

13,14

## Электронная структура зоны проводимости при формировании сверхтонких пленок фуллеренов на поверхности оксида германия

© А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, Г.Д. Зашихин

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.komolov@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 28 октября 2015 г.)

Приведены результаты исследования электронной структуры зоны проводимости в энергетическом диапазоне на 5–25 eV выше уровня Ферми  $E_F$  и пограничного потенциального барьера при осаждении пленок азиридирилфенилпирролофуллерена (APP-C<sub>60</sub>) и фуллерена (C<sub>60</sub>) на поверхность реального оксида германия ((GeO<sub>2</sub>)Ge). Содержание окисла на поверхности (GeO<sub>2</sub>)Ge определялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для установления электронных свойств использовалась методика регистрации отражения от поверхности тестирующего пучка низкоэнергетических электронов, реализованная в режиме спектроскопии полного тока. Исследованы закономерности изменения тонкой структуры спектров полного тока (ТССПТ) в процессе увеличения толщины покрытия APP-C<sub>60</sub> и C<sub>60</sub> до 7 nm. При сравнении структуры максимумов ТССПТ пленок C<sub>60</sub> и APP-C<sub>60</sub> удалось выделить энергетический диапазон на 6–10 eV выше  $E_F$ , энергетические состояния в котором обусловлены как  $\pi^*$ -, так и  $\sigma^*$ -состояниями, а ТССПТ обладает различной структурой максимумов для пленок APP-C<sub>60</sub> и незамещенного C<sub>60</sub>. Формирование пограничного потенциального барьера при осаждении APP-C<sub>60</sub> и C<sub>60</sub> на поверхность (GeO<sub>2</sub>)Ge сопровождается увеличением работы выхода поверхности  $E_{vac} - E_F$  на 0.2–0.3 eV, что соответствует переносу электронной плотности от подложки к исследованным органическим пленкам. Наибольшие изменения происходят при увеличении толщины покрытия до 3 nm, а при дальнейшем осаждении APP-C<sub>60</sub> и C<sub>60</sub> работа выхода поверхности изменяется незначительно.

Работа выполнена при поддержке научного гранта СПбГУ 11.38.219.2014, РФФИ (№ 14-03-00087 и 15-29-05786).

Использовано оборудование научного парка СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“.

### 1. Введение

В последнее время в научной литературе проявляется значительный интерес к исследованиям электронных свойств полупроводниковых органических материалов благодаря возможности их применения в качестве компонентов устройств органической электроники и устройств на основе отдельных молекул [1–4]. Наряду с поверхностями металлов и кремния поверхность германия является перспективной для использования в качестве подложки при формировании полупроводниковых органических покрытий [5–7]. Электронные свойства органических материалов можно модифицировать путем формирования композитов с неорганическими наночастицами [1,8,9], воздействия со стороны поверхности неорганического полупроводника [10] или введения в состав молекул поляризующих примесей [11]. Значительный интерес представляют молекулы с концевыми заместителями на основе фуллеренов (C<sub>60</sub>) вследствие возможности образования ковалентной связи между фуллеренами и поверхностью золота, часто используемого в качестве материала электродов [12]. Ранее были синтезированы вещества на основе фенилпирролов с концевыми заместителями на основе C<sub>60</sub> и продемонстрирована

возможность их использования в качестве молекулярных проволок [12–14]. Можно предположить, что в молекуле азиридирилфенилпирролофуллерена (APP-C<sub>60</sub>) (рис. 1) фуллереновые заместители притягивают электронную плотность из центральной сопряженной части молекулы [15,16]. Такой перенос заряда внутри молекулы влияет на структуру валентных и незаполненных электронных состояний [12,16].

В настоящей работе использовалась методика отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов (very low energy electron diffraction —

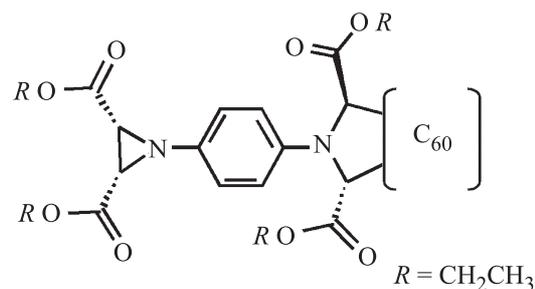


Рис. 1. Структурная формула молекулы азиридирилфенилпирролофуллерена (APP-C<sub>60</sub>).

VLEED), реализованная в режиме спектроскопии полного тока (СПТ) [17]. Приведены результаты исследования формирования интерфейсного потенциального барьера и структуры максимумов вакантных электронных состояний в диапазоне на 5–25 eV выше уровня Ферми  $E_F$  при осаждении ультратонких органических пленок на основе молекул  $C_{60}$  и APP- $C_{60}$  на поверхность окисленного германия  $(GeO_2)Ge$ .

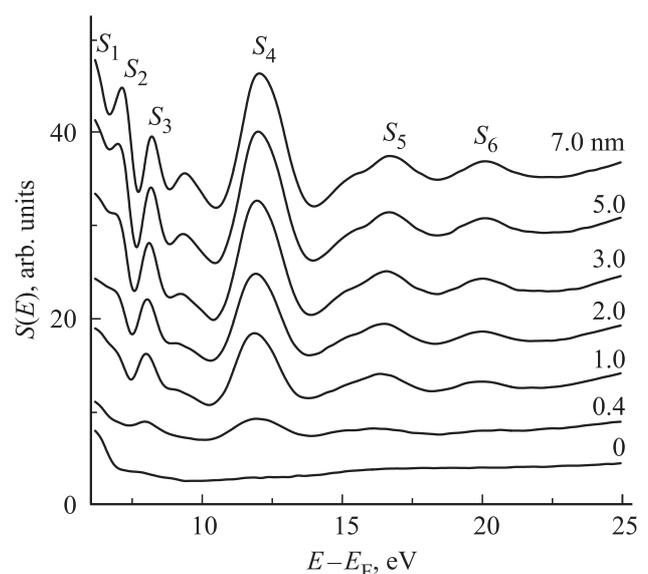
## 2. Эксперимент

Для приготовления пленок использовались реактивы  $C_{60}$  (производитель Sigma-Aldrich) и APP- $C_{60}$ , синтезированный согласно процедуре, описанной в работе [14]. Реактивы в течение нескольких часов выдерживали в вакуумной камере с базовым давлением  $10^{-7}$  Па при температуре  $100^\circ C$  для их обезгаживания. Для приготовления пленочных образцов проводилось термическое осаждение со скоростью  $0.1 \text{ nm/min}$ , при этом допускалось изменение давления на порядок выше базового. В качестве подложек для нанесения пленок использовались пластины монокристаллического дырочного германия, легированного галлием (ГДГ-30), предварительно очищенные в 10% растворе HF. Такая процедура очистки приводит к удалению окисла с поверхности и последующему нарастанию слоя нового реального окисла толщиной около 3–5 nm [18]. Следует ожидать, что поверхность реального оксида германия  $((GeO_2)Ge)$ , полученная в атмосферных условиях, будет иметь углеродсодержащие и другие примеси. Атмосферные примеси можно удалить путем очистки поверхности *in situ* в условиях вакуума [19,20]. В настоящей работе специальная очистка поверхности  $(GeO_2)Ge$  не проводилась, была проведена лишь серия незначительных импульсных нагревов до  $150\text{--}200^\circ C$ . Вместе с этим был проведен анализ состава поверхности  $(GeO_2)Ge$  с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на установке Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.). В диапазоне энергий связи от 0 до 1000 eV в XPS-спектрах были преимущественно обнаружены максимумы, соответствующие атомам германия, кислорода и углерода:  $Ge_{3d}$  (29.5 eV),  $O_{1s}$  (532 eV) и  $C_{1s}$  (284.7 eV). С учетом табличных значений коэффициентов чувствительности при регистрации этих элементов относительный атомный состав Ge : O : C анализируемого приповерхностного слоя можно оценить как 1 : 1 : 1. Таким образом, исследованная поверхность  $(GeO_2)Ge$  содержала значительное количество примеси углерода. Значительное относительное количество атомов германия можно связать с тем, что глубина анализа в области энергий максимума  $Ge_{3d}$  превышает 5 nm, т.е. характерные значения толщины слоя реального оксида германия [21]. Работа с загрязненной поверхностью  $(GeO_2)Ge$  хоть и несколько затрудняет анализ результатов, но позволяет приблизить свойства  $(GeO_2)Ge$  к свойствам поверхностей германия, которые используются при приготовлении приборных структур без использования вакуума.

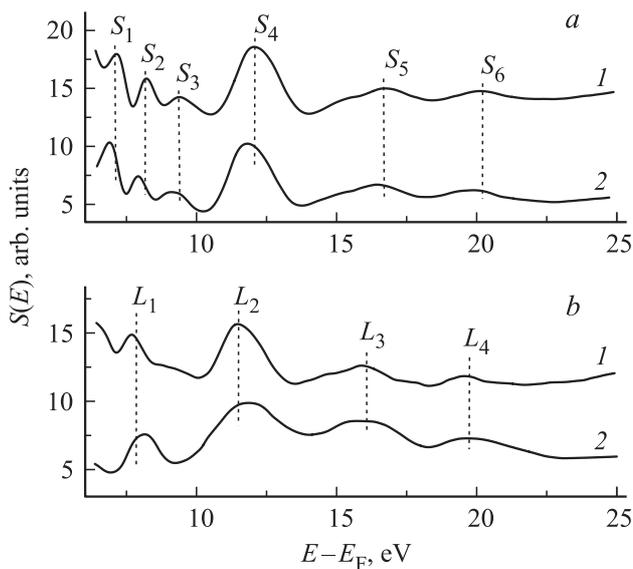
Толщина осаждаемых покрытий  $C_{60}$  и APP- $C_{60}$  достигала 7–8 nm, что контролировалось с помощью кварцевых микровесов и путем анализа изменения интенсивности максимумов при измерениях методом спектроскопии полного тока [12,22]. В методике СПТ параллельный пучок электронов с площадью поперечного сечения  $0.2\text{--}0.4 \text{ mm}^2$  направляется по нормали к исследуемой поверхности, и регистрируется производная по энергии от полного тока  $S(E)$ , проходящего через образец, как функция энергии падающих электронов. СПТ предоставляет возможность определять работу выхода поверхности исследуемых образцов  $E_F - E_{vac}$ , и при изменении энергии падающих электронов в диапазоне от 5 до 25 eV производятся измерения тонкой структуры спектров полного тока (ТССПТ). Ранее теоретически и экспериментально было показано, что в случае органических полупроводниковых материалов максимумы ТССПТ соответствуют нижним границам особенностей плотности незаполненных электронных состояний [23–26].

## 3. Результаты и обсуждение

Результаты формирования ТССПТ пленок  $C_{60}$  в процессе их осаждения на поверхность  $(GeO_2)Ge$  представлены на рис. 2. В ТССПТ подложки  $(GeO_2)Ge$  не наблюдается четко выраженных особенностей (рис. 2, толщина покрытия 0 nm). Это отличает ТССПТ используемой в настоящей работе подложки от ТССПТ более тщательно очищенных *in situ* поверхностей германия, использовавшихся в [19,20]. Действительно, как обсуждалось в разделе 2, XPS-анализ показал присутствие значительного количества углеродсодержащих загрязнений на исследуемой поверхности  $(GeO_2)Ge$ . А наличие



**Рис. 2.** ТССПТ в процессе осаждения покрытия  $C_{60}$  на поверхность  $(GeO_2)Ge$ .  $S_1\text{--}S_6$  — максимумы ТССПТ, характерные для пленок  $C_{60}$ . Около кривых указана соответствующая толщина пленки  $C_{60}$ .



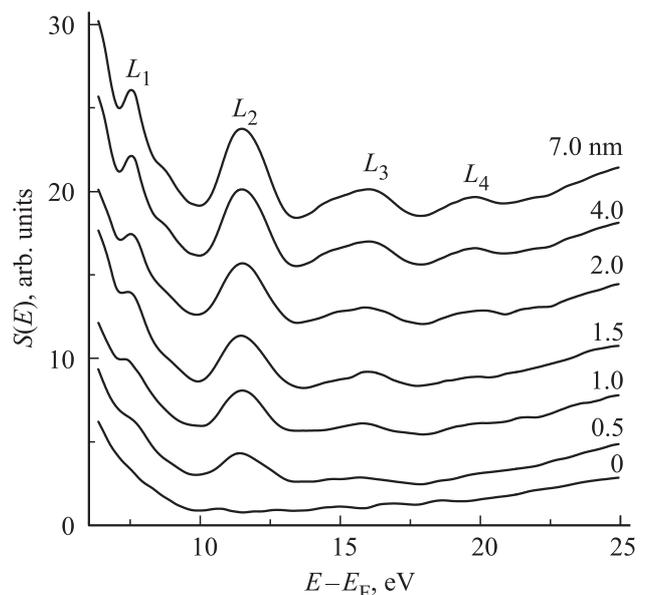
**Рис. 3.** Сравнение ТССПТ для  $C_{60}$  и APP- $C_{60}$ . *a* — ТССПТ  $C_{60}$  на поверхности  $(GeO_2)Ge$  (1) и оксида кремния (2), *b* — ТССПТ APP- $C_{60}$  на поверхности  $(GeO_2)Ge$  (1) и оксида кремния (2).  $S_1$ – $S_6$  и  $L_1$ – $L_4$  — максимумы ТССПТ, характерные для пленок  $C_{60}$  и APP- $C_{60}$  соответственно. Вертикальные штриховые линии показаны для удобства сравнения положений максимумов.

загрязнений, вероятно, приводит к размазыванию спектральных особенностей ТССПТ. По мере увеличения толщины  $C_{60}$ -покрытия до 7 nm в ТССПТ (рис. 2) отчетливо проявляются шесть максимумов: максимумы  $S_1$ – $S_4$  с энергиями 7, 8, 9,5 и 12 eV, двойной максимум  $S_5$  с вершинами при энергиях 15,5 и 17 eV и максимум  $S_6$  с энергией 20 eV. Такая структура максимумов хорошо согласуется с ТССПТ, полученной нами в работе [16] при осаждении пленок  $C_{60}$  на поверхность окисленного кремния. Максимумы  $S_1$ – $S_6$  ТССПТ пленок  $C_{60}$  на подложке  $(GeO_2)Ge$  (рис. 3, *a*, кривая 1) сдвинуты приблизительно на 0,5 eV в сторону меньших энергий электрона относительно максимумов ТССПТ пленок  $C_{60}$  на подложке окисленного кремния [16] (рис. 3, *a*, кривая 2), но структура максимумов  $S_1$ – $S_6$  аналогична в обоих случаях. Таким образом, для этих пограничных структур выбор материала подложки не оказывает существенного влияния на ТССПТ осаждаемого покрытия.

На рис. 4 представлены ТССПТ покрытия пленок замещенного фуллерена, APP- $C_{60}$ , в процессе осаждения на поверхность  $(GeO_2)Ge$ . По мере увеличения толщины APP- $C_{60}$  покрытия до 7 nm интенсивность основных максимумов ТССПТ увеличивается. ТССПТ пленок APP- $C_{60}$  (рис. 4) демонстрирует четыре основных максимума:  $L_1$ – $L_4$  с энергиями 7,5, 11,5, 16 и 19,5 eV соответственно. Такая структура максимумов соответствует ТССПТ, полученной нами в работе [16] при осаждении APP- $C_{60}$  на поверхность окисленного кремния. Сравнение ТССПТ пленок APP- $C_{60}$  на поверхностях окисленного кремния и германия  $(GeO_2)Ge$  представлено на рис. 3, *b*. При

детальном рассмотрении видно, что в случае пленки APP- $C_{60}$  на поверхности  $(GeO_2)Ge$  (рис. 3, *b*, кривая 1) максимумы  $L_1$  и  $L_2$  ТССПТ сдвинуты приблизительно на 0,5 eV относительно соответствующего максимума ТССПТ этой же пленки на поверхности окисленного кремния (рис. 3, *b*, кривая 2). Это может быть связано с различием особенностей формирования пленок APP- $C_{60}$  на двух выбранных видах подложек. Можно заметить, что в случае пленок APP- $C_{60}$  на поверхности оксида кремния (рис. 3, *b*, кривая 2) все максимумы ТССПТ имеют несколько большую ширину по сравнению с теми же максимумами ТССПТ в случае пленок на подложке  $(GeO_2)Ge$  (рис. 3, *b*, кривая 1). Для определения характера максимумов  $S_1$ – $S_6$  (рис. 2) и  $L_1$ – $L_4$  (рис. 4) целесообразно использовать результаты работы [27], в которой для молекул  $C_{60}$  и APP- $C_{60}$  расчетным методом установлено расположение области  $\pi^*$ -орбиталей в интервале от 2 до 5,5 eV. Область смешанных  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -орбиталей располагается в энергетическом диапазоне от 5,5 до 8,7 eV. Область  $\sigma^*$ -орбиталей располагается при энергиях выше 8,7 eV. Расчет проводился в программном пакете GAUSSIAN 09 [28] при помощи теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP [29] в базисе 6-31G(d).

При сравнении ТССПТ  $C_{60}$  и APP- $C_{60}$  (рис. 3) можно заметить, что наибольшие различия наблюдаются при энергиях в диапазоне до 10 eV выше уровня Ферми: двум максимумам пленки APP- $C_{60}$  соответствуют четыре максимума пленки  $C_{60}$  как в случае кремниевой, так и в случае германиевой подложки (рис. 3, *a* и *b*). В то же время при энергиях более 10 eV над уровнем Ферми ТССПТ пленок  $C_{60}$  и APP- $C_{60}$  практически не различаются. При этом в случае пленки APP- $C_{60}$  максимумы



**Рис. 4.** ТССПТ в процессе осаждения покрытия APP- $C_{60}$  на поверхность  $(GeO_2)Ge$ .  $L_1$ – $L_4$  — максимумы ТССПТ, характерные для пленок APP- $C_{60}$ . Около кривых указана соответствующая толщина пленки APP- $C_{60}$ .

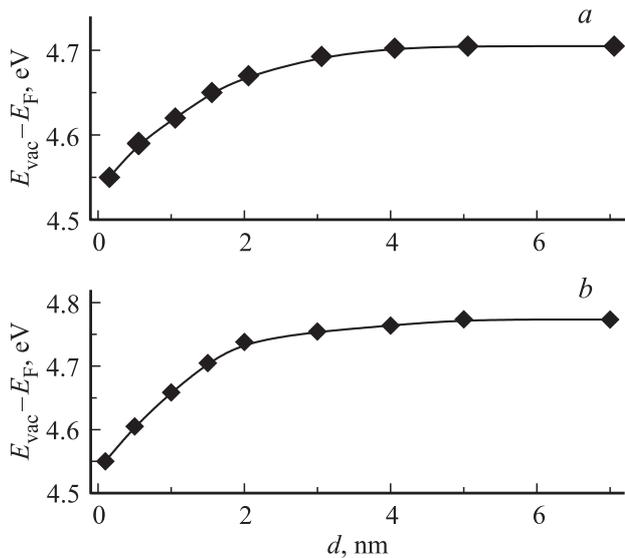


Рис. 5. Изменение положения уровня вакуума  $E_{vac}$  относительно  $E_F$  в зависимости от толщины покрытия APP-C<sub>60</sub> (a) и C<sub>60</sub> (b).

ТССПТ  $L_2-L_4$  сдвинуты примерно на 1 eV в сторону меньших энергий электрона относительно максимумов ТССПТ пленки C<sub>60</sub>. Это свидетельствует о том, что введение азиридирилфенилпиррол-заместителя в молекулу C<sub>60</sub> оказывает наибольшее влияние на ТССПТ в энергетическом диапазоне от 6 до 10 eV, т.е. в области смешанных состояний и в области низколежащих  $\sigma^*$ -состояний.

Путем регистрации энергетического положения первичного СПТ-пика проведен анализ структуры интерфейсного барьера в пограничной области при осаждении исследуемых пленок на поверхность (GeO<sub>2</sub>)Ge. Значение  $E_{vac}-E_F$  для подложки (GeO<sub>2</sub>)Ge было установлено равным  $4.5 \pm 0.1$  eV, что является характерным значением работы выхода для этой поверхности [30]. При осаждении пленки APP-C<sub>60</sub> значения  $E_{vac}-E_F$  увеличивались монотонно до  $4.7 \pm 0.1$  eV (рис. 5, a). Для пленки C<sub>60</sub> по мере увеличения толщины напыляемого покрытия работа выхода увеличилась до  $4.8 \pm 0.1$  eV (рис. 5, b). Увеличение работы выхода при осаждении пленки соответствует переносу отрицательного заряда в органическую пленку из подложки. Это хорошо согласуется с тем, что фуллерены выступают в роли акцептора электронов по отношению к ряду поверхностей полупроводниковых материалов [12,31], и результатами работы [32], в которой упоминалось об увеличении работы выхода пленок малых органических молекул при введении электрон-притягивающих заместителей. Наиболее значительное изменение работы выхода  $E_{vac}-E_F$ , при формировании интерфейсов APP-C<sub>60</sub>/(GeO<sub>2</sub>)Ge и C<sub>60</sub>/(GeO<sub>2</sub>)Ge происходит при увеличении толщины органического покрытия до 3 nm, когда ТССПТ осаждаемой пленки еще не полностью сформирована (рис. 5). На фоне таких изменений значений  $E_{vac}-E_F$  существенных изменений энергетического положения максимумов

ТССПТ подложки и ТССПТ осаждаемой пленки не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что изменение работы выхода вызвано главным образом изменением состава поверхностного слоя в процессе нанесения органического материала на подложку.

#### 4. Заключение

Проведены исследования тонкой структуры спектров полного тока и пограничного потенциального барьера при осаждении тонких пленок C<sub>60</sub> и APP-C<sub>60</sub> на поверхность реального оксида германия ((GeO<sub>2</sub>)Ge). ТССПТ исследованы в энергетическом диапазоне на 5–25 eV выше  $E_F$ , толщина осаждаемых пленок достигала 7 nm. Установленное расположение максимумов ТССПТ пленок APP-C<sub>60</sub> на поверхности (GeO<sub>2</sub>)Ge хорошо согласуется с расположением максимумов ТССПТ этих пленок на поверхности окисленного кремния. При сравнении ТССПТ пленок C<sub>60</sub> и APP-C<sub>60</sub> в энергетическом диапазоне на 10–25 eV выше  $E_F$ , соответствующем области  $\sigma^*$ -состояний исследованных пленок, значительного различия в расположении максимумов ТССПТ не обнаружено. В диапазоне на 6–10 eV выше  $E_F$ , энергетические состояния в котором обусловлены как  $\pi^*$ , так и  $\sigma^*$ -состояниями, в ТССПТ пленок APP-C<sub>60</sub> обнаружено два максимума, в то время как ТССПТ пленок незамещенного C<sub>60</sub> обладает четырьмя максимумами. По мере формирования интерфейса APP-C<sub>60</sub>/(GeO<sub>2</sub>)Ge происходит увеличение работы выхода от 4.5 до 4.7 eV, а в случае интерфейса C<sub>60</sub>/(GeO<sub>2</sub>)Ge обнаружено увеличение работы выхода от 4.5 до 4.8 eV. Наиболее заметное изменение работы выхода происходит при увеличении до толщины осаждаемых покрытий C<sub>60</sub> и APP-C<sub>60</sub> до 3 nm.

Авторы благодарят А.Ф. Хлебникова за предоставление реактива замещенного фуллерена.

#### Список литературы

- [1] J. Jo, J.-R. Pouliot, D. Wynands, S.D. Collins, J.Y. Kim, T.L. Nguyen, H.Y. Woo, Y. Sun, M. Leclerc, A.J. Heeger. *Adv. Mater.* **25**, 34, 4783 (2013).
- [2] O.V. Kozlov, Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, N. Kausch-Busies, D.Yu. Paraschuk, Y. Olivier, D. Beljonne, J. Cornil, M.S. Pshenichnikov. *Adv. Energy Mater.* **5**, 7, 1401657 (2015).
- [3] В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. *ФТТ* **55**, 1298 (2013).
- [4] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, E.V. Maraeva, S.S. Karpova, O.A. Alexandrova, N.I. Alekseyev, V.V. Kuznetsov, G. Olchowik, K.N. Semenov, A.V. Startseva, A.V. Sitnikov, J.M. Olchowik. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2, 433 (2012).
- [5] A.A. Ahmad Zebari, M. Kolmer, J.S. Prauzner-Bechcicki. *Appl. Surf. Sci.* **332**, 403 (2015).
- [6] А.С. Комолов. *ЖТФ* **74**, 5, 113 (2004).
- [7] Q. Cai, B. Xu, L. Ye, T. Tang, S. Huang, X. Du, X. Bian, J. Zhang, Z. Di, Q. Jin, J. Zhao. *Appl. Surf. Sci.* **316**, 46 (2014).
- [8] А.Н. Алешин, И.П. Щербakov, И.Н. Трапезникова. *ФТТ* **56**, 2, 399 (2014).
- [9] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, A.S. Komolov, V.N. Petrov, I.N. Trapeznikova. *Org. Electron.* **16**, 186 (2015).

- [10] S. Godlewski, M. Szymonski. *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 2, 2946 (2013).
- [11] M. Marks, S. Sachs, C.H. Schwalb, A. Schöll, U. Höfer. *J. Chem. Phys.* **139**, 12, 124701 (2013).
- [12] J.K. Sørensen, J. Fock, A.H. Pedersen, A.B. Petersen, K. Jennum, K. Bechgaard, K. Kilså, V. Geshkin, J. Cornil, T. Bjørnholm, M.B. Nielsen. *J. Org. Chem.* **76**, 1, 245 (2011).
- [13] C.A. Martin, D. Ding, J.K. Sørensen, T. Bjørnholm. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13 198 (2008).
- [14] A.S. Konev, A.F. Khlebnikov, H. Frauendorf. *J. Org. Chem.* **76**, 15, 6218 (2011).
- [15] K.X. Steirer, G.A. MacDonald, S. Olthof, J. Gantz, E.L. Ratcliff, A. Kahn, N.R. Armstrong. *J. Phys. Chem. C* **117**, 43 22 331 (2013).
- [16] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, А.А. Гавриков, А.Е. Хлопов, С.Н. Ахремчик, М.В. Зимина, Ю.А. Панина, А.В. Поволоцкий, А.С. Конев, А.Ф. Хлебников. *ФТТ* **56**, 8, 1608 (2014).
- [17] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. *J. Phys. Chem. C* **117**, 24, 12 633 (2013).
- [18] T. Kaufman-Osborn, K. Kiantaj, C-P. Chang, A.C. Kummel. *Surf. Sci.* **630**, 254 (2014).
- [19] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, Г.Д. Зашихин, С.А. Пшеничнюк. *ФТТ* **58**, 2, 367 (2016).
- [20] A.S. Komolov, P.J. Møller. *Appl. Surf. Sci.* **212–213**, 497 (2003).
- [21] M.P. Seah, W.A. Dench. *Surf. Interface Anal.* **1**, 1, 2 (1979).
- [22] A.S. Komolov, S.N. Akhremtchik, E.F. Lazneva. *Spectrochim. Acta A* **798**, 708 (2011).
- [23] I. Bartos. *Progr. Surf. Sci.* **59**, 197 (1998).
- [24] С.А. Пшеничнюк, А.В. Кухто, И.Н. Кухто, А.С. Комолов. *ЖТФ* **81**, 6, 8 (2011).
- [25] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Komolov. *J. Phys. Chem. A* **116**, 1, 761 (2012).
- [26] A. Modelli, S.A. Pshenichnyuk. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5, 1588 (2013).
- [27] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, N.B. Gerasimova, Yu.A. Panina, G.D. Zashikhin, A.V. Baramygin, P. Si, S.N. Akhremtchik, A.A. Gavrikov. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **205**, 52 (2015).
- [28] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, G.A. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Strmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foreman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. *Gaussian 09. Revision D.01.* Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [29] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [30] N. Tallaj, M. Buyle-Bodin. *Surf. Sci.* **69**, 428 (1977).
- [31] D. Friedrich, K. Henkel, M. Richter, D. Schmeisser. *BioNanoSci.* **1**, 4, 218 (2011).
- [32] A.P. Hitchcock, P. Fischer, A. Gedanken, M.B. Robin. *J. Phys. Chem.* **91**, 531 (1987).