

## **Estudio Semiempírico PM7 de Fullerenos $C_{60}$ dopado con metales de transición por sustitución.**

Argüello, E. A.<sup>1</sup>; Ferraresi-Curotto, V.<sup>1,2</sup>;

Ortiz, E. del V.<sup>3</sup>

- 1: FACEyN-UNCa, Av. Belgrano 300, K4700AAP, Catamarca, Argentina. Email: erarguello@gmail.com
- 2: CEQUINOR (CONICET, UNLP), CC 962, B1900AVV, La Plata, Argentina.
- 3: Fac. de Tecnología y Cs. Aplicadas, UNCa.; Catamarca, Argentina

Recepción: 02/06/2015

Aceptado para publicación: 01/09/2015

### **Resumen**

En el presente trabajo se reportan cálculos semiempíricos utilizando el método PM7 para el estudio de fullerenos de tipo  $C_n$  con  $n = 60$  y fullerenos dopados con metales de transición  $C_{n-1}X$ , con  $X = Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt$  y  $Au$ . Se investigaron las propiedades estructurales, energéticas y electrónicas. Se optimizó la estructura del fullereno  $C_{60}$  y luego se sustituyó por separado, un átomo de carbono por los diferentes átomos metálicos en estudio. La estructura del fullereno resulta modificada solamente en la proximidad del átomo dopante. Los resultados indican que existen algunas interacciones entre los carbonos  $C_{n-1}$  y los átomos  $X$ . La diferencia de energía entre orbitales de frontera,  $\Delta E$ , muestra una

tendencia decreciente respecto al sistema  $C_{60}$  que varía desde 6,7 eV para el sistema original a 4,8 eV para el sistema dopado  $C_{59}Au$ . Tanto el potencial de ionización como el  $\Delta E$  muestran la misma tendencia para las diferentes estructuras, encontrándose el mayor valor para el sistema original. El menor valor del calor de formación corresponde al  $C_{60}$  con 831 Kcal/mol, el más cercano a este es de 845 Kcal/mol para el  $C_{59}Fe$ , siendo el valor más alejado el  $C_{59}Au$  con 993 Kcal/mol que es la estructura menos estable.

**Palabras Clave:** Fullerenos; Dopado;  $C_{60}$ ; PM7.

## PM7 semiempirical study of $C_{60}$ fullerene doped with transition metals

### Abstract

In this research work semiempirical calculations are reported using the PM7 method for the study of fullerenes of type  $C_n$  with  $n=60$  and fullerenes doped with metals of transition  $C_{n-1}X$ , with  $X= Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt$  and  $Au$ . Structural, energetic and electronic properties were investigated: The structure of fullerene  $C_{60}$  was optimized and then a carbon atom for the different metallic atoms in study was replaced separately. The structure of the fullerene was modified only in the proximity of the doped atom. Results indicate that there are some interactions between carbons  $C_{n-1}$  and atoms  $X$ . The energy difference between orbital of border,  $\Delta E$ , shows a decreasing tendency with regard to the system  $C_{60}$  that changes from 6,7 eV for the original system 4,8 eV to the doped system  $C_{59}Au$ . Both the ionization potential and the  $\Delta E$  show the same tendency for the different structures, being the biggest value for original system. The least value of the heat of formation corresponds to  $C_{60}$  with 831 kcal/mol, the closest to this is 845 kcal/mol for  $C_{59}Fe$ , being more value remote the  $C_{59}Au$  with 993 kcal/mol which is the least stable structure.

**Keywords:** Fullerenes; Doped;  $C_{60}$ ; PM7

## Introducción

Los fullerenos son una forma alotrópica de carbono con un marco poliédrico cerrado, que ha despertado considerable interés en los últimos años por sus propiedades únicas [1]. El descubrimiento del  $C_{60}$  [2] y su producción en cantidades macroscópicas [3] impulsó una serie de investigaciones sobre la funcionalización y el dopado de los fullerenos, por ejemplo la posibilidad de sustitución de un número de átomos de C por heteroátomos (dopado por sustitución) tales como boro y nitrógeno [4-6]. El dopado de esta estructura ha generado desde su descubrimiento variadas aplicaciones tecnológicas, lo que ha permitido modificar y adaptar las propiedades electrónicas, ópticas, conductoras, entre otras, de los materiales y contribuyó también, al nacimiento de la microelectrónica por la utilización de semiconductores dopados. Sólo por mencionar algunos ejemplos, tenemos que el  $Rb_3C_{60}$  muestra propiedades superconductoras con una temperatura de transición de 28 K [7]. Asimismo, el  $C_{60}(TDAE)_{0.86}$  (TDAE, por sus siglas en inglés, *tetrakis (dimethylamino) ethylene*); es un material ferromagnético orgánico con una temperatura de Curie mayor que cualquier otro material ferromagnético orgánico conocido [8].

Por otro lado, es sabido que la modificación de nanoestructuras con metales de transición modifica las propiedades del sistema original, debido a la inclusión de electrones d, ampliando la conductividad y otras propiedades de interés en dispositivos electrónicos [9].

Es importante mencionar, que las características estructurales de los fullerenos los hacen un blanco apropiado para métodos semiempíricos tales como MNDO [10], AM1 [11] y PM3 [12], los cuales han sido desarrollados para proveer un tratamiento realista de grandes moléculas orgánicas en su estado fundamental y pueden ser complementados empleando métodos ab-initio o de teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés, *density functional theory*). Este enfoque se emplea frecuentemente en estudios computacionales de estructuras, estabilidad y reactividad de fullerenos [13-18], dado que permite la evaluación de la calidad de los resultados semiempíricos mediante la comparación con resultados de mayor nivel.

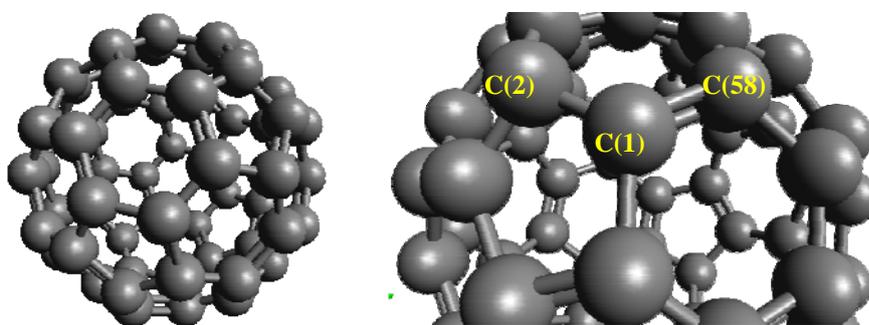
En este trabajo reportamos un estudio teórico sistemático de fullerenos, mediante el método semiempírico PM7 [19]. Se evalúan las propiedades estructurales, electrónicas y energéticas de fullerenos de tipo  $C_n$  y  $C_{n-1}X$ , con  $n = 60$  y  $X = Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt$  y  $Au$ .

## Metodología

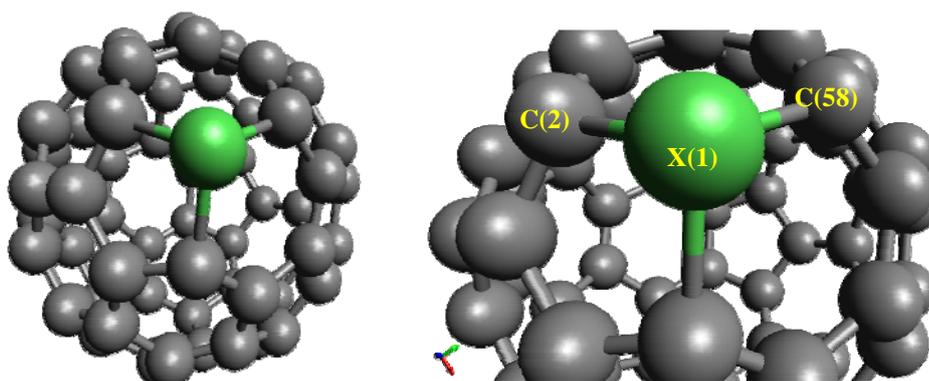
Se realizó un estudio comparativo utilizando el método semiempírico PM7 [19] para analizar las propiedades estructurales y electrónicas del fullereno  $C_{60}$  y de fullerenos del tipo  $C_{n-1}X$  dopados, por sustitución de un átomo de carbono con algunos metales de transición.

Se adoptó la estructura del fullereno  $C_{60}$ , Figura 1, cuya geometría inicial fue obtenida de la librería del programa AVOGADRO [20] y luego se sustituyó un átomo de carbono por los

metales de transición en estudio. De acuerdo con ello, se construyó un modelo de estructura  $C_{n-1}X$ , como se observa en la Figura 2, donde  $X = Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt$  y  $Au$ . Los cálculos se realizaron mediante el formalismo del programa MOPAC 2012 [21]. Los gráficos y la visualización de estructuras se realizaron con el programa AVOGADRO [20].



**Figura 1.** Estructura inicial del fullereno  $C_{60}$



**Figura 2.** Estructura de fullereno dopado  $C_{59}X$

La estabilidad cinética de los fullerenos se asocia a la diferencia de energía de orbitales de frontera ( $\Delta E$ ), entre el orbital molecular más alto ocupado,  $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ , y el orbital molecular más bajo desocupado,  $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ ,

$$\Delta E = \varepsilon_{\text{HOMO}} - \varepsilon_{\text{LUMO}}$$

Un alto valor de  $\Delta E$  indica alta estabilidad cinética, debido a que es energéticamente desfavorable añadir electrones a un nivel LUMO alto y extraer electrones de un nivel HOMO bajo [22].

Asimismo, la diferencia de energía entre orbitales de frontera es un parámetro importante para evaluar la transferencia electrónica. Así, mientras mayor sea el  $\Delta E$ , más estable será el sistema, y más difícil será reordenar su densidad electrónica bajo la presencia de un electrón externo.

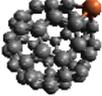
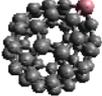
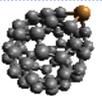
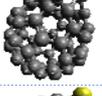
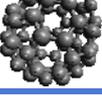
El calor de formación de la molécula se obtiene a partir de su energía total, restando las energías electrónicas y adicionando los calores de formación experimentales de los átomos individuales. En condiciones normales ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ), se utiliza la expresión [23]:

$$\Delta H_f = E_{\text{mol}} + \sum_A \{ \Delta H_f(A) - E_{\text{el}}(A) \}$$

donde  $E_{\text{mol}}$  es la energía molecular total obtenida del cálculo autoconsistente,  $\Delta H_f(A)$  es el calor de vaporización experimental del elemento A y  $E_{\text{el}}(A)$  es la energía electrónica del elemento A, calculada dentro del mismo hamiltoniano utilizado en el cálculo molecular.

## Resultados y Discusión

La **Tabla 1** muestra el cambio de longitudes de enlace promedio entre átomos de carbono y heteroátomos (X).

Sistema	( $r_{1-2}$ )	( $r_{1-58}$ )	Estructura
<b>C<sub>60</sub></b>	1,459	1,380	
<b>C<sub>59</sub> Fe</b>	1,960	1,827	
<b>C<sub>59</sub> Co</b>	1,817	1,745	
<b>C<sub>59</sub> Ni</b>	1,959	1,959	
<b>C<sub>59</sub> Cu</b>	1,985	2,018	
<b>C<sub>59</sub> Pd</b>	2,115	2,044	
<b>C<sub>59</sub> Ag</b>	2,873	2,365	
<b>C<sub>59</sub> Pt</b>	2,021	2,010	
<b>C<sub>59</sub> Au</b>	2,071	2,012	

**Tabla 1.** Longitudes de Enlace C-C y C-X, en Å.

Se puede observar que las longitudes de enlace C-C en la estructura optimizada del fullereno  $C_{60}$  son: 1,459 Å para pentágonos ( $r_{1..2}$ ) y 1,380 Å para hexágonos ( $r_{1..58}$ ). Nuestros resultados guardan un muy buen acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente por resonancia magnética nuclear (RMN),  $1,45 \pm 0,015$  Å para la longitud de enlace de pentágono y  $1,40 \pm 0,015$  Å para los enlaces que conectan los hexágonos [24] y por difracción de neutrones, 1,455 Å ( $\sim 1,46$ Å) y 1,391 Å ( $\sim 1,39$ Å), respectivamente [25]. Mientras que resultados de otros cálculos semiempíricos PM2 obtienen 1,446 Å y 1,406 Å, respectivamente [26].

Cuando el fullereno se dopa por un heteroátomo ( $X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Pt}$  y  $\text{Au}$ ), se presentan los enlaces C-X. De la **Tabla 1**, se puede observar que las longitudes de enlace C-X están en el rango de 1,817 Å a 2,873 Å; esto es, el sistema muestra longitudes de enlace mucho mayor que los correspondientes a la longitud de enlace de C-C, del  $C_{60}$  del sistema original. Las distancias C-X en general presentan muy poca variación con respecto al sistema puro y muestran las siguientes tendencias:  $C_{59}\text{Ag} > C_{59}\text{Pd} > C_{59}\text{Au} > C_{59}\text{Pt} > C_{59}\text{Cu} > C_{59}\text{Fe} > C_{59}\text{Ni} > C_{59}\text{Co}$  para el pentágono y  $C_{59}\text{Ag} > C_{59}\text{Pd} > C_{59}\text{Cu} > C_{59}\text{Au} > C_{59}\text{Pt} > C_{59}\text{Ni} > C_{59}\text{Fe} > C_{59}\text{Co}$  para el hexágono.

También se encontró, como es esperable, que las longitudes de enlace aumentan más significativamente para los heteroátomos con números atómicos más grandes. Éstos resultados están de acuerdo con estudios anteriores de C-Fe [27, 28], C-Co [28], C-Ni [29], C-Pt [30]. La estructura del fullereno resulta ser modificada sólo en la vecindad de los átomos dopados y la magnitud de la deformación inducida por átomos de los metales

de transición es mayor en 0,64 Å y 0,61 Å que la del átomo de C-C del sistema puro.

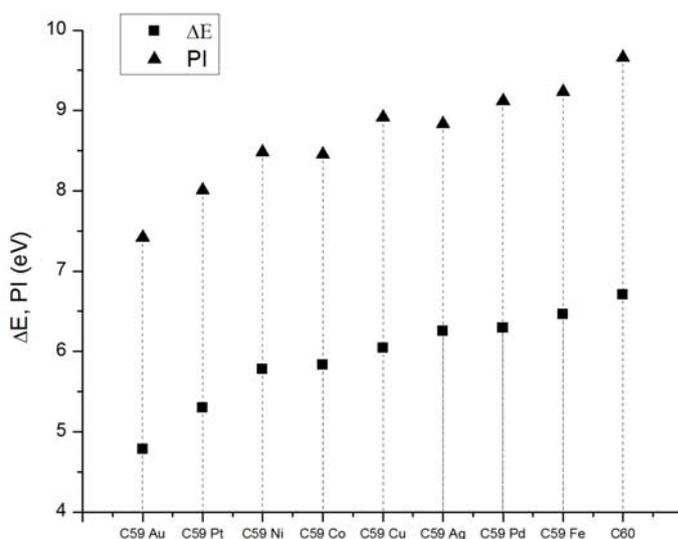
La **Tabla 2** muestra los valores de energía total de los sistemas estudiados. Los cálculos indican que la energía total del fullereno dopado por un heteroátomo  $C_{n-1}X$ , ( $X = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt y Au}$ ), aumenta con respecto al sistema original.

Estructura	E (eV)
$C_{60}$	-7347,534
$C_{59} \text{ Fe}$	-7622,881
$C_{59} \text{ Co}$	-7624,898
$C_{59} \text{ Ni}$	-7598,098
$C_{59} \text{ Cu}$	-7900,529
$C_{59} \text{ Pd}$	-7747,0184
$C_{59} \text{ Ag}$	-7763,416
$C_{59} \text{ Pt}$	-7730,943
$C_{59} \text{ Au}$	-7903,343

**Tabla 2.** Energía Total (E)

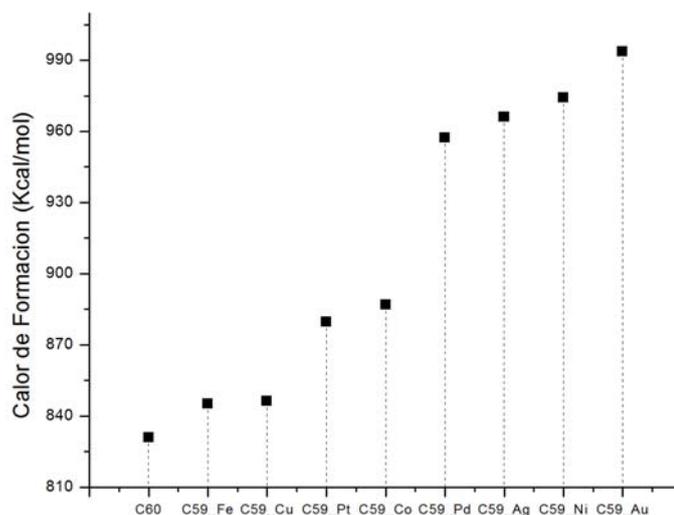
En la **Figura 3** se grafica la diferencia de energía entre orbitales de frontera,  $\Delta E$ , y el potencial de ionización, PI, para los diferentes sistemas. Se visualiza una tendencia decreciente de los valores de  $\Delta E$  respecto del sistema  $C_{60}$ , siendo el valor más cercano para el  $C_{59}\text{Fe}$  y el más alejado para el  $C_{59}\text{Au}$ . Esto indica una estabilidad cinética mayor para el fullereno dopado con Fe que el

dopado con oro. También se observa que tanto los valores de  $\Delta E$  como PI muestran la misma tendencia para las diferentes estructuras.



**Figura 3.** Potencial de Ionización (PI) y Diferencia de energía entre orbitales de frontera ( $\Delta E$ )

La **Figura 4** muestra el valor del calor de formación del sistema original y los diferentes sistemas dopados con los metales de transición. La estructura electrónica de los fullerenos dopados es tanto más estable cuanto más bajo es el calor de formación, como es esperable. Se observa que el fullereno C<sub>60</sub> es el que tiene menor valor de calor de formación. El valor más cercano al C<sub>60</sub> es el C<sub>59</sub>Fe y el más alejado el C<sub>59</sub>Au, que es la estructura menos estable.



**Figura 4.** Tendencia encontrada en los calores de formación de los sistemas estudiados.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos para las longitudes de enlace C-C en la estructura optimizada del fullereno  $C_{60}$ , guardan un muy buen acuerdo con los valores experimentales obtenidos por resonancia magnética nuclear (RMN).

Las longitudes de enlace para el fullereno dopado,  $C_{n-1}X$  con  $n = 60$  y  $X = Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt$  y  $Au$  en general presentan una pequeña variación con respecto al sistema puro.

La diferencia de energía entre orbitales frontera ( $\Delta E$ ) del fullereno dopado disminuye respecto al sistema puro, siendo el

mayor valor el dopado con Fe y el menor valor con el dopado con Au.

El potencial de ionización y el  $\Delta E$  de los diferentes heteroátomos siguen la misma tendencia correspondiendo el mayor valor al sistema original.

Los valores del calor de formación muestran que el fullereno  $C_{60}$  es la estructura más estable, y las diferentes estructuras dopadas van desde el más cercano  $C_{59}Fe$  al más alejado  $C_{59}Au$ , que es la estructura menos estable.

Este estudio constituye la primera etapa para un posterior análisis de otros parámetros usando métodos de la teoría del funcional de la densidad, el cual se encuentra en desarrollo.

### **Agradecimientos**

Los autores agradecen a la FACEyN-UNCa por facilitar el equipamiento y la infraestructura para el desarrollo de este trabajo, y a la Traductora Pública Nacional de Inglés Carolina Ferraresi-Curotto por su ayuda en la edición final. La Dra. Erlinda del Valle Ortiz es miembro de la carrera de investigador de CONICET, la Dra Verónica Ferraresi Curotto y el Lic. Edgardo R. Argüello son miembros del Programa de Incentivos de la SPU.

## Referencias

- [1] Changhoon Lee, Sung Soo Park, Wang Ro Lee and Kee Hag Lee (2010). Structure and Energetics of  $(C_{60})_2^{2+}$  Conformers: Quantum Chemical Studies. *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 31, No. 2, 457-460.
- [2] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S.C., Curl R. F. and Smalley R. E. (1985). C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature (London)* 318, 162-163.
- [3] Weis P., Beck R. D., Brauchle G., and Kappes M. M. (1994). Properties of size and Composition Selected Gas-Phase Alkali Fulleride Clusters. *J. Chem. Phys.* 100, 5684-5695.
- [4] Guo T., Jin C., and Smalley R. E. (1991). Doping bucky: formation and properties of boron-doped buckminsterfullerene. *J. Phys. Chem.* 95, 4948-4950.
- [5] Muhr H. J., Nesper R., Schnyder B., and Kötz R. (1996). The boron heterofullerenes C<sub>59</sub>B and C<sub>69</sub>B generation, extraction, mass spectrometric XPS characterization. *Chem. Phys. Lett.* 249, 399-405.
- [6] Hummelen J. C., Knight B., Pavlovich J., Gonzalez R., and Wudl F. (1995). Isolation of the Heterofullerene C<sub>59</sub>N as Its Dimer (C<sub>59</sub>N)<sub>2</sub>. *Science* 269, 1554-1556.
- [7] Liu X., Wan W. C., Owens S. M., Broderick, W. E. (1994). Superconducting alkali metal fullerides: development of a versatile solution-phase route from soluble M<sub>3</sub>C<sub>60</sub> precursors. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 5489-5490.
- [8] Allemand, P. M.; Khemani, K. C.; Koch, A. S.; Wuld, F.; Holczer, K.; Donovan, S.; Grüner, G.; Thompson, J. D. (1993). Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene C<sub>60</sub> *Science*, 253, 301-302.
- [9] Samah M., Boughiden B. (2010). Structures, Electronic And Magnetic Properties Of C<sub>20</sub> Fullerenes Doped Transition Metal Atoms M@C<sub>20</sub> (M = Fe, Co, Ti, V). *Int. J. Mod. Phys. C* 21, 1469-1477.
- [10] Dewar M. J. S., Thiel W. (1977). Ground States of Molecules, 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899-4907.
- [11] Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. (1985). AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902-3909.
- [12] Stewart J. J. P. (1989). Optimization of Parameters for Semi-Empirical Methods I-Method. *J. Comp. Chem.* 10, 209-220.
- [13] Bakowies D., Gelessus A., Thiel W. (1992). Quantum Chemical Study of C<sub>78</sub> Fullerenes Isomers. *Chem. Phys. Lett.* 197, 324-329.
- [14] Bakowies D., Kolb M., Thiel W., Richard S., Ahlrichs R., Kappes M. M. (1992). Quantum Chemical Study of C<sub>84</sub> Fullerenes Isomers. *Chem. Phys. Lett.* 200, 411-417.

- [15] Bakowies D., Bühl M., Thiel W. (1995). A Density Functional Study on the Shape of C<sub>180</sub> and C<sub>240</sub> Fullerenes. *Chem. Phys. Lett.* 247, 491-493.
- [16] Cioslowski J., Patchkovskii S., Thiel W. Electronics structures, geometries, and energetics of highly charged cations of the C<sub>60</sub> fullerenes (1996). *Chem. Phys. Lett.* 248, 116-120.
- [17] Patchkovskii S., Thiel W. (1996). How Does Helium Get into Buckminsterfullerene? *J. Am. Chem. Soc.* 118, 7164-7172.
- [18] Patchkovskii S., Thiel W. (1998). C<sub>60</sub> Dimers: A Route to Endohedral Fullerene Compounds?. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 556-563.
- [19] Stewart J. J. P. (2013). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J Mol Model* 19, 1-32.
- [20] Hanwell M. D., Curtis D. E., Lonie D. C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G. R. (2012). *J. Chem.* 4, 1-17.
- [21] Stewart J. J. P., (2012). MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO (USA), Available online: <http://OpenMOPAC.net>.
- [22] Manolopoulos D. E., May J. C., Down S. E. (1991). Theoretical studies of the fullerenes: C<sub>34</sub> to C<sub>70</sub>. *Chem Phys Lett* 181, 105-111.
- [23] Viani L., Dos Santos M.C. (2006). Comparative study of lower fullerenes doped with boron and nitrogen. *Solid State Communications* 138, 498-501.
- [24] Yannoni C. S., Bernier P. P., Bethune D. S., Meijer G., Salem J. R. (1991). NMR determination of the bond lengths in C<sub>60</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 3190-3192.
- [25] Li F., Ramage D., Lannin J. S., Conceicao J. (1991). Radial distribution function of C<sub>60</sub>: Structure of fullerene. *Physical Review B* 44, 13167-13170.
- [26] Häser M.; Almlöf J.; Scuseria G. E. (1991). The equilibrium geometry of C<sub>60</sub> as predicted by second order (MP2) theory perturbation. *Chem. Phys. Lett.* 181, 497-500.
- [27] Tang C., Deng K., Tan W., Yuan Y., Liu Y., Yang J., Wang X. (2007). Frontier orbitals analysis and density-functional energetics for metal-substituted fullerene C<sub>58</sub> Fe<sub>2</sub>. *Eur. Phys. J. D* 43, 125-128.
- [28] Bezi Javan M., Tajabor N., Behdani M., Rezaee Rokn-Abadi M. (2010). Influence of 3d transition metals (Fe, Co) on the structural, electrical and magnetic properties of C<sub>60</sub> nano-cage. *Physica B* 405, 4937-4942.
- [29] Alemany M. G., Dieguez O.; Rey C.; Gallego L. J. (2001). M. M. G. Alemany et al., A density-functional study of the structures and electronic properties of C<sub>59</sub>Ni and C<sub>60</sub>Ni clusters. *J Chem Phys* 114, 9371-9374.
- [30] Campanera Alsina J. M. (2005). *Heterohedral metallofullerenes Cap. 5*. Tesis Doctoral: Theoretical characterisation of metallofullerenes. Publicación de Universitat Rovira i Virgili.