontal (a) y lateral (b) de la supercelda  $1.15 \times 2.00 \times 2.20 \text{ nm}^3$  utilizada para calcular la adsorción de DAPTC en la superficie Au(111).

La Figura 5.22 presenta las gráficas de DDE del sistema de adsorción Au(111)-DAPTC, de la superficie Au(111) limpia y de la molécula DAPTC aislada, calculadas con un corte en la energía cinética de 25 Ha. Los niveles de Fermi de los tres sistemas han sido alineados y fijados en el cero de la gráfica. La región delimitada por el par de líneas verticales punteadas trazadas a lo largo de las gráficas constituye la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO de la molécula DAPTC. Al ser esta molécula semiconductora ningún estado debe estar contenido en esta región de la gráfica, mientras que la superficie metálica limpia sí contiene estados en dicha región y su curva de DDE manifiesta un perfil característico. *Dado que en el intervalo HOMO-LUMO el perfil de DDE de la superficie con adsorbato es diferente del correspondiente perfil de la superficie metálica limpia, se puede establecer que sobre esta brecha de eigenenergías surgen nuevos estados debido a la hibridización de orbitales del adsorbato con orbitales de la superficie metálica.*

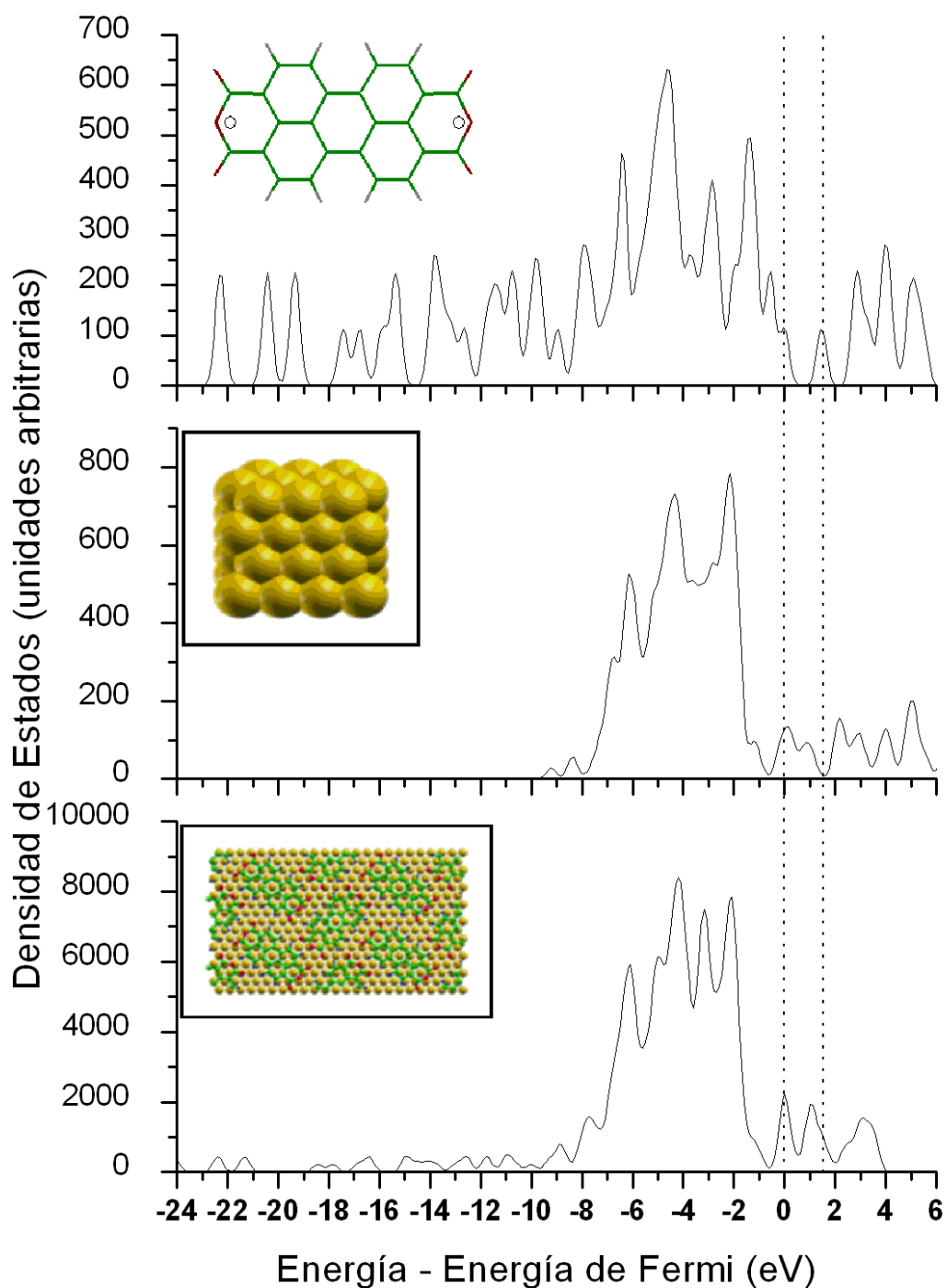


Figura 5.22.- Densidad de estados de la molécula DAPTC aislada (arriba), de la superficie de oro Au(111) limpia (centro) y del sistema de adsorción Au(111)-DAPTC (abajo), calculadas a un corte en la energía de 25 Ha. Las líneas verticales punteadas pasan por el HOMO y LUMO de DAPTC.

### **Efecto del corte en la energía cinética (tamaño de la base)**

Para conocer el efecto del corte en la energía cinética (i.e. tamaño de la base) en la apariencia de la imagen de STM simulada, se ha utilizado la molécula de DAPTC como modelo ya que ella domina la imagen de STM que se obtiene para el sistema de adsorción Au(111)-DAPTC. La Figura 5.23 exhibe la DDE de la molécula DAPTC aislada empleando diferentes cortes en la energía cinética (5, 10, 15 y 25 Ha); ahí se aprecia que conforme aumenta el corte en la energía cinética el espectro de eigenvalores se comprime y los estados tienden a localizarse, aunque este efecto no es apreciable en regiones cercanas al nivel de Fermi. Aún cuando en la región de estados ocupados cercana al nivel de Fermi la diferencia en los perfiles de los picos de la densidad de estados aumenta conforme se incrementa el valor de corte de la energía cinética, ello no impacta la apariencia de las imágenes de STM simuladas, como puede apreciarse en las imágenes incorporadas en la Figura. Por lo tanto se puede concluir, para este sistema, que *valores de corte en la energía cinética del orden de 10 Ha son adecuados para la simulación de imágenes de STM*.

La Figura 5.24 muestra la densidad de estados para el sistema de adsorción Au(111)-DAPTC calculada empleando cortes en la energía cinética de 10 y 20 Ha. La región de estados ocupados delimitada por las líneas punteadas entre el nivel de Fermi y  $-1.5$  eV muestra que la DDE a 10 Ha es mayor que la obtenida a 20 Ha. De aquí que, en este intervalo de eigenenergías, se espera que las imágenes de STM simuladas con energía de corte de 10 Ha exhiban mayor contribución de sus orbitales moleculares que las correspondientes imágenes simuladas con energía de corte de 20 Ha, pero con la misma simetría.

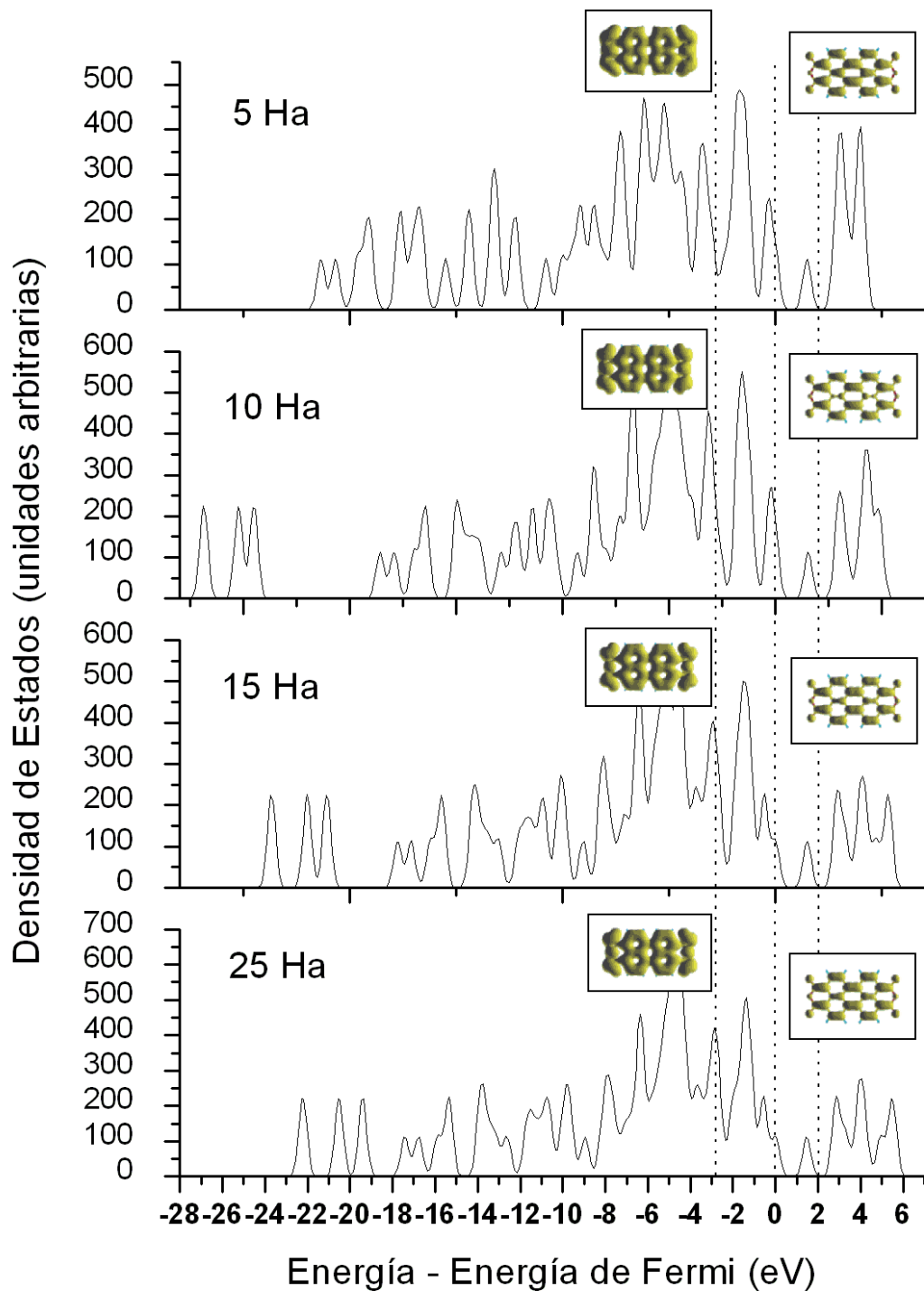


Figura 5.23.- Densidad de estados de la molécula DAPTC aislada a diferentes cortes en la energía cinética. Las imágenes de STM fueron simuladas utilizando 2.721 V para estados ocupados y  $-2.041$  V para estados desocupados. El valor de isosuperficie de *DLEI* es de 0.0025 para todas las imágenes.

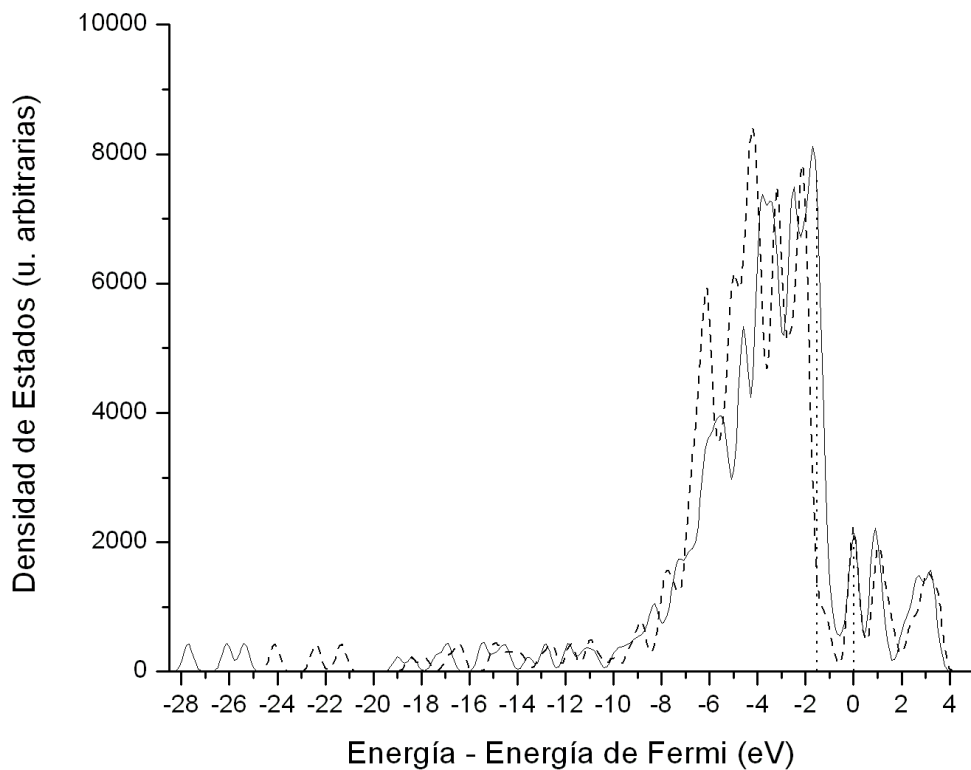


Figura 5.24.- Densidad de estados de DAPTC adsorbido en Au(111) utilizando un corte en la energía cinética de 20 Ha (línea entrecortada) y 10 Ha (línea sólida).

### 5.3.3.- Simulación de imágenes de STM

La Figura 5.25 muestra imágenes de STM simuladas para el sistema de adsorción Au(111)-DAPTC con un corte en la energía cinética de 10 Ha, variando la diferencia de potencial y manteniendo constante el valor de isosuperficie de *DLEI*. Se observa que para valores altos de la diferencia de potencial la apariencia de la imagen converge. Sin embargo, lo más relevante de ellas son las características que exhiben las imágenes simuladas para estados desocupados.

*Las imágenes de STM simuladas para estados desocupados utilizando intervalos de energía de 0.408 eV, 0.680 eV y 1.361 eV poseen la forma y simetría del HOMO de la molécula de DAPTC aislada. Cabe hacer notar que estos intervalos energéticos quedan comprendidos en la brecha HOMO-LUMO de DAPTC. Sin embargo la apariencia de la imagen simulada utilizando un intervalo de energía de 2.041 eV manifiesta caracteres tanto del HOMO como de estados desocupados de DAPTC aislado, conformando la imagen de un híbrido característico del sistema de adsorción Au(111)-DAPTC. Al comparar esta imagen con las imágenes de estados desocupados del DAPTC aislado, se detecta una ruptura de la simetría de éstas inducida por la superficie metálica.*

En la Figura 5.26 se presenta una imagen de STM obtenida experimentalmente por Tsiper [72] para la adsorción de DAPTC en Au(111) y se le compara con una imagen de STM simulada para estados desocupados del mismo sistema, obteniéndose muy buena correlación entre ambas.

Por un lado la formación de nuevos orbitales dentro de la brecha de energía *HOMO-LUMO* de DAPTC mostrada en el espectro de DDE (Figura 5.22), y por otro lado la ruptura de simetría observada en las imágenes de STM simuladas para estados desocupados (Figura 5.25), nos conducen a sustituir la hipótesis de fisisorción por una de *quimisorción débil del DAPTC a la superficie metálica*, basándonos en las siguientes evidencias.

- i) Komolov [33] mediante estudios de Espectroscopía de Corriente Total (TCS) establece que el grado de perturbación que el adsorbato (DAPTC) produce en el espectro de densidad de estados desocupados del substrato (ZnO(0001) y Cu(111)) se relaciona con la fuerza de interacción adsorbato-superficie.

- ii) Schmitz-Hubsch [42], mediante estudios de STM y Difracción de Electrones de Alta Energía Reflejados (RHEED), encuentran que el DAPTC se adsorbe *débilmente* a la superficie Au(111) de modo que existe una *coincidencia punto-a-línea* (en la que puntos reticulares del adsorbato coinciden con líneas reticulares del sustrato). Este resultado ha sido reproducido por Mannsfeld y Fritz [43] mediante simulaciones moleculares, estableciendo que esta forma de adsorción es favorecida energéticamente sobre una orientación arbitraria del adsorbato, y es atribuida a la interacción con el sustrato.
- iii) Vázquez [70], empleando DFT y un modelo de quimisorción débil, calcula la densidad de estados en la interfase inducida para la adsorción de DAPTC en Au(111), la cual es suficientemente grande y fija el nivel de Fermi en la brecha HOMO-LUMO de DAPTC.
- iv) Sautet [40], al simular imágenes de STM de benceno adsorbido en Rh(111) empleando la fórmula de Landauer, encuentra que si el traslape de orbitales del adsorbato y sustrato es grande, se forman orbitales híbridos de menor simetría, muy distintos a los de la molécula aislada.

En resumen, existe una correlación entre el grado de perturbación del espectro de densidad de estados desocupados (DDED), la simetría de las imágenes de STM simuladas para dichos estados y la fuerza de interacción adsorbato-superficie. A mayor perturbación del espectro de DDED y menor simetría de los orbitales híbridos formados (diferenciándose más de los orbitales frontera del adsorbato aislado), mayor fuerza de interacción adsorbato-superficie. El espectro de DDED del DAPTC adsorbido en Au(111) presenta una perturbación importante que indica la formación de nuevos estados en la interfase. Las correspondientes imágenes de STM simuladas para los estados desocupados difieren claramente de las imágenes simuladas para el DAPTC aislado y, al compararlas con éstas, se detecta una ruptura importante de la simetría, lo cual sugiere una quimisorción débil de DAPTC a la superficie metálica.

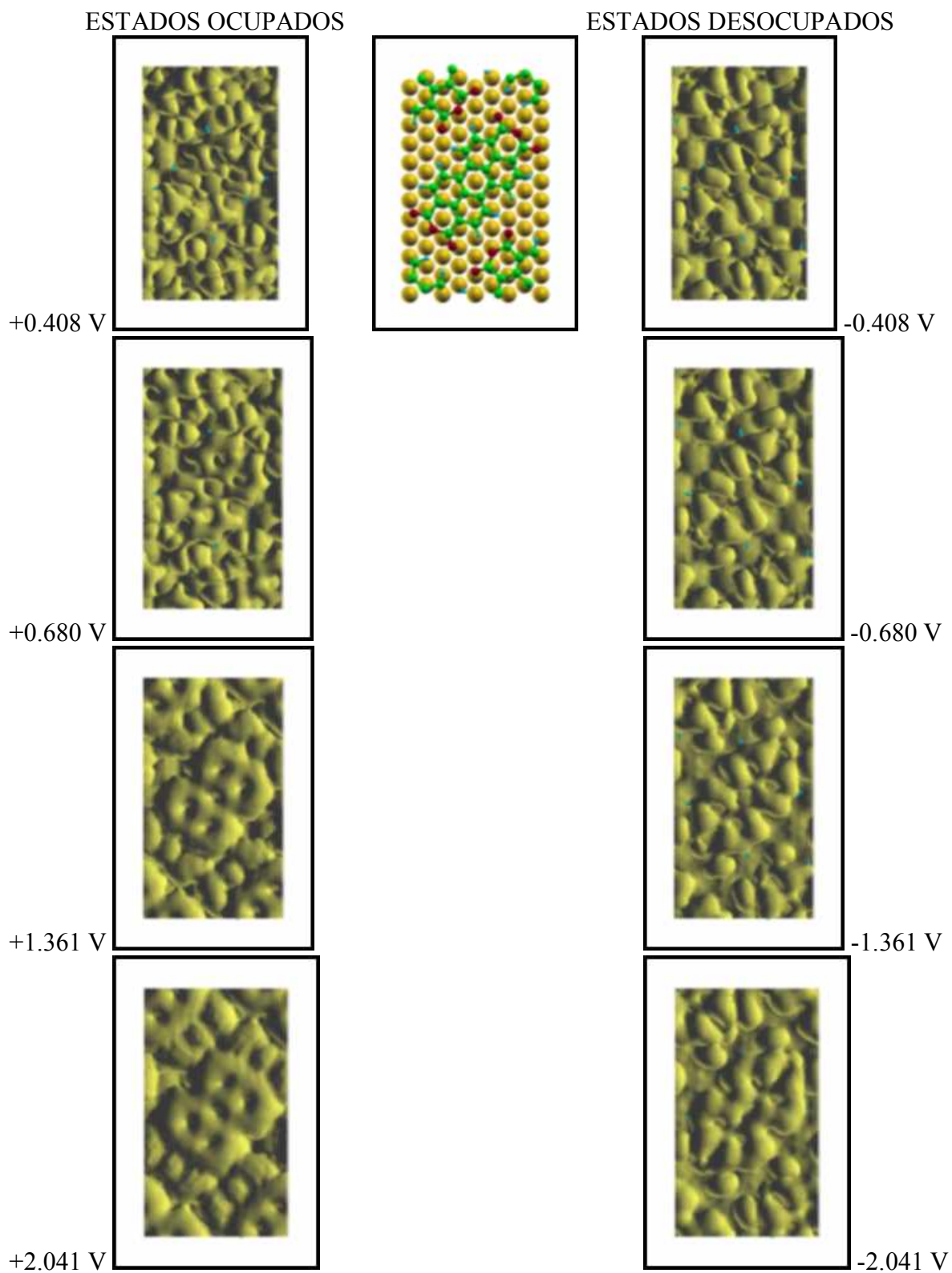
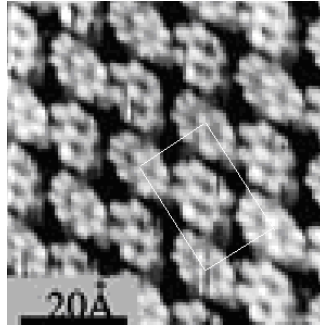
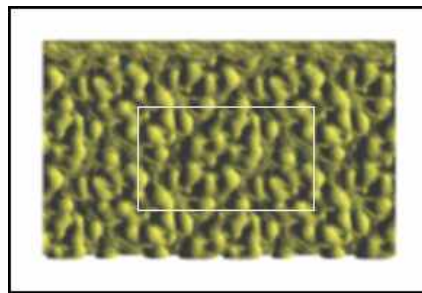


Figura 5.25.- Imágenes de STM ( $1.15 \times 2.00 \text{ nm}^2$ ) simuladas para la adsorción de DAPTC en Au(111) utilizando diferentes valores de la diferencia de potencial entre la punta y la muestra. El valor de isosuperficie de *DLEI* es 0.0005.





(a)



(b)

Figura 5.26.- (a) Imagen de STM ( $6.5 \times 6.5 \text{ nm}^2$ ) de DAPTC adsorbido en una superficie de Au(111) obtenida por Tsiper [72]. Obsérvese la semejanza con la imagen de STM ( $4.00 \times 2.31 \text{ nm}^2$ ) simulada (b) para DAPTC adsorbido en Au(111) utilizando  $-2.041 \text{ V}$  y un valor de isosuperficie de  $DLEI$  de  $0.0005$ .

#### 5.4.- Adsorción de DAPTC en Superficies de Oro Modificadas con Yodo

Kunitake [10] realizó un estudio de STM *in situ* de la adsorción de porfirinas sobre superficies de oro modificadas con yodo, encontrando que estas superficies permiten la formación de un arreglo ordenado de dichas moléculas orgánicas, mientras que sobre la superficie de oro limpia no se ordenan. Este hecho sugiere que la interacción de la molécula orgánica con la superficie metálica modificada con yodo es más débil que la correspondiente interacción con la superficie de oro limpia, y permite establecer la hipótesis de que la primera es menos reactiva ante este tipo de moléculas orgánicas.

La Figura 5.27 muestra un patrón de STM obtenido en solución para el DAPTC adsorbido en una superficie de oro Au(111) modificada con yodo, en el que se observa un arreglo ordenado de las moléculas orgánicas sobre el sustrato.

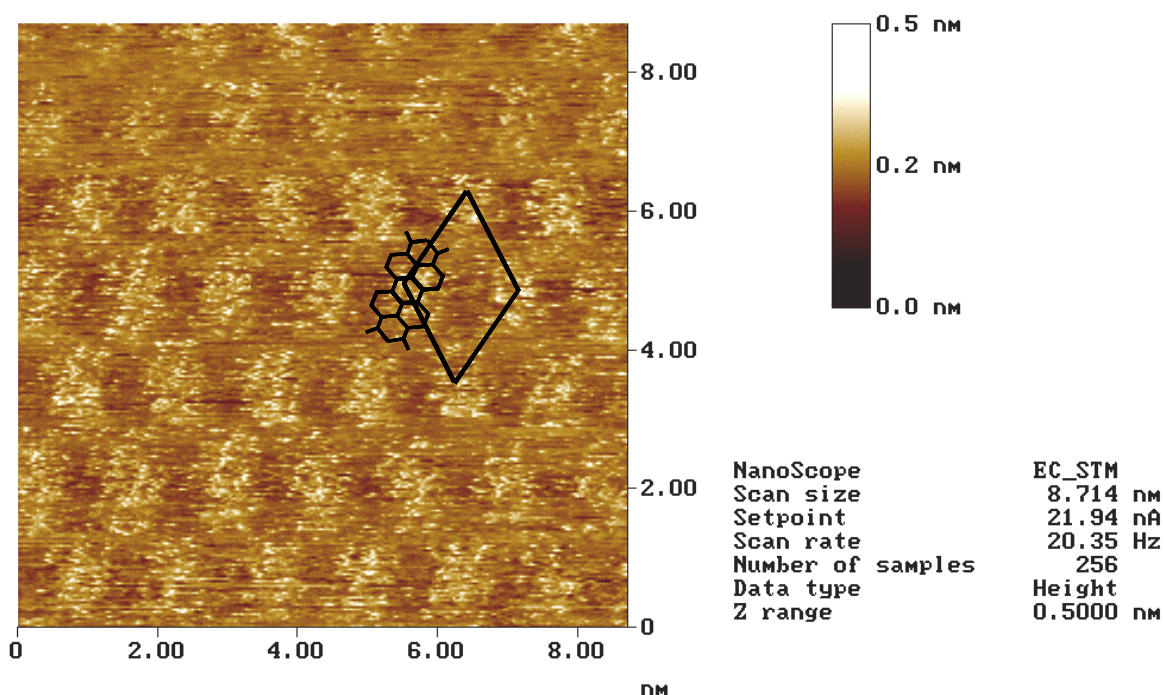


Figura 5.27.- Patrón de STM experimental para un arreglo de moléculas de DAPTC adsorbido en la superficie Au(111) modificada con yodo, obtenido por Y. Trinidad-Reyes [77] bajo condiciones electroquímicas en solución HClO<sub>4</sub> 0.1 M;  $V_{\text{sustrato}} = -0.154$  V,  $V_{\text{punta}} = -1.18$  V vs electrodo de referencia de Pt. Se muestra la celda unitaria bidimensional de DAPTC, donde el ángulo menor de la misma es de 60°, mientras que la longitud de las aristas es de 1.4 nm.

Debido al tamaño de la celda unitaria experimental no fue posible utilizarla en la simulación de las imágenes de STM. La opción seleccionada para abordar este estudio fue construir una supercelda de menor tamaño que, aunque no refleja la geometría experimental del sistema de adsorción estudiado, sí incluye las interacciones principales sugeridas por dicha imagen disponible: i) adsorbato-adsorbato a lo largo de la molécula de DAPTC, y ii) adsorbato-substrato variando la distancia de separación y la posición en que la molécula de DAPTC se adsorbe sobre el substrato (superficie Au(111) modificada con yodo, fases Au(111)-c(px√3-R30°)-I y Au(111)-(√3x√3)R30°-I. Las superceldas utilizadas en nuestros cálculos se muestran en la Figura 5.28.

#### **5.4.1.- Estructura Electrónica**

La Figura 5.29 presenta la densidad de estados (DDE) para el DAPTC adsorbido en las superficies de oro modificadas con yodo Au(111)-c(px√3-R30°)-I y Au(111)-(√3x√3)R30°-I. Obsérvese que la densidad de estados para la adsorción de DAPTC en la posición B sobre la superficie Au(111)-c(px√3-R30°)-I no es mostrada debido a que resultó idéntica a la obtenida para la adsorción de DAPTC en la posición A sobre la misma superficie. Aunque los perfiles de los espectros de DDE de ambos sistemas son similares, el de Au(111)-(√3x√3)R30°-I-DAPTC muestra mayores valores de DDE y, con respecto al espectro de Au(111)-c(px√3-R30°)-I, está desplazado ligeramente hacia los estados ocupados.

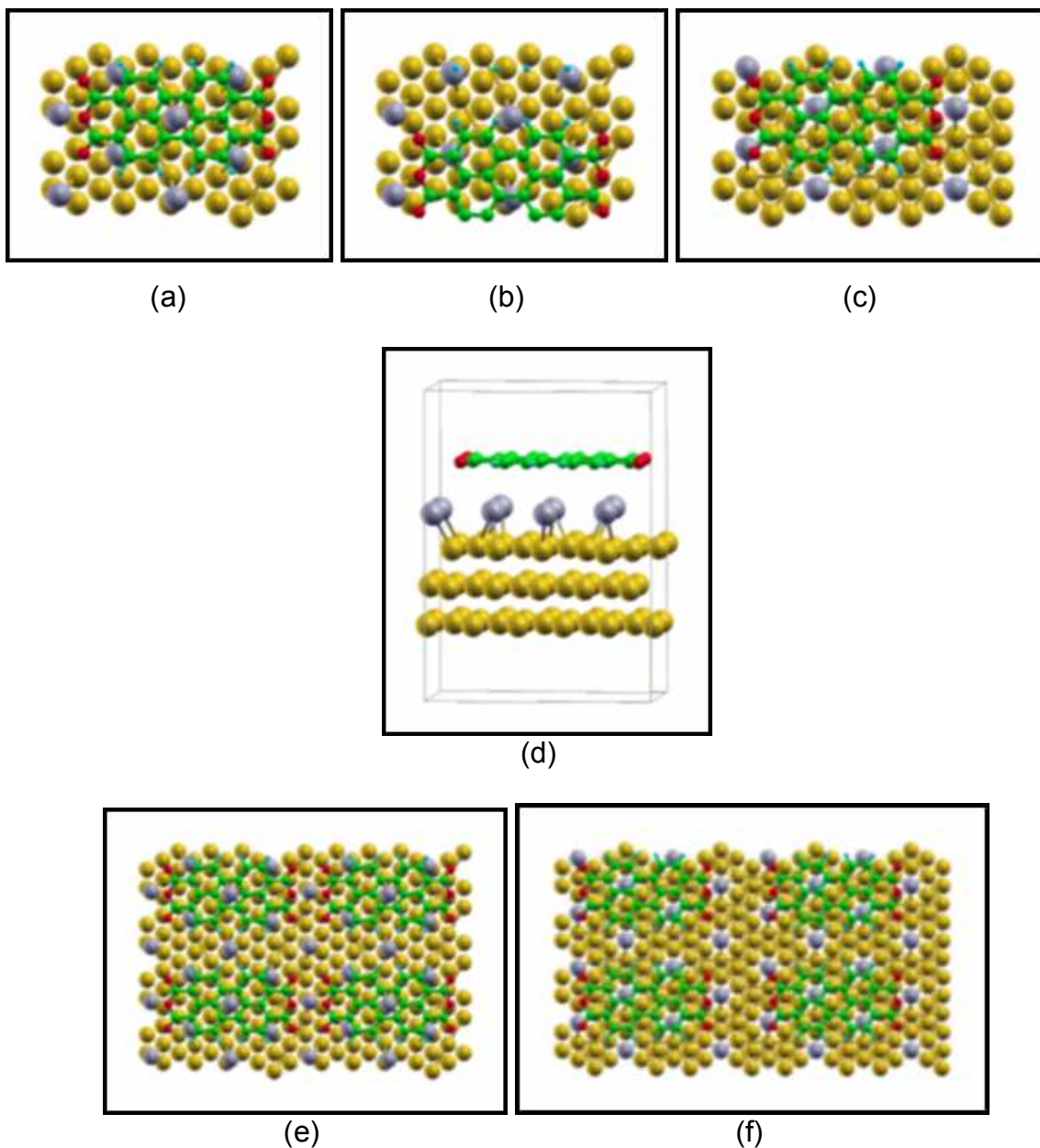


Figura 5.28.- (a) Vista frontal de la supercelda ( $1.44 \times 1.00 \text{ nm}^2$ ) empleada para estudiar la adsorción de DAPTC, en la posición A, sobre la superficie Au(111)- $c(px\sqrt{3}-R30^\circ)$ -I, cuyo grado de cobertura de yodo sobre la superficie de oro es de 0.40. (b) Misma supercelda que (a) con el adsorbato DAPTC en una posición diferente B. (c) Supercelda ( $1.73 \times 1.00 \text{ nm}^2$ ) utilizada para estudiar la adsorción de DAPTC sobre la superficie Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I, cuyo grado de cobertura de yodo sobre la superficie de oro es de 0.33. (d) Vista lateral de la supercelda (a) cuya altura es de 1.94 nm; las respectivas vistas laterales de las superceldas (b) y (c) son similares. La distancia de separación entre el adsorbato y el sustrato fue optimizada en 0.318 nm mediante cálculos de un-sólo-punto. Las superceldas (e) y (f) son ampliaciones de (a) y (c), respectivamente, para mostrar que la distancia adsorbato-adsorbato es mayor en la supercelda (c).

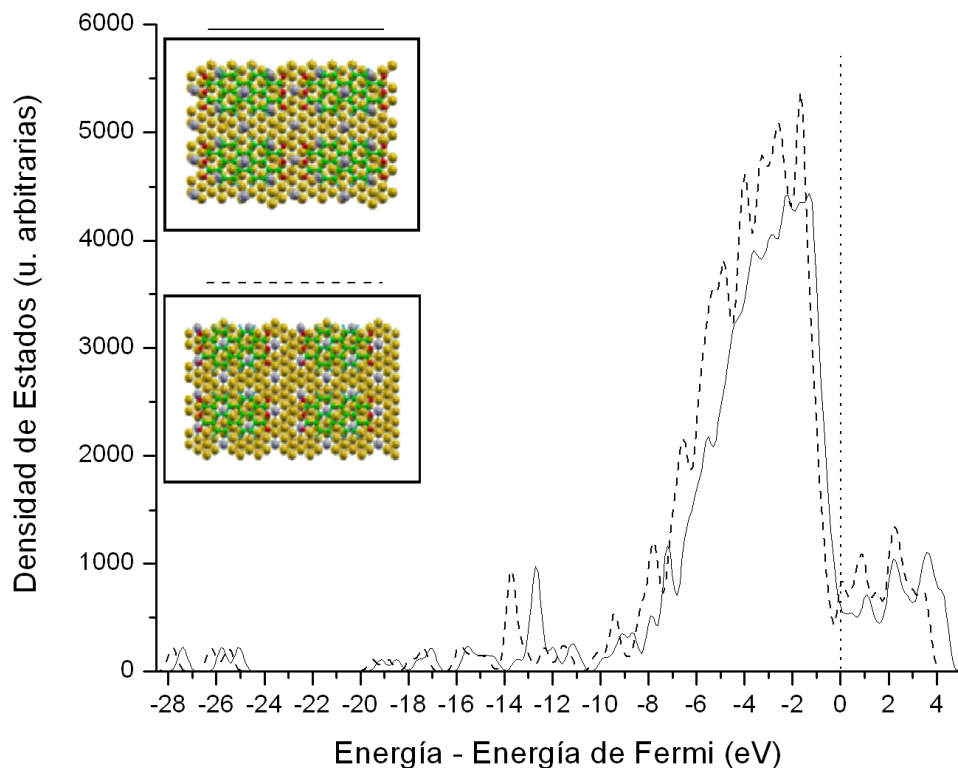


Figura 5.29.- Densidad de estados de DAPTC adsorbido sobre las superficies de oro modificadas con yodo  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$  (línea sólida) y  $\text{Au}(111)\text{-}(\sqrt{3}\text{x}\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-I}$  (línea entrecortada).

En las Figuras 5.30 y 5.31 son comparadas las DDE del DAPTC adsorbido a la superficie  $\text{Au}(111)$  modificada con yodo, con la correspondiente DDE del substrato aislado  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$  y  $\text{Au}(111)\text{-}(\sqrt{3}\text{x}\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-I}$  respectivamente. Por inspección de ambas figuras se destacan dos observaciones importantes:

- i) La perturbación que experimenta el espectro de densidad de estados desocupados (DDED) del substrato inducida por el adsorbato es pequeña y, de acuerdo con Komolov [33], *se esperan fuerzas de interacción pequeñas entre el adsorbato y la superficie.*

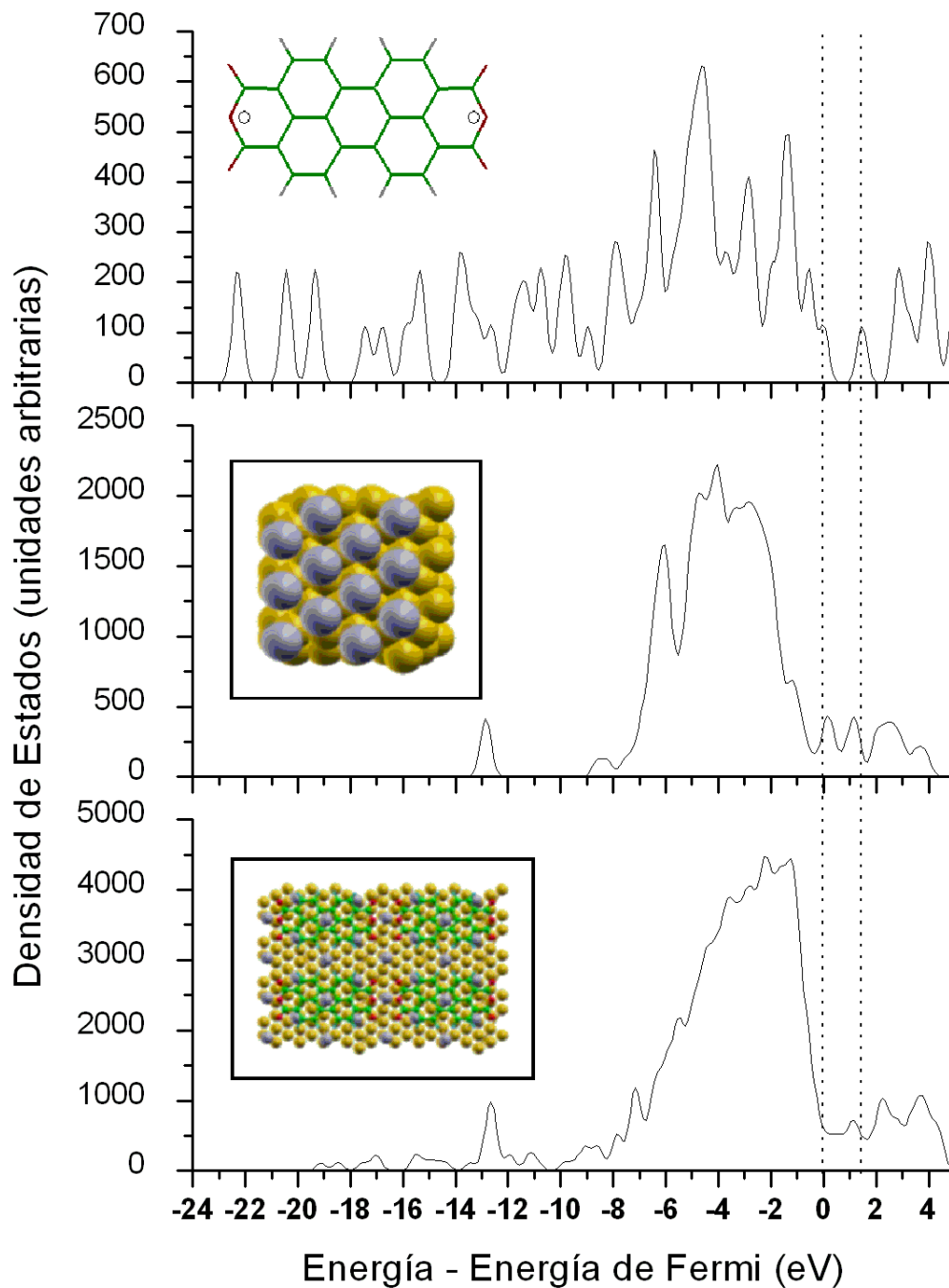


Figura 5.30.- Densidad de estados de la molécula DAPTC aislada (arriba), la superficie Au(111)-c(px√3-R30°)-I (centro) y del sistema de adsorción Au(111)-c(px√3-R30°)-I-DAPTC (abajo). Las líneas verticales punteadas trazadas a lo largo de las gráficas delimitan el intervalo energético de la brecha HOMO-LUMO de DAPTC.

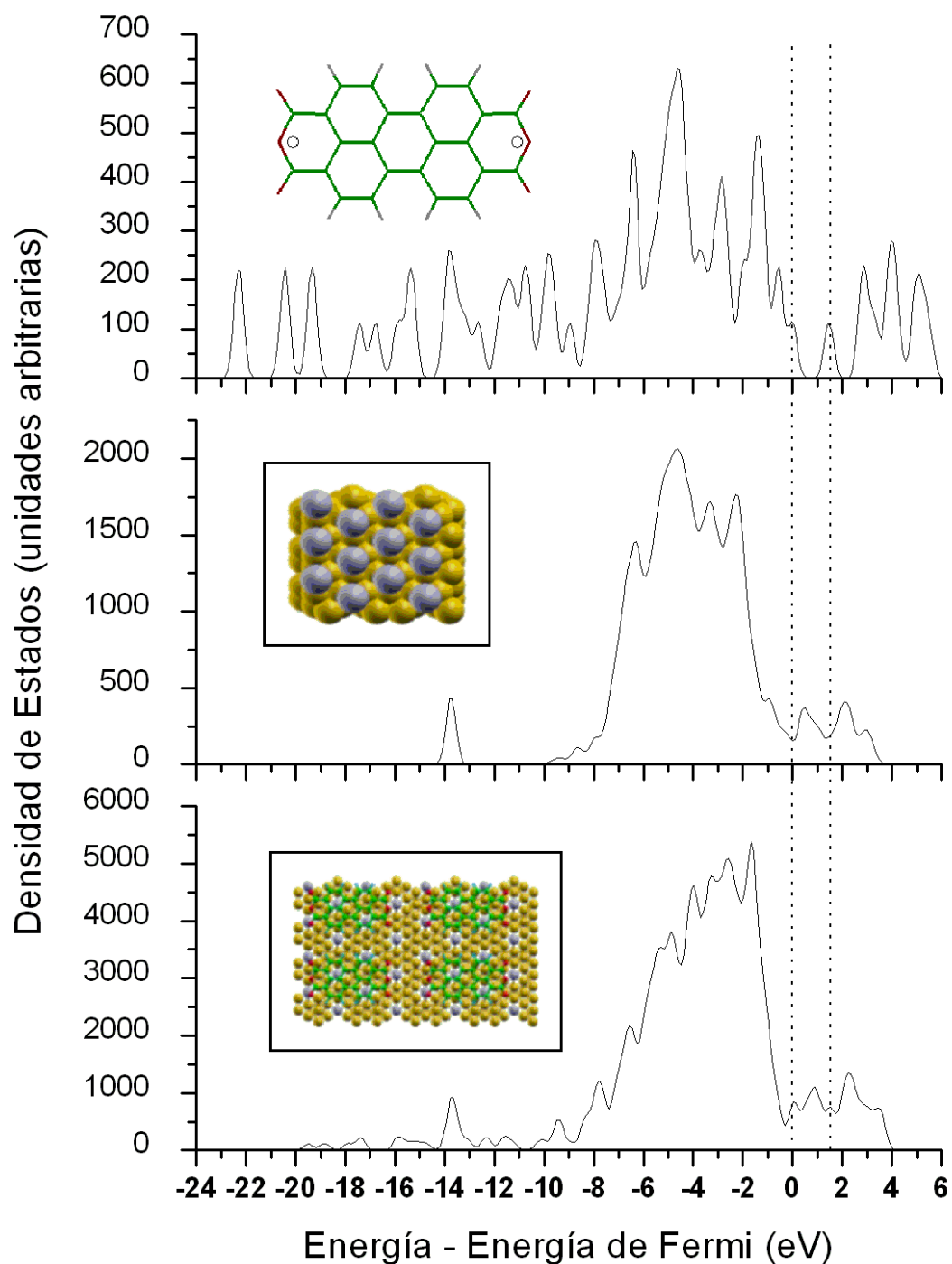


Figura 5.31.- Densidad de estados de la molécula DAPTC aislada (arriba), la superficie Au(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ-I$  (centro) y del sistema de adsorción Au(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ-I$ -DAPTC (abajo). Las líneas verticales punteadas trazadas a lo largo de las gráficas delimitan el intervalo energético de la brecha HOMO-LUMO de DAPTC.

- ii) Por exploración de los perfiles de DDED a través de la brecha energética HOMO-LUMO del DAPTC, se encuentra que dichos perfiles del sustrato se han modificado ante la adsorción de DAPTC, siendo más marcado dicho cambio en el sistema  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$  que en el sistema  $\text{Au}(111)\text{-}(\sqrt{3}\text{x}\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-I-DAPTC}$ . De aquí establecemos que se *forman nuevos estados por la mezcla de estados del adsorbato con estados del sustrato*.

#### **5.4.2.- Simulación de Imágenes de STM**

Las imágenes de STM simuladas para los *estados ocupados* de la adsorción de DAPTC sobre las superficies  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I}$  y  $\text{Au}(111)\text{-}(\sqrt{3}\text{x}\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-I}$  son muy similares entre sí, poseen simetría semejante al HOMO del DAPTC y no son mostradas en el presente trabajo. Sin embargo las respectivas imágenes simuladas para *estados desocupados* utilizando intervalos de energía comprendidos dentro de la brecha HOMO-LUMO de DAPTC, mostradas en la Figura 5.32, manifiestan características importantes que se describen a continuación.

Las imágenes de ambos sistemas de adsorción conservan la simetría del LUMO del DAPTC aislado, excepto la del sistema  $\text{Au}(111)\text{-c}(\text{px}\sqrt{3}\text{-R}30^\circ)\text{-I-DAPTC}$  simulada empleando un intervalo de energía de 0.408 eV, la cual posee la simetría del HOMO del DAPTC aislado. Estos resultados son congruentes con el desplazamiento aparente del nivel de Fermi del sistema de adsorción relativo al sustrato, observados en las gráficas de DDE de las figuras 5.30 y 5.31.



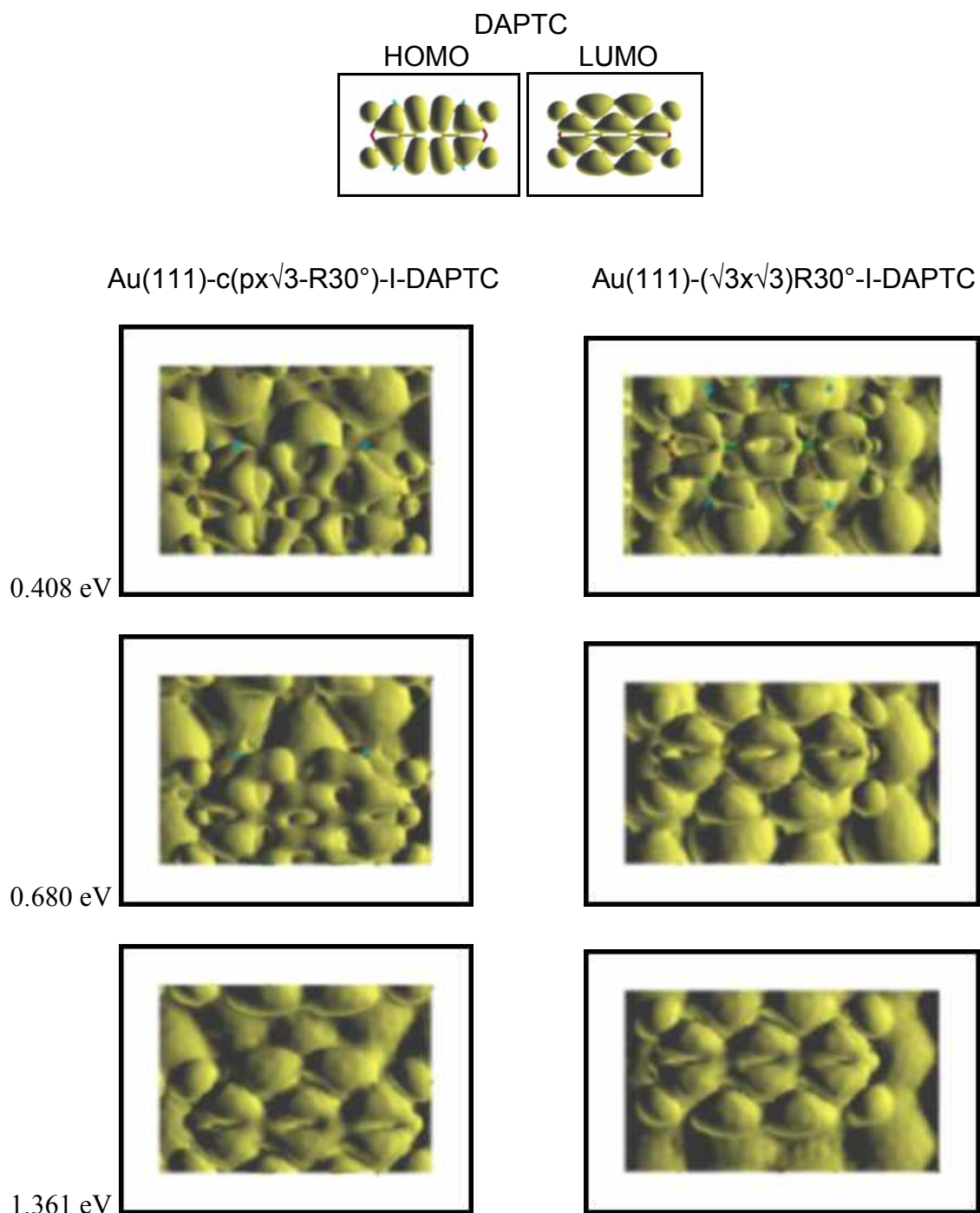


Figura 5.32.- Imágenes de STM simuladas para estados desocupados de DAPTC adsorbido en las superficies Au(111)-c(px√3-R30°)-I (ventana de imagen 1.44 x 1.00 nm<sup>2</sup>) y Au(111)-(√3x√3)R30°-I (ventana de imagen 1.73 x 1.00 nm<sup>2</sup>) utilizando intervalos de energía comprendidos en la brecha HOMO-LUMO de DAPTC. Encabezando estas imágenes se muestran el HOMO y LUMO de la molécula DAPTC aislada. El valor de isosuperficie ( $K$ ) de la Densidad Local de Estados Integrada ( $DLEI$ ) es 0.0001.

Las imágenes simuladas para estados desocupados utilizando un intervalo de energía de 0.408 eV, para ambos sistemas de adsorción, tienen una característica especial: si son construidas usando un valor de isosuperficie de la Densidad Local de Estados Integrada (*DLEI*) mayor a 0.0001, exhibirán una pobre contribución de la molécula orgánica a la apariencia de la imagen contrastando con una importante contribución del sustrato a la misma. Este hecho nos lleva a conjeturar la presencia del fenómeno de *transparencia atómica* en las imágenes de STM de estos sistemas de adsorción bajo las condiciones mencionadas (bajos voltajes, de acuerdo con el trabajo de Tsukada [74]).

En las Figura 5.33 y 5.34 se despliega una serie de imágenes de DAPTC adsorbido en los sustratos Au(111)-c(px√3-R30°)-I y Au(111)-(√3x√3)R30°-I, respectivamente, simuladas con una diferencia de potencial de -0.408 V y diferentes valores de isosuperficie de *DLEI*. Las vistas laterales de dichas imágenes permiten apreciar que el máximo contraste entre las contribuciones del adsorbato y del sustrato a la apariencia de la imagen se da a valores de isosuperficie intermedios para *DLEI*. En la interpretación de que *DLEI* es proporcional a la corriente por efecto túnel, *podemos proponer que para los sistemas estudiados las condiciones idóneas para obtener transparencia atómica se dan a bajas diferencias de potencial e intensidades de corriente por efecto túnel intermedias.*

Au(111)-c(px√3-R30°)-I-DAPTC  
(0.408 eV)

*DLEI* 0.0020

0.0010

0.0005

0.0001

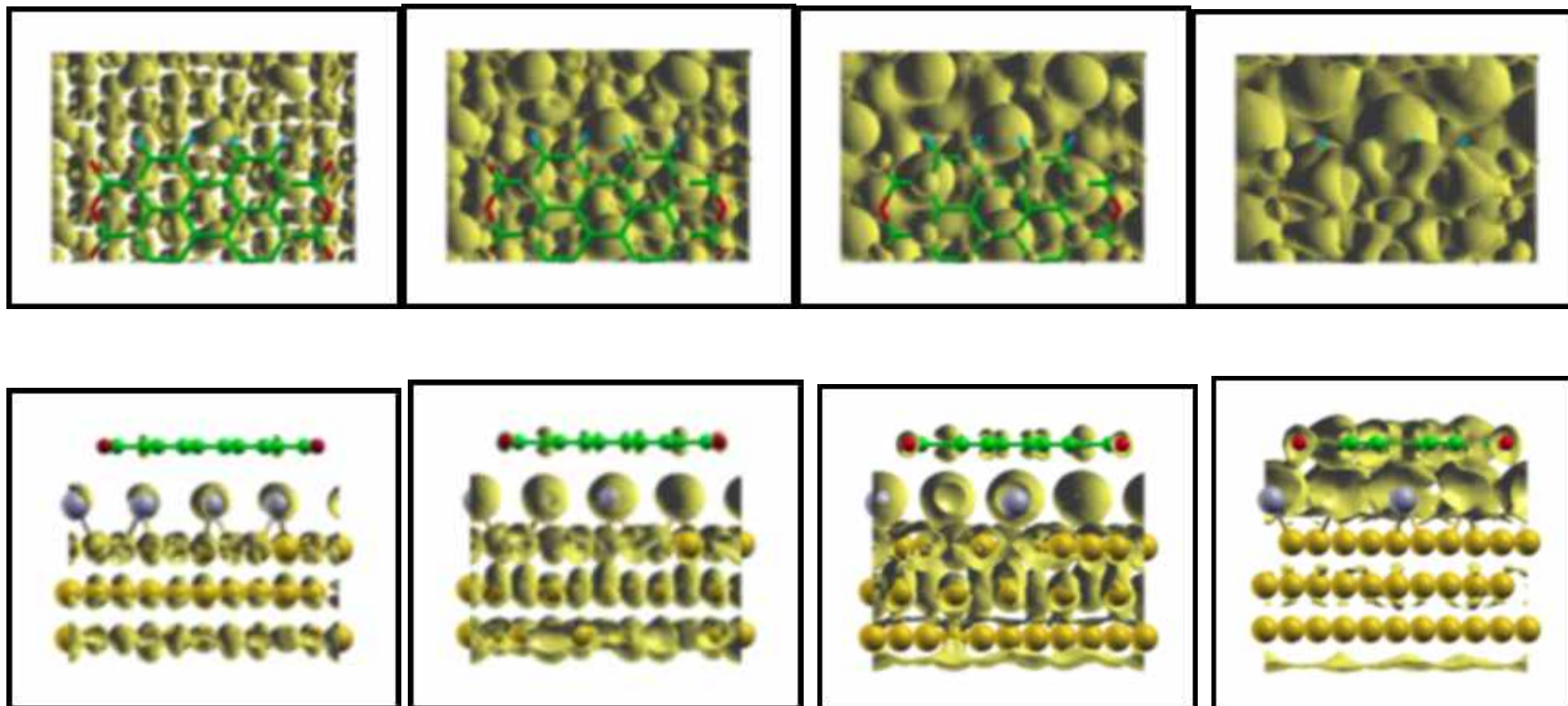


Figura 5.33.- Vistas frontal y lateral de imágenes de STM ( $1.44 \times 1.00 \text{ nm}^2$ ) simuladas para estados desocupados del sistema Au(111)-c(px√3-R30°)-I-DAPTC, utilizando una diferencia de potencial de  $-0.408 \text{ V}$  y diferentes valores de isosuperficie de *DLEI*.

Au(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-I-DAPTC  
(0.408 eV)

*DLEI* 0.0020

0.0010

0.0005

0.0001

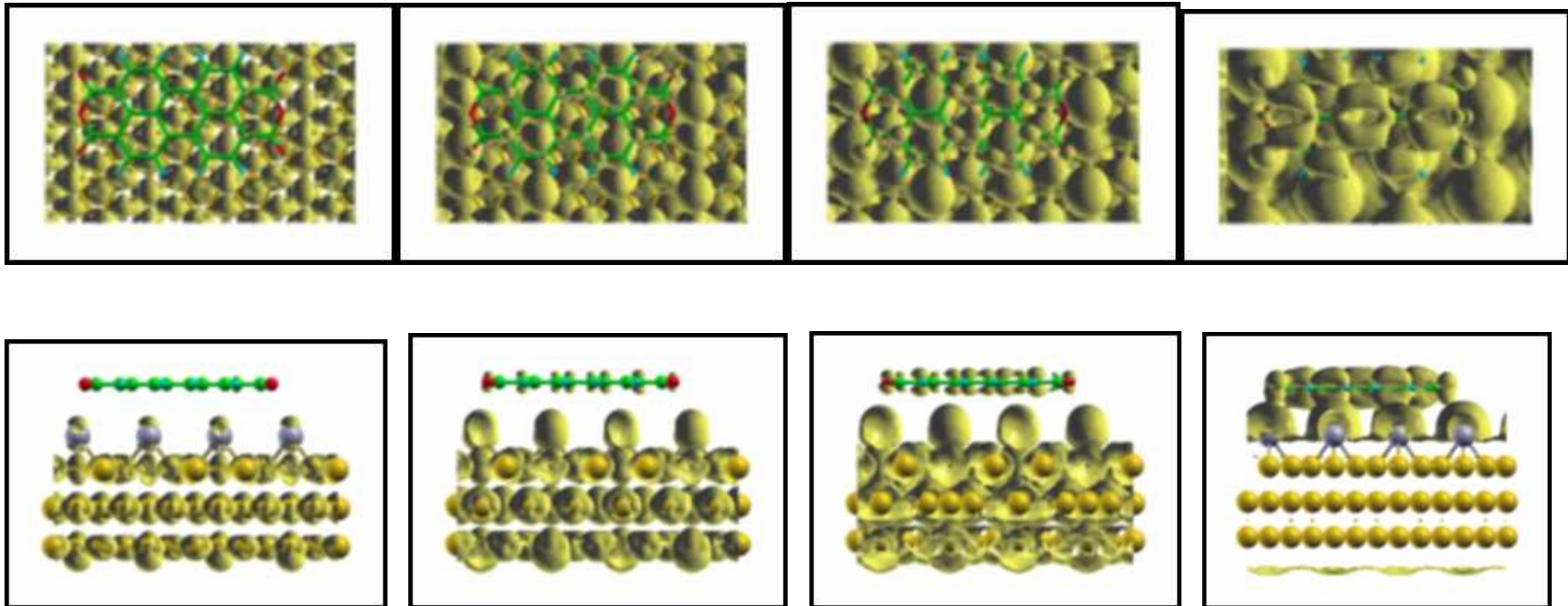
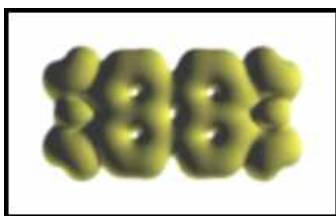


Figura 5.34.- Vistas frontal y lateral de imágenes de STM ( $1.73 \times 1.00 \text{ nm}^2$ ) simuladas para estados desocupados del sistema Au(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-I-DAPTC, utilizando una diferencia de potencial de  $-0.408 \text{ V}$  y diferentes valores de isosuperficie de *DLEI*.

En la Figura 5.35 se comparan las imágenes de STM simuladas para la molécula DAPTC aislada y adsorbida en los diferentes sustratos estudiados en el presente trabajo, en las que se ha utilizado un intervalo de energía suficientemente grande para lograr convergencia en la apariencia de las mismas. Las imágenes simuladas para DAPTC adsorbido en las superficies de oro modificadas con yodo muestran la misma simetría que las correspondientes imágenes de la molécula DAPTC aislada; en tanto que las imágenes simuladas para DAPTC adsorbido en la superficie de oro limpia exhiben claramente una ruptura de la simetría original del adsorbato, especialmente la imagen de STM calculada para estados desocupados, como ya ha sido señalado al final de la sección 5.3. Estos resultados corroboran cualitativamente la hipótesis de la correlación entre el grado de perturbación del espectro de densidad de estados desocupados (DDED), la simetría de las imágenes de STM simuladas para dichos estados y la fuerza de interacción adsorbato-superficie.

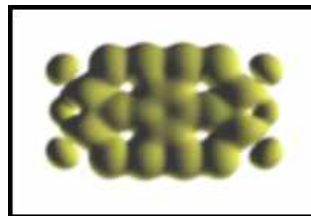
En resumen, considerando el grado de perturbación que el DAPTC ocasiona en los espectros de DDED de los diversos sustratos utilizados, así como la semejanza en simetría que las imágenes de STM simuladas para el DAPTC adsorbido tienen con respecto a las imágenes simuladas para dicho adsorbato aislado, se puede establecer que la fuerza de interacción del DAPTC con la superficie Au(111) limpia es mayor que con Au(111) modificada con yodo. El primer caso se puede clasificar como una quimisorción débil, mientras que el segundo como una fisorción.

ESTADOS OCUPADOS

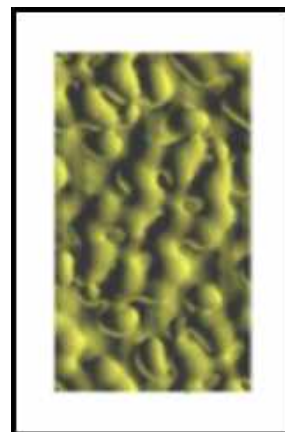
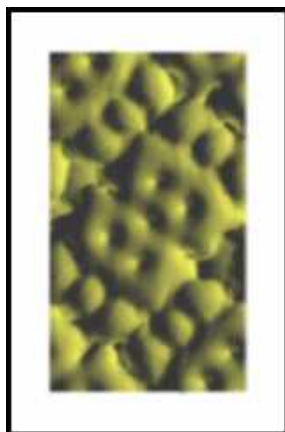


ESTADOS DESOCUPADOS

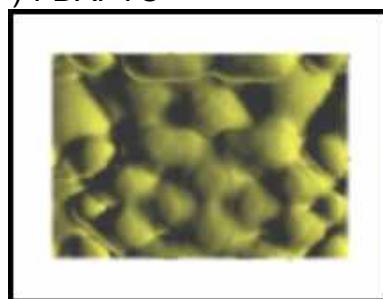
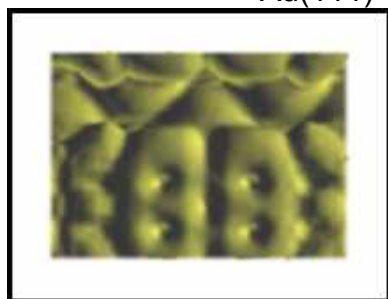
DAPTC



Au(111)-DAPTC



Au(111)-c(px√3-R30°)-I-DAPTC



Au(111)-(√3x√3)R30°-I-DAPTC

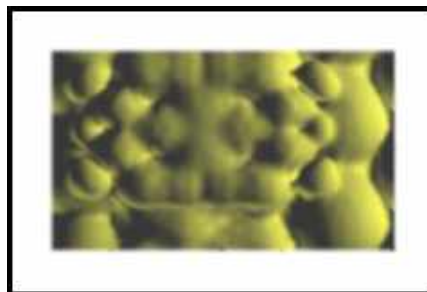
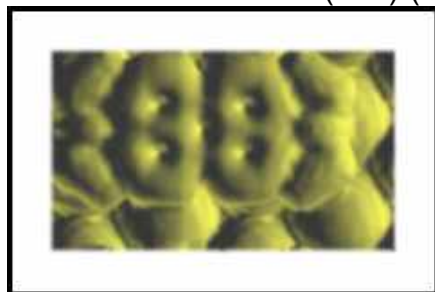


Figura 5.35.- Imágenes de STM simuladas para la molécula DAPTC aislada ( $2.11 \times 1.47 \text{ nm}^2$ ), adsorbida en las superficies Au(111) ( $1.15 \times 2.00 \text{ nm}^2$ ), Au(111)-c(px√3-R30°)-I ( $1.44 \times 1.00 \text{ nm}^2$ ) y Au(111)-(√3x√3)R30°-I ( $1.73 \times 1.00 \text{ nm}^2$ ) utilizando intervalos de energía grandes para lograr convergencia en la apariencia de las mismas.

## 6.- CONCLUSIONES

La metodología utilizada en este trabajo para la simulación de imágenes de microscopía de barrido por efecto túnel (STM) con el método de Tersoff y Hamann, ha mostrado su eficacia a través del estudio de la adsorción de la molécula orgánica DAPTC en la superficie metálica Au(111) limpia y modificada con yodo, convirtiéndose en una excelente herramienta para la interpretación de imágenes de STM experimentales y para investigar propiedades electrónicas fundamentales de materiales y sustancias.

Nuestro método para simular imágenes de STM se desarrolla en las siguientes etapas:

- Con base en la información experimental y teórica disponible, así como en la ejecución de simulaciones moleculares, se establecen las geometrías iniciales del sistema investigado.
- Dependiendo de la exactitud y precisión deseada, la estructura electrónica y la optimización de geometría de un sistema se puede obtener utilizando desde métodos semiempíricos hasta métodos *ab initio*. En nuestra investigación se utilizó la Teoría de Funcionales de la Densidad en la Aproximación de Densidad Local (DFT-LDA), con pseudopotenciales y bases de ondas planas.
- Cálculo y visualización de las imágenes de STM. Las imágenes son calculadas con la fórmula de Tersoff y Hamann y posteriormente son visualizadas a través de alguna interfase gráfica (*Insight II* [63] y *XcrySDen* [65]).
- Análisis e interpretación de las imágenes de STM simuladas. Se identifican relaciones entre la geometría del sistema investigado, su espectro de densidad de estados, y la simetría y apariencia de las imágenes de STM simuladas. Finalmente se establece una correlación entre las imágenes experimentales y las simuladas.

En lo general hemos encontrado los siguientes resultados:

- I. Conforme aumenta la diferencia de potencial entre la punta y la muestra, aumenta la cantidad de estados que participan en la corriente por efecto túnel, y los mismos tendrán mayor contribución a la imagen de STM simulada; cuando la diferencia de potencial adquiere un valor suficientemente grande, la apariencia de la imagen converge. Por otro lado, se encontró que valores de isosuperficie intermedios para la Densidad Local de Estados Integrada son adecuados para obtener una imagen rica en detalles y con buena resolución.
- II. Con base en los resultados del estudio del efecto de la temperatura electrónica en las imágenes de STM simuladas para una superficie de oro modificada con yodo, cabe esperar que las imágenes de STM simuladas a temperatura ambiente para otros sistemas no muestren diferencias importantes con aquellas obtenidas a bajas temperaturas.
- III. Los siguientes aspectos de la simulación de imágenes de STM: Grado de perturbación del espectro de densidad de estados desocupados (DDED), grado de hibridación entre los orbitales moleculares del adsorbato y los del sustrato, y grado de ruptura de simetría de la imagen simulada para el sistema de adsorción comparada con el adsorbato aislado; están relacionados y permiten estimar cualitativamente la fuerza de interacción adsorbato-superficie (por ejemplo estableciendo una clasificación de las interacciones en fisorción, quimisorción débil y quimisorción).
- IV. En todos los casos la imagen de STM simulada es dominada por los orbitales moleculares del adsorbato (DAPTC). Los átomos sub-superficiales no influyen en la apariencia de la imagen, excepto en los casos donde existe la posibilidad de observar *transparencia atómica*.
- V. En nuestro estudio encontramos que la diferente posición en que el DAPTC se adsorbe sobre la superficie, no influye en la apariencia de la imagen de STM simulada.



La adsorción de DAPTC en las superficies de oro limpia y modificada con yodo han sido caracterizadas de la siguiente manera:

- i. Los espectros de densidad de estados desocupados para el DAPTC adsorbido en Au(111) muestran mayor perturbación que los espectros correspondientes a dicha molécula adsorbida sobre Au(111) modificada con yodo. Además, en las imágenes de STM simuladas para estados desocupados se observa que la simetría del adsorbato sufre una ruptura más fuerte en el primer sistema que en el segundo. Con base en estos resultados cualitativos se puede establecer que la fuerza de interacción adsorbato-substrato es mayor cuando la molécula orgánica se adsorbe a la superficie metálica limpia, clasificando el proceso como una quimisorción débil; mientras que cuando la adsorción ocurre sobre las superficies modificadas con yodo, el proceso se acerca a una fisorción.
- ii. Por observación de las simetrías en las imágenes de STM simuladas para la adsorción de DAPTC sobre las superficies Au(111) modificadas con yodo, se puede establecer que la superficie con mayor grado de cobertura de yodo ( $\theta$ ) manifestará mayor fuerza de interacción adsorbato-substrato, aunque aún dentro de un régimen de fisorción.
- iii. En las imágenes de STM simuladas para estados desocupados de DAPTC adsorbido en las superficies de oro modificadas con yodo, en condiciones de voltaje bajo y valores intermedios de la Densidad Local de Estados Integrada (*DLEI*), la contribución pobre de los orbitales del adsorbato se combina con una contribución importante de los orbitales del substrato, ocurriendo el fenómeno de *transparencia atómica*. Para evitar que la punta del microscopio perturbe mecánicamente al sistema de adsorción, deberá estar separada del substrato una distancia no menor a 0.5 nm.



## 7.- PERSPECTIVAS

La teoría y el experimento siempre se han complementado para la investigación de procesos y propiedades de materiales o sustancias. La metodología empleada aquí para la simulación de imágenes de STM coadyuva a una interpretación eficaz de las respectivas imágenes experimentales, extrayendo información significativa de las mismas para investigar propiedades fundamentales de los materiales. En este sentido el método de Tersoff y Hamann para la simulación de imágenes de STM, con sus limitaciones inherentes, adquiere carácter universal y puede aplicarse a diversas moléculas adsorbidas en diferentes sustratos utilizados en el experimento.

En el marco de los logros alcanzados en el presente trabajo conviene dejar bien establecida la correlación existente entre la simetría de las imágenes de STM de estados desocupados y la energía de interacción adsorbato-sustrato. Con este propósito se puede ampliar este estudio de adsorción a otras moléculas orgánicas cuya energía de interacción con el sustrato sea conocida, con el fin de obtener información sistemática. Los objetivos se podrían ampliar a: i) investigar el rol de la simetría de los estados ocupados del sistema de adsorción, ii) cuantificar el mezclado de orbitales (traslape) del adsorbato y del sustrato, por ejemplo a través de gráficos de diferencia de densidad electrónica parcial (imágenes de STM simuladas), y iii) investigar si la fisorción es necesaria para que se observe el fenómeno de transparencia atómica en las imágenes de STM.

El conocimiento de los estados del adsorbato y del sustrato que contribuyen al nivel de Fermi del sistema de adsorción, en especial sus simetrías; así como la cantidad de nuevos estados formados cerca del nivel de Fermi, proporciona elementos cuantitativos para, primero, medir la hibridación de los correspondientes orbitales moleculares y, segundo, estimar con mayor precisión la fuerza de interacción adsorbato-sustrato.



## APÉNDICE

### Aproximación de Tersoff y Hamann a la corriente por efecto túnel en el STM

#### Aproximación de Bardeen a la corriente por efecto túnel

La Aproximación de J. Bardeen [47] fue desarrollada en 1960 para estudiar el efecto túnel en una junta Metal-Aislante-Metal, como la mostrada en la Figura A.1, consistente en una placa de aluminio puro cuya superficie se pasiva por la formación de una capa de aproximadamente 30 Å de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sobre la que se deposita plomo por el método de evaporación [82].

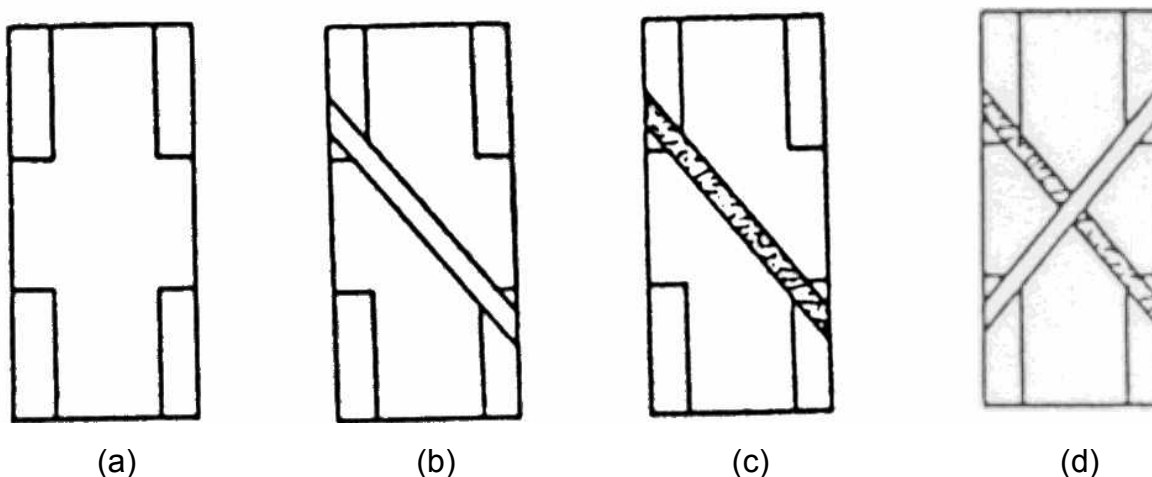


Figura A.1.- Junta Metal-Aislante-Metal para estudiar el efecto túnel. a) Hoja de vidrio con contactos de indio, b) placa de aluminio depositado en vacío, c) formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por calentamiento en aire, y d) película de plomo depositada por evaporación, para formar el sandwich  $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Pb}$ . (Figura tomada de Chen [57]).

Para el estudio del efecto túnel en la junta Metal-Aislante-Metal Bardeen considera dos estados,  $\psi_o$  y  $\psi_{mn}$ , que difieren en la transferencia de un electrón del metal A al metal B. Así, a partir de los estados inicial y final,  $|\psi_o\rangle = |ab\dots m\dots\rangle$  y  $|\psi_{mn}\rangle = |ab\dots n\dots\rangle$  respectivamente, se puede plantear una solución para la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\psi = a(t)\psi_o e^{-i\omega_o t} + \sum_{mn} b_{mn}(t) \psi_{mn} e^{-i\omega_{mn} t}. \quad (\text{A.1})$$

Sin embargo en esta sección el método de Bardeen se aplica al microscopio de barrido por efecto túnel (STM) de manera análoga al estudio del efecto túnel en la junta metal-aislante-metal, como se ilustra en los esquemas de la Figura A.2.

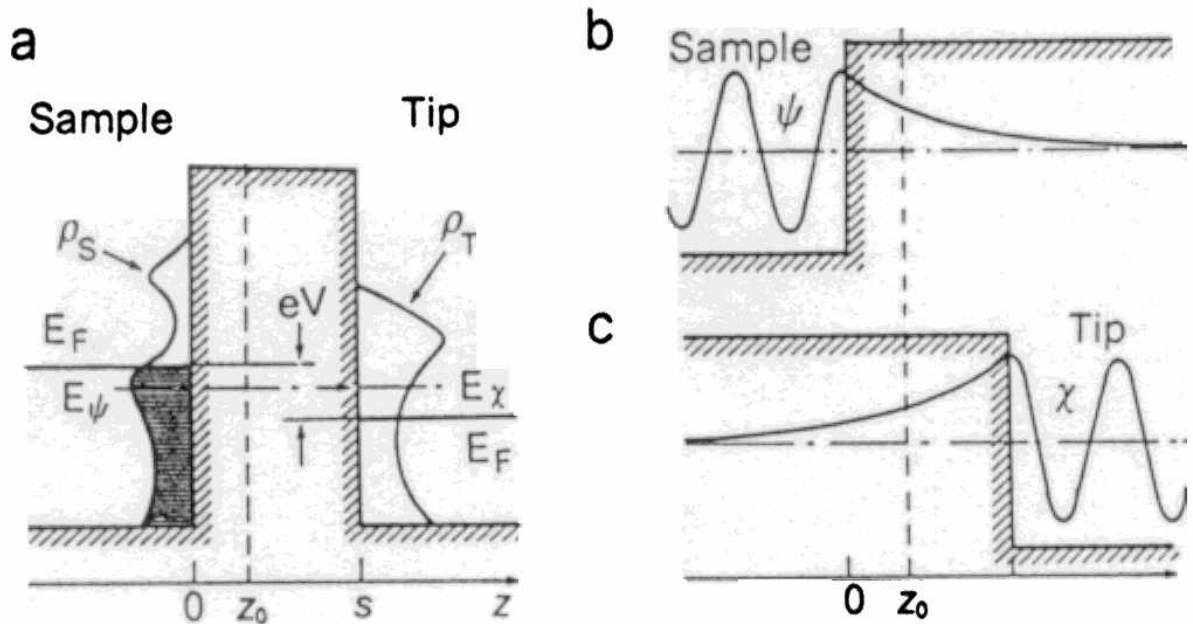


Figura A.2.- Aplicación de la Aproximación de Bardeen al STM. a) Sistema combinado muestra-vacío-punta. b) Subsistema con estado inicial  $\psi$ , representando el conjunto muestra-vacío-punta, c) Subsistema con estado final  $\chi$  representando el conjunto muestra-vacío-punta en el que ha ocurrido la transferencia de un electrón de la muestra hacia la punta. (Figura tomada de Chen [57]).

En vez de resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema combinado, primero se consideran los subsistemas  $\psi$ ,  $\chi$  separados; obsérvese que  $\psi_0 = \psi$ ,  $\psi_{mn} = \chi$ .

Para el subsistema con estado final  $\chi$  [79],

$$H\chi = i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t}, \quad (\text{A.2})$$

donde

$$H = H_0 + V(t), \quad (\text{A.3})$$

y

$$\chi = \sum_n a_n(t) \chi_n^0. \quad (\text{A.4})$$

$H_0$  es el hamiltoniano no perturbado del sistema,  $V(t)$  la perturbación dependiente del tiempo,  $a_n(t)$  son coeficientes dependientes del tiempo y  $\chi^0$  es una solución para el subsistema no perturbado.

Desarrollando ambos lados de (A.2) y utilizando

$$H_0 \chi_n^0 = i\hbar \frac{\partial \chi_n^0}{\partial t}, \quad (\text{A.5})$$

se obtiene

$$i\hbar \sum_n \chi_n^0 \frac{da_n}{dt} = \sum_n a_n V(t) \chi_n^0. \quad (\text{A.6})$$

Multiplicando por  $\psi_m^{0*}$ , el conjugado del eigenvector del estado  $m$  de la muestra, e integrando:

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_n a_n V_{mn}(t), \quad (\text{A.7})$$

con

$$V_{mn}(t) = \int \psi_m^{0*} V(t) \chi_n^0 dq. \quad (\text{A.8})$$

Sustituyendo  $V(t) = H - H_0$ ,

$$\begin{aligned} V_{mn}(t) &= \int \psi_m^{0*} (H - H_0) \chi_n^0 dq \\ V_{mn}(t) &= \int \psi_m^{0*} (H - E_n) \chi_n^0 dq. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Restando  $\chi_n^0 (H - E_n) \psi_m^{0*}$ , y considerando que  $E_n \approx E_m$ ,

$$V_{mn} = \int (\psi_m^{0*} (H) \chi_n^0 - \chi_n^0 \psi_m^{0*}) dq. \quad (\text{A.10})$$

Al integrar con respecto a  $z$ , considerando que

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(t),$$

se obtiene

$$V_{mn} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int (\psi_m^{0*} \nabla_i^2 \chi_n^0 - \chi_n^0 \nabla_i^2 \psi_m^{0*}) \delta(z_i) dq, \quad (\text{A.11})$$

donde  $S(z_i)$  es una función escalón igual a 1 si  $z$  pertenece al intervalo  $(0, z_0]$ , y es nula en cualquier otro caso, lo cual equivale a integrar dentro de la barrera de tunelamiento.

Utilizando la identidad vectorial [81]

$$\nabla \cdot (\phi \vec{F}) = \nabla \phi \cdot \vec{F} + \phi \nabla \cdot \vec{F}, \quad (\text{A.12})$$

$$\nabla \cdot (\psi_m^{0*} \nabla \chi_n^0) - \nabla \cdot (\chi_n^0 \nabla \psi_m^{0*}) = \psi_m^{0*} \nabla^2 \chi_n^0 - \chi_n^0 \nabla^2 \psi_m^{0*},$$

o bien

$$\nabla \cdot (\psi_m^{0*} \nabla \chi_n^0 - \chi_n^0 \nabla \psi_m^{0*}) = \psi_m^{0*} \nabla^2 \chi_n^0 - \chi_n^0 \nabla^2 \psi_m^{0*}. \quad (\text{A.13})$$

Aplicando a la ecuación (A.11) el teorema de Green:

$$\int_V \nabla \cdot \vec{F} dV = \oint_S \vec{F} \cdot \vec{n} da, \quad (\text{A.14})$$

con

$$\vec{F} = \psi_m^{0*} \nabla \chi_n^0 - \chi_n^0 \nabla \psi_m^{0*}, \quad (\text{A.15})$$

la integral de Bardeen  $V_{mn}$  queda:

$$V_{mn} = -\frac{\hbar}{2m} \int_{z_0} (\psi_m^{0*} \nabla \chi_n^0 - \chi_n^0 \nabla \psi_m^{0*}) \cdot d\vec{s} = M_{mn}. \quad (\text{A.16})$$

La probabilidad de transición del estado  $m$  al  $n$  durante el período de la perturbación [80], a primer orden, se calcula por:

$$W_{mn}(\tau) = |a_{mn}^{(1)}(\tau)|^2,$$

y utilizando las ecuaciones (A.7) y (A.8),

$$W_{mn} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int \psi_m^{0*} V(t) \chi_n^0 e^{i\omega_{mn}t} dt \right|^2. \quad (\text{A.17})$$

Como la perturbación  $V_{mn}$  es constante, no depende del tiempo, la integración de (A.17) da:

$$V_{mn}(t) = \psi_m^{0*} V(t) \chi_n^0 \frac{e^{i\omega_{mn}\tau} - 1}{i\omega_{mn}}, \quad (\text{A.18})$$

con lo que (A.17) se puede escribir:

$$W_{mn} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{mn}|^2 F(E_n - E_m), \quad (\text{A.19})$$



con

$$F(x) = \frac{1 - \cos(x\tau / \hbar)}{(x / \hbar)^2}. \quad (\text{A.20})$$

Dado que  $E_n \approx E_m$ , y el período  $\tau \gg \hbar / (E_n - E_m)$ , la ecuación (A.20) se puede escribir:

$$F(E_n - E_m) = \pi\tau\hbar\delta(E_n - E_m), \quad (\text{A.21})$$

y

$$W_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mn}|^2 \tau \delta(E_n - E_m), \quad (\text{A.22})$$

y la tasa de transiciones da:

$$P_{mn} = \frac{W_{mn}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mn}|^2 \delta(E_n - E_m), \quad (\text{A.23})$$

finalmente la probabilidad total de transiciones del estado  $m$  al  $n$  se obtiene por:

$$P_{mn} = \int P_{mn} \rho(E_n) dE_n = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mn}|^2 \rho(E_n), \quad (\text{A.24})$$

siendo  $\rho(E_n)$  la densidad local de estados con la energía de transición electrónica.

La ecuación (A.23) o (A.24) se conoce como la regla de oro de Fermi e indica que solamente los estados con la misma energía en la muestra y la punta son capaces de participar en el fenómeno de efecto túnel.

### Aproximación de Tersoff-Hamann

Al sumar todos los estados que contribuyen a la corriente por efecto túnel en la ecuación (A.24) y considerando bajas temperaturas y voltajes pequeños, se obtiene la expresión:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F), \quad (\text{A.25})$$

donde  $M_{\mu\nu}$  es el elemento de matriz  $V_{mn}$  descrito arriba,  $E_\mu$ ,  $E_\nu$  y  $E_F$  representan la energía de los estados de la muestra, de la punta y el nivel de Fermi, respectivamente.

El problema principal en el manejo de (A.25) es la evaluación del elemento de matriz  $M_{\mu\nu}$ .

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \nabla \chi_\nu - \chi_\nu \nabla \psi_\mu^*). \quad (\text{A.26})$$

Una de las primeras teorías que se propusieron para el microscopio de barrido por efecto túnel (STM) en 1983 fue la aproximación de Tersoff y Hamann [6]. Esta aproximación, conocida también como el modelo de punta-de-onda s, trata a la superficie de la muestra exactamente, esencialmente como una función periódica de Bloch desarrollada en dos dimensiones de la siguiente manera:

$$\psi_\mu = \Omega_s^{-1/2} \sum_G a_G \exp\left[\left(\kappa^2 + |\vec{\kappa}_G|^2\right)^{1/2} z\right] \exp(i\vec{\kappa}_G \cdot \vec{x}), \quad \text{Ecuación (A.27)}$$

donde  $\Omega_s$  es el volumen de muestra;  $\vec{\kappa}_G = \vec{k}_\parallel + \vec{G}$ , con  $\mathbf{k}_\parallel$  el vector de onda de Bloch en la superficie para el estado dado;  $\mathbf{G}$  es el vector de la red recíproca en la superficie;  $\kappa$  es la constante de decaimiento;  $\mathbf{x}$  es un vector de superficie con componentes (x,y); z es la coordenada de altura; y  $a_G$  son coeficientes de la expansión.

En tanto la punta del microscopio es modelada como un pozo de potencial esférico local de radio R, como se ilustra en la Figura A.3.

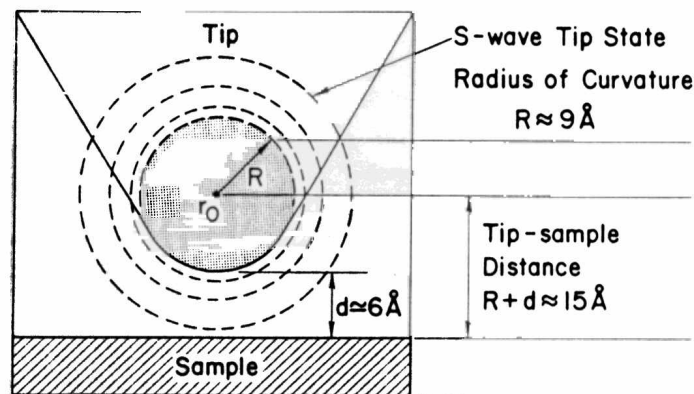


Figura A3.- Aproximación de Tersoff-Hamann al microscopio de barrido por efecto túnel (STM). "d" es la distancia de máximo acercamiento entre la muestra y la punta,  $r_0$  es el centro de curvatura de la punta a la distancia (R + d) de la superficie de la muestra. (Figura tomada de Tersoff y Hamann [6]).

Se toman como funciones de onda para la punta,  $\chi_v$ , las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un pozo de potencial esférico de radio R y solamente se considera importante la solución tipo s, que toma la forma asintótica:

$$\chi_v = \Omega_t^{-1/2} c_t \kappa R e^{\kappa R} (\kappa |\bar{r} - \bar{r}_0|)^{-1} e^{-\kappa |\bar{r} - \bar{r}_0|}, \quad (\text{A.28})$$

donde  $\Omega_t$  es el volumen de la punta del microscopio. La ecuación (A.17) se normaliza de tal forma que el parámetro  $c_t$  (que depende de la geometría de la punta, de su estructura electrónica y la condición de frontera punta-vacío), sea igual a la unidad.  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}_0$  son radiovectores de posición.  $\chi_v$ , igual que  $\psi_\mu$ , también es desarrollada en dos dimensiones.

Sustituyendo  $\psi_\mu$  y  $\chi_v$  en (A.26), el elemento de matriz de transición da:

$$M_{\mu v} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \kappa^{-1} \Omega_t^{-1/2} \kappa R e^{\kappa R} \psi_\mu(\bar{r}_0). \quad (\text{A.29})$$

Finalmente, sustituyendo en (A.25), la corriente por efecto túnel da:

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \sum_{\mu} |\psi_\mu(\bar{r}_0)|^2 \delta(E_\mu - E_F), \quad (\text{A.30})$$

donde  $\phi$  es la función trabajo,  $D_t(E_F)$  es la densidad de estados de la punta en el nivel de Fermi. Las demás cantidades fueron definidas anteriormente.

Sustituyendo las variables con valores típicos para metales, la conductancia da:

$$\sigma \approx 0.1 R^2 e^{2\kappa R} \rho(\bar{r}_0, E_F), \quad (\text{A.31})$$

con

$$\rho(\bar{r}_0, E_F) \equiv \sum_{\mu} |\psi_\mu(\bar{r}_0)|^2 \delta(E_\mu - E_F). \quad (\text{A.32})$$

En resumen, bajo la aproximación de Tersoff-Hamann la corriente por efecto túnel es proporcional a la densidad local de estados de la muestra en el nivel de Fermi y en la posición  $\mathbf{r}_0$  de la punta. Por lo tanto, una imagen de STM en el modo de corriente constante es una isosuperficie de  $\rho(\mathbf{r}_0, E_F)$ .



## AGRADECIMIENTOS

Para el desarrollo y culminación del presente trabajo de investigación doctoral fue requerida la participación, en diferentes grados, de mucha gente y difícilmente los recordaría a todos; utilizo este espacio para externar mi agradecimiento a todos aquellos que me ayudaron. En primer lugar deseo agradecer a mi asesor de tesis, Marcelo E. Galván Espinosa, porque su participación a lo largo de la realización de este trabajo fue fundamental para que el mismo llegara a feliz término. También agradezco al Dr. Nikola Batina sus valiosos consejos y recomendaciones relacionadas con aspectos experimentales de la técnica STM que fue necesario considerar en la simulación de las imágenes de STM.

La revisión de la presente tesis fue realizada por los doctores Nikola Batina, Robin P. Sagar, Jorge Garza Olgún, Abel Moreno Cárcamo y Emilio Orgaz Baque; a todos ellos expreso mi gratitud por sus atinadas observaciones que me permitieron comprender mejor mi trabajo. En particular agradezco a Jorge y Robin la revisión exhaustiva de esta obra.

Agradezco el apoyo recibido del Laboratorio de Visualización y Supercómputo en Paralelo de la UAM-I para la realización de los cálculos computacionales, y en particular al Ing. Juan Carlos Rosas por su invaluable asesoría en el uso de la respectiva infraestructura de cómputo.

El aspecto financiero también fue indispensable para la conclusión de esta obra; agradezco al CONACYT la beca de posgrado que me otorgó en la etapa inicial de mi doctorado; a la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) por haberme concedido una beca tesis en la parte final de mis estudios; a la UAM-Azcapotzalco por la ayuda económica de posgrado concedida durante mis estudios; al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por haber disfrutado de una beca FIES durante algunos meses en la etapa inicial de mi doctorado.

Agradezco a mis compañeros y profesores del área de Fisicoquímica Teórica (Zeferino, Alexandre, Alejandra, Álvaro, Alberto, Nelly, Mariano, Cicerón, Guillermo, Felipe, Joel, Andrés, Miguel Ángel, Francisco, Jorge, Rubicelia, José Luis, Marcelo) por el apoyo y la convivencia que disfruté con ellos.



## REFERENCIAS

- [1] S. Singh, D. H. Robertson, Q. Peng y J. J. Breen. *Surface specific adsorption of saccharin on iodine-modified Pt (111) electrodes*. Langmuir 1997, 13, 5197-5203.
- [2] H. J. Lee y W. Ho. *Single bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope*. Science 286 (1999) 1719-1722.
- [3] M. Galván, A. Jr. Dal Pino, J. Wang y J. D. Joannopoulos. *Local softness, scanning tunneling microscopy, and surface reactivity*. J. Phys. Chem. 97 (1993) 783-785.
- [4] G. A. D. Briggs y A. J. Fisher. *STM experiment and atomistic modeling hand in hand: individual molecules on semiconductor surfaces*. Surf. Sci. Reports 33 (1999) 1-81.
- [5] S. N. Magonov y M. Whangbo. *Surface Análisis with STM and AFM. Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*. VCH Publishers, Inc., New York, NY (USA) 1996.
- [6] J. Tersoff y D. R. Hamann. *Theory and application for the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1998-2001.
- [7] M. C. Payne, N. Roberts, R. J. Needs, M. Needels y J. D. Joannopoulos. *Total energy and stress of metal and semiconductor surfaces*. Surf. Sci. 211/212 (1989) 1-20.
- [8] B. Hammer y J. K. Norskov. *Why gold is the noblest of all the metals*. Nature, vol. 376, 20/July/1995.
- [9] J. Nara y S. Higai. *Density functional theory investigation of benzenthioi adsorption on Au(111)*. J. Chem. Phys. 120, n14, 6705-6711, 2004.
- [10] M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina y K. Itaya. *Structures and Dynamics Formation Processes of Porphyrin Adlayers on Iodine-Modified Au(111) in Solution: In Situ STM Study*. Langmuir 13:1607, 1997
- [11] Y. Nagatani, T. Hayashi, T. Yamada y K. Itaya. *Scanning Tunneling Spectroscopic Study of Bare and Iodine Modified Au(111) and Pt(111) in Aqueous Solution and in Vacuum*. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) pp. 720-728.

- [12] A. Chen, Z. Shi, D. Bizzotto, J. Lipkowski, B. Pettinger y C. Bilger. *Iodide adsorption at the Au(111) electrode surface*. Journal of Electroanalytical Chemistry 467 (1999) 342-353.
- [13] D.G. Frank, O. M. R. Chyan, T. Golden y A. T. Hubbard. *Probing three distinct iodine monolayer structures at Pt (111) by means of Angular Distribution Auger Microscopy: Results agree with Scanning Tunneling Microscopy*. J. Phys. Chem. 97 (1993) 3829-3837.
- [14] T. Yamada, N. Batina y K. Itaya. *Interfacial structure of iodine electrodeposited on Au (111): studies by LEED and in situ STM*. Surf. Sci. 335 (1995) 204-209.
- [15] N. Batina, T. Yamada y K. Itaya. *Atomic Level Characterization of the Iodine-Modified Au(111) Electrode Surface in Perchloric Acid Solution by in-Situ STM and ex-Situ LEED*. Langmuir, Vol. 11, No. 11, 1995.
- [16] T. Yamada, N. Batina y K. Itaya. *Structure of Electrochemically Deposited Iodine Adlayer on Au(111) Studied by Ultrahigh-Vacuum Instrumentation and in Situ STM*. J. Phys. Chem. 1995, 99, 8817-8823.
- [17] I K. taya, N. Batina, M. Kunitake, K. Ogaki, Y. G. Kim, L. J. Wan y T. Yamada. *In situ scanning tunneling microscopy of organic molecules adsorbed on iodine-modified Au (111), Ag (111), and Pt (111) electrodes*. ACS Symposium Series 656 Solid-Liquid Electrochemical Interfaces. G. Jerkiewicz, MP Soriaga, K Uosaki, A Wiekowski editors, 1997, pp 171-188.
- [18] W. Haiss, J. K. Sass, X. Gao y M. J. Weaver. *Iodine adlayer structures on Au (111) as discerned by atomic-resolution scanning tunneling microscopy: relation to iodide electrochemical adsorption*. Surf. Sci. Lett. 274 (1992) L593-L598.
- [19] N. J. Tao y S.M. Lindsay. *In situ scanning tunneling microscopy study of iodine and bromine adsorption on Au (111) under potential control*. J. Phys. Chem. 96 (1992) 5213-5217.
- [20] L. Huang, P. Zeppenfeld, S. Horch y G. Comsa. *Determination of iodine adlayer structures on Au (111) by scanning tunneling microscopy*. J. Chem. Phys. 107 (1997) 585-591.



- [21] B. C. Schardt, S. L. Yau y F. Rinaldi. *Atomic resolution imaging of adsorbates on metal surfaces in air: iodine adsorption on Pt (111)*. Science 243 (1989) 1050-1053.
- [22] J. Inukai, Y. Osawa, M. Wakisaka, K. Sashikata, Y. G. Kim y K. Itaya. *Underpotential deposition of copper on iodine-modified Pt(111): in situ STM and ex situ LEED studies*. J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3498-3505.
- [23] C. A. Lucas, N. M. Markovic y P. N. Ross. *Adsorption of halide anions at the Pt(111)-solution interface studied by in situ surface x-ray scattering*. Phys. Rev. B 55 (1997) 7964-7971.
- [24] B. M. Ocko, G. M. Watson y J. Wang. *J. Phys. Chem.* 98, 897 (1994).
- [25] A. Tkatchenko, y N. Batina. *Unequal-Sphere Packing Model for Simulation of the Uniaxially Compressed Iodine Adlayer on Au(111)*. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 21710-21715.
- [26] S. K. Jo y J. M. White. *Characterization of adsorption states of atomic iodine on Pt (111)*. Surf. Sci. 261 (1992) 111-117.
- [27] A. Migani y F. A. Illas. *Systematic Study of the Structure and Bonding of Halogens on Low-Index Transition Metal Surfaces*. J. Phys. Chem., **110** (24), 11894 -11906, 2006.
- [28] O. Azzaroni, G. Andreassen, B. Blum, R. C. Salvarezza y J. Arvia. *Scanning Tunneling Microscopy Studies of the Electrochemical Reactivity of Thiourea on Au(111) Electrodes*. J. Phys. Chem. B Vol. 104, No. 7, 2000, 1395-1398.
- [29] W. Weiss, U. Starke y G. A. Somorjai. *Low energy electrons (LEED, STM, HREELS) in the microanalytical characterization of complex surface structures*. Analytica Chimica Acta 297 (1994) 109-124.
- [30] N. B. Gerasimova, A. S. Komolov, Y. G. Aliaev y A. G. Sidorenko. *Electronic Structure of Unoccupied States of PTCDA, NTCDA and Perylene Thin Films*. Phys. Low-Dim. Struct., ½(2001)pp.119-126.
- [31] I. G. Hill, A. Kahn, J. Cornil, D. A. dos Santos y J. L. Brédas. *Occupied and unoccupied electronic levels in organic  $\pi$ -conjugated molecules: comparison between experiment and theory*. Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 444-450.

- [32] D. K. Seo, J. Ren y M. H. Whangbo. *Study of the origin of superstructure patterns in the scanning tunneling images of PTCDA on graphite by electronic structure calculations*. Surf. Sci. 370, 1997, 252-258.
- [33] S. A. Komolov, N. B. Gerasimova, A. G. Sidorenko y Y. G. Aliaev. *PTCDA and NTCDAs Layers Formation on ZnO(111) and Cu(111) Surfaces Investigated by Total Current Spectroscopy*. Phys. Low-Dim. Struct. 7/8(2001)pp.93-100.
- [34] M. Jung, U. Baston, G. Schnitzler, M. Kaiser, J. Papst, T. Porwol, H. J. Freund y E. Umbach. *The electronic structure of adsorbed aromatic molecules: Perylene and PTCDA on Si(111) and Ag(111)*. J. Molec. Struct. 293 (1993) 239-244.
- [35] A. Hauschild, K. Karki, B. C. C. Cowie, M. Rohlfing, F. S. Tautz y M. Sokolowsky. *Molecular Distorsions and Chemical Bonding of a Large  $\pi$ -Conjugated Molecule on a Metal Surface*. Phys. Rev. Lett. 94, 036106 (2005).
- [36] M. Eremtchenko, D. Bauer, J. A. Schaefer y F. S. Tautz. *Polycyclic aromates on close-packed metal surfaces: functionalization, molecular chemisorption and organic epitaxy*. New J. Phys. 6 (2004) 4.
- [37] E. Umbach, K. Glockler y M. Sokolowski. *Surface architecture with large organic molecules: interface order and epitaxy*. Surf. Sci. 402-404 (1998) 20-31.
- [38] K. Glockler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Bohringer, R. Berndt y W. D. Schneider. *Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110)*. Surf. Sci. 405 (1998) 1-20.
- [39] C. Seidel, C. Awater, X. D. Liu, R. Ellerbrake y H. Fuchs. *A combined STM, LEED and Molecular Modeling study of PTCDA grown on Ag(110)*. Surf. Sci. 371, 123-130 (1997).
- [40] P. Sautet y C. Joachim. *Calculation of the benzene on rhodium STM images*. Chem. Phys. Lett. 185, 1-2, 23-30 (1991).
- [41] P. Fenter, P. E. Burrows, P. Eisenberger y S. R. Forrrest. *J. Cryst. Growth* 152, 65.
- [42] T. Schmitz-Hübsch, T. Fritz, F. Sellam, R. Staub y K. Leo. *Epitaxial growth of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride on Au(111): A STM and RHEED study*. Phys. Rev. B 1997, v55, n12, 7972-7976.

- [43] S. Mannsfeld, M. Toerker, T. Schmitz-Hübsch, T. Fritz, F. Sellam y K. Leo. *Combined LEED and STM study of PTCDA growth on reconstructed Au(111) and Au(100) single crystals*. *Organic Electronics* 2 (2001), 121-134.
- [44] I. Chizov, A. Kahn y G. Scoles. *Initial growth of PTCDA on Au(111): a scanning tunneling microscopy study*. *J. Cryst. Growth* 208 (2000) 449-458.
- [45] M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina y K. Itaya. *Structures and dynamic formation processes of porphyrin adlayers on iodine-modified Au (111) in solution: In situ STM study*. *Langmuir* 13 (1997) 1607-1615.
- [46] N. Batina, M. Kunitake y K. Itaya. *Highly ordered molecular arrays formed on iodine-modified Au (111) in solution: in situ STM imaging*. *J. Electroanal. Chem.* 405 (1996) 245-250.
- [47] J. Bardeen. *Tunneling from a many-particle point of view*. *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 57-59.
- [48] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel. *Tunneling through a controllable vacuum gap*. *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 178-180.
- [49] T. E. Feuchtwang. *Phys. Rev. B* 10 (1974) 4121.
- [50] C. Noguera. *Phys. Rev. B* 43 (1991) 11612.
- [51] J. B. Pendry, A. B. Pretre y B. C. H. Krutzen. *J. Phys.: Condens. Matter* 3 (1991) 4313.
- [52] N. D. Lang. *Theory of single-atom imaging in the scanning tunneling microscope*. *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1164-1167.
- [53] D. Lawunmi y M. C. Payne. *Theoretical investigation of the scanning tunneling microscope image of graphite*. *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 3811-3821.
- [54] J. Tersoff. *Anomalous corrugations in scanning tunneling microscopy: imaging of individual states*. *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 440-443.
- [55] M. S. Chung, E. Feuchtwang y P. H. Cutler. *Surf. Sci.* 187 (1987) 559-568.
- [56] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, S. Watanabe, H. Kageshima y T. Schimizu. *Scanning Tunneling Microscopy III*. Springer, Berlin, 1993, pp 77-103.
- [57] C. J. Chen. *Introduction to scanning tunneling microscopy*. Oxford University Press. New York 1993.

- [58] R. Wiesendanger y H. J. Güntherodt. *Scanning Tunneling Microscopy III*. Springer, Berlin, 1993, pp 1-5.
- [59] J. K. Gimzewski y J. K. Sass. *Fundamental aspects of scanning tunneling microscopy in polar solvents*. Condensed Matter Physics Aspects of Electrochemistry. August 27-September 9, 1990. ICTP, Trieste, Italy. Editors M. P. Tosi, A. A. Kornyshev. World Scientific Publishing Co., Farrer Road, Singapore 9128.
- [60] N. Garcia, C. Ocal y F. Flores. *Model theory for scanning tunneling microscopy: Application to Au(110)-2x1*. Phys. Rev. Lett. 50, 2002-2005. (1983).
- [61] E. Stoll, A. Baratoff, A. Selloni, P. Carnevali. Current distribution in the scanning vacuum tunneling microscope: a free-electron model. J. Phys. C 17, 3073-3086. (1984).
- [62] W. A. Hofer, A. J. Fisher, R. A. Wolkow y P. Grütter. *Surface relaxations, current enhancements, and absolute distances in high resolution scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 236104-1 a 236104-4.
- [63] *Insight II, Version 4.0.0*. Molecular Simulations, Inc., 1996.
- [64] *ABINIT v4.6.5*. Disponible en el sitio de Internet: <http://www.abinit.org>
- [65] A. Kokalj. *Comp. Mater. Sci. 2003, Vol 28, p 155*. Programa disponible en [www.xcrysden.org](http://www.xcrysden.org).
- [66] *Gaussian 98, Revision A.7*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [67] M. Verstraete y X. Gonze. *Smearing scheme for finite-temperature electronic-structure calculations*. Physical Review B, v 65, 035111.
- [68] J. Ireta y M. Galván. *Plane waves basis sets in the description of diatomic anions and valence charge density*. J. Chem. Phys. 105(18), 8231-8236, 1996.
- [69] S. B. Andrews, N. A. Burton, I. H. Hillier, J. M. Holender y M. J. Gillan. *Molecular electronic structure calculations employing a plane wave basis: a comparison with Gaussian basis calculations*. Chem. Phys. Lett. 261(1996) 521-526.
- [70] H. Vázquez, F. Flores, R. Oszwaldowski, J. Ortega, R. Pérez y A. Kahn. *Barrier formation at metal-organic interfaces: dipole formation and the charge neutrality level*. Applied Surf. Sci. 234 (2004) 107-112.

- [71] F. Kirchoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos y F. S. Kahn. *Dynamical properties of Au from tight-binding molecular-dynamics simulations*. Phys. Rev. B 63, 195101 (2001).
- [72] E. V. Tsiper, Z. G. Soos, W. Gao y A. Kahn. *Electronic polarization at surfaces and thin films of organic molecular crystals: PTCDA*. Chem. Phys. Lett. 360 (2002) 47-52.
- [73] W. Mizutani, M. Shigeno, M. Ono y K. Kajimura. *Voltage-dependent scanning tunneling microscopy images of liquid crystals on graphite*. Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1974-1976.
- [74] M. Tsukada, T. Shimizu, S. Watanabe, N. Isshiki y K. Kobayashi. *Theory of Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy for Adsorbed Surfaces and Layer Crystal Surfaces*. Jpn. J. Appl. Phys. Vol 32 (1993) pp. 1352-1359.
- [75] Tatge Swanson. *Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539, I, 33 (1953)*.
- [76] B. M. Ocko y Th. Wandlowski. *Halide Electroadsorption on Single Crystal Surfaces*. Proceedings of the Materials Research Society, *Electrochemical Synthesis and Modification of Materials*, Editors P. Andricacos, J. Delplancke, S. Corcoran, and T. Moffat, November 1996.
- [77] Y. Trinidad-Reyes. Tesis de Maestría en Química: "Visualización de macromoléculas adsorbidas en superficie metálica monocristalina, mediante microscopía electrónica de efecto túnel (STM)". UAM-Iztapalapa, Departamento de Química, Abril de 2003.
- [78] Reif, F. *Fundamentos de física estadística y térmica*. Ediciones del Castillo, S. A., Madrid 1968. pp 250-252.
- [79] L. D. Landau y E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics. Non-relativistic Theory*. Volume 3 of Course of Theoretical Physics. 3a. Edición, Pergamon Press Ltd. 1977.
- [80] A. S. Davydov. *Quantum Mechanics*. 2a. Edición, Pergamon Press Ltd. U.K. 1976.
- [81] J. R. Reitz, F. J. Milford y R. W. Christy. *Fundamentos de la teoría electromagnética*. 4a. Edición, Addison-Wesley Iberoamericana, S. A., U.S.A. 1996.

[82] I. Giaever y K. Megerle. *Study of superconductors by electron tunneling*. Phys. Rev. B 122, 1101-1111 (1961).

El jurado designado por las Divisiones de Ciencias Biológicas y de la Salud de las Unidades Iztapalapa y Xochimilco aprobó la Tesis que presentó:

**Esperanza Gabriela Gutiérrez Reyes**

El día 27 de Noviembre del año 2007

Sinodales:

Dr. David Kershenobich Stalnikowitz



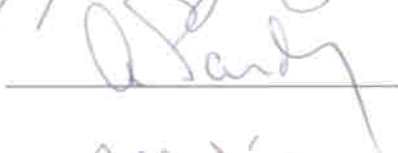
Dra. María Concepción Gutiérrez Ruiz



Dr. Alejandro Zentella Dehesa



Dra. Annie Pardo Semo



Dr. Guillermo Benito Robles Díaz





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00032

SIMULACION DE IMAGENES DE  
MICROSCOPIA DE BARRIDO POR  
EFECTO TUNEL (STM) DE  
MOLECULAS ORGANICAS  
ADSORBIDAS EN SUPERFICIES  
METALICAS

En México, D.F., se presentaron a las 10:00 horas del día 17 del mes de diciembre del año 2007 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. NIKOLA BATINA SKELEDZIJA

DR. JORGE GARZA OLGUIN

DR. EMILIO ORGAZ BAQUE

DR. ABEL MORENO CARCAMO

DR. ROBIN PREENJA SAGAR

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: JUAN RADILLA CHAVEZ



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
DIRECCIÓN DE SISTEMAS ESCOLARES



Casa abierta al tiempo

JUAN RADILLA CHAVEZ  
FIRMA DEL ALUMNO

De acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobarlo

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuó, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTORA DE LA DIVISION DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

DR. NIKOLA BATINA SKELEDZIJA

VOCAL

DR. JORGE GARZA OLGUIN

VOCAL

DR. EMILIO ORGAZ BAQUE

VOCAL

DR. ABEL MORENO CARCAMO

SECRETARIO

DR. ROBIN PREENJA SAGAR