



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
INSTITUTO DE FÍSICA

“*ADSORCIÓN ENANTIOESPECÍFICA DE  
CISTEÍNA EN CÚMULOS DE Au<sub>34</sub>*”

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

P R E S E N T A :

**José de Jesús Pelayo Cárdenas**

*Director de tesis:*

Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa

*Comité tutorial:*

Dra. Ana Cecilia Noguez Garrido

Dr. Luis Antonio Pérez López



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

MÉXICO, D. F.

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# Agradecimientos

Por este medio expreso mi agradecimiento:

- A toda mi familia (en Jalisco, en el Estado de México, y en el Distrito Federal) por el apoyo recibido durante el desarrollo de mi maestría.
- A mis amigos que contribuyeron en el desarrollo de este trabajo con sus ánimos infundidos, y aportaciones enriquecedoras. Merecen reconocimiento especial por sus valiosas contribuciones la Dra. Ariadna Sánchez y la Dra. Laura Rosales.
- A mi comité tutorial, especialmente al Dr. Ignacio Garzón que tuvo a bien dirigir este trabajo de tesis y posteriormente me brindó su apoyo para concluirlo.
- A CONACYT por la beca de maestría, y posteriormente por el apoyo recibido como parte del proyecto 80610: “Reconocimiento molecular utilizando nanopartículas metálicas quirales”.
- A la **Dirección General de Servicios de Cómputo Académico** de la UNAM por los valiosos recursos de cómputo utilizados en este trabajo.
- A todas las personas que no entran en ninguna de las categorías anteriores pero que de alguna forma influyeron de forma positiva en la realización de este trabajo.



# Resumen

En este trabajo se estudió la adsorción enantioespecífica de la molécula orgánica cisteína en un cúmulo formado por 34 átomos de oro ( $Au_{34}$ ) el cual tiene simetría  $C_3$ , aprovechando la quiralidad que presentan tanto la cisteína como el  $Au_{34}$ . Para efectuar dicho estudio se comenzó por encontrar el sitio del cúmulo donde la adsorción es más favorable, usando como apoyo estudios previos realizados sobre cúmulos de  $Au_{55}$  [1].

El sitio de adsorción más favorable fue encontrado tras optimizar distintas configuraciones del sistema, con el grupo tiol de la cisteína adsorbido en sitios no equivalentes del cúmulo. Dicha optimización fue realizada en el marco de la teoría del funcional de la densidad, utilizando la aproximación del gradiente generalizado, con pseudopotenciales escalares relativistas que preservan la norma, y usando la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof; lo anterior implementado en el código SIESTA del cual se usó la versión 2.0.1 en paralelo.

Una vez obtenido el sitio del cúmulo donde la adsorción del grupo tiol es más favorable, se procedió a obtener y optimizar configuraciones a partir de los enantiómeros tanto del  $Au_{34}$  como de la cisteína, con el fin de estudiar el efecto de la quiralidad en la energía de adsorción. Posteriormente, tomando en cuenta estudios previos de enantioselectividad en cúmulos quirales [2], se procedió a estudiar el sistema considerando la adsorción simultánea de los grupos tiol y amino de la cisteína en el cúmulo de  $Au_{34}$ .

Para estudiar la adsorción simultánea de los grupos tiol y amino de la cisteína en el cúmulo se partió del sitio obtenido en la optimización inicial, modificando la posición de la cisteína para que el grupo amino interactuara de varias formas con átomos de oro de la faceta considerada. Posteriormente se optimizaron configuraciones construidas con los enantiómeros de la configuración con menor energía total del caso anterior.

Se encontró en ambos modos de adsorción que sí existe adsorción enantioespecífica, obteniéndose un valor para esta de  $214 \text{ meV}$  en el caso donde solamente es adsorbido el grupo tiol, y de  $313 \text{ meV}$  cuando son adsorbidos simultáneamente los grupos tiol y amino. También se encontró que el sistema es más estable cuando son adsorbidos simultáneamente los grupos tiol y amino de la cisteína, pero debido al tamaño reducido de la faceta de adsorción del  $Au_{34}$  con respecto a la del  $Au_{55}$ , no puede observarse exactamente el mismo comportamiento.

# Índice general

Índice general	5
<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1. Quiralidad	7
1.1.1. Orígenes de su estudio	7
1.1.2. Quiralidad en moléculas	8
1.1.3. Ejemplos	10
1.2. Adsorción	11
1.2.1. Tipos de adsorción	12
1.2.2. Adsorción física	12
1.2.3. Adsorción química	15
1.2.4. Adsorción de gas en superficies	16
1.3. Cisteína	17
1.3.1. Estructura y composición	18
1.3.2. Quiralidad	19
1.4. Oro	19
1.4.1. Cúmulos de oro	20
1.4.2. Cúmulo de $Au_{34}$	21
<b>2. Marco teórico</b>	<b>23</b>
2.1. Ecuación de Schrödinger	23
2.2. Teoría del funcional de la densidad	26
2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	27
2.2.2. DFT sin orbitales	28
2.2.3. DFT con orbitales	30
2.3. Bases	33
2.4. Pseudopotenciales	35



---

<b>3. Metodología</b>	<b>39</b>
3.1. Adsorción de la cisteína en el cúmulo de $Au_{34}$	39
3.1.1. Sitios de adsorción	39
3.1.2. Modos de adsorción	40
3.1.3. Configuraciones consideradas	41
3.2. Generación de enantiómeros	43
3.2.1. Interacción del grupo tiol	44
3.2.2. Interacción de los grupos tiol y amino	45
3.2.3. Detalles de la generación de los enantiómeros	46
3.3. Método SIESTA	47
3.3.1. Detalles de los cálculos	47
<b>4. Resultados</b>	<b>49</b>
4.1. Modo tiol de adsorción	49
4.1.1. Sitio de adsorción más probable	50
4.1.2. Adsorción enantioespecífica para el modo tiol	51
4.2. Modo tiol-amino de adsorción	55
4.2.1. Sitio de adsorción más probable	55
4.2.2. Adsorción enantioespecífica para el modo tiol-amino	56
4.3. Análisis del posible origen de la adsorción enantioespecífica	60
4.3.1. Interacción con los átomos de oro más cercanos al grupo carboxilo	60
4.3.2. Variación de los ángulos diedros de la cisteína	62
<b>5. Conclusiones</b>	<b>65</b>
<b>A. Estereoquímica molecular</b>	<b>67</b>
<b>B. Aminoácidos</b>	<b>73</b>
<b>C. Cúmulos atómicos</b>	<b>81</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>87</b>

# Introducción

Desde su descubrimiento, la quiralidad ha fascinado a la comunidad científica al proporcionar un interesante abanico de nuevas opciones para explicar muchos fenómenos de la naturaleza, entre ellos el origen de la vida [3], por lo que es natural que habiéndose dado las condiciones teóricas y computacionales para el estudio de la adsorción de aminoácidos en cúmulos de oro [1], y una vez que se demostró la existencia de cúmulos quirales [4], se emprenda el estudio del efecto de la quiralidad en dichos procesos de adsorción.

En esta sección se presenta una introducción a los conceptos básicos de este trabajo de tesis, mayores detalles pueden consultarse en los apéndices correspondientes.

## 1.1. Quiralidad

La quiralidad, o “uso de las manos”<sup>1</sup>, es una característica de la asimetría de los objetos que es importante en muchas ramas de la ciencia. Un objeto o sistema es quiral cuando este se diferencia de su sistema espejo, de tal suerte que no puede superponerse con su imagen original, el ejemplo más conocido son las manos. Desde su descubrimiento, la quiralidad ha interesado a la comunidad científica al proporcionar un interesante abanico de opciones para explicar muchos fenómenos de la naturaleza, entre ellos el origen de la vida [3,5].

### 1.1.1. Orígenes de su estudio

Posiblemente las observaciones más tempranas de este fenómeno ocurrieron en 1811 cuando F. Arago observó los colores de la luz solar que habían pasado a través del eje óptico de un cristal de cuarzo situado entre polarizadores cruzados. Dicho fenómeno, como fue explicado más tarde por Jean-Baptiste Biot, se debió a la rotación del plano de polarización de luz linealmente polarizada. Posteriormente se descubrió que la rotación

---

<sup>1</sup>Del griego  $\chi\epsilon\iota\rho$ , *kheir*: la mano.

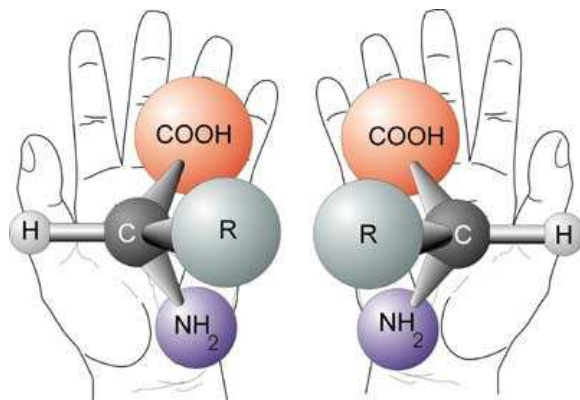
óptica, que es como se conoce el fenómeno anterior, se presenta también en líquidos orgánicos, de donde se deduce que la actividad óptica puede residir en moléculas individuales acomodadas en principio de forma aleatoria [3].

La luz polarizada linealmente consiste en la superposición de luz polarizada circularmente a la derecha y a la izquierda, de lo que se deduce que la rotación óptica es consecuencia de la existencia de índices de refracción diferentes de los dos haces al pasar por el material quiral. Además, Biot notó que el efecto de la rotación óptica no es exclusivo de los cristales sino que se presenta también en algunos productos naturales en estado líquido tales como turpentina, ácido tartárico, e incluso los vapores de dichas sustancias; de este modo quedó claro que la actividad óptica podía presentarse a nivel molecular. Lo anterior motivó a Louis Pasteur a seguir estudiando el ácido tartárico y obtener por vez primera los enantiómeros que lo forman, en lo que la comunidad científica recordaría como la fundación de la *estereoquímica molecular*<sup>2</sup> [6].

### 1.1.2. Quiralidad en moléculas

Una molécula quiral es aquella que carece de un plano interno de simetría (aunque puede tener simetría de rotación), y cuya imagen especular no se puede superponer consigo misma. Las manos son ejemplos de un sistema quiral, mientras que figuras geométricas como un cubo son contraejemplos; cabe destacar que una molécula debe extenderse a la tercera dimensión para poder referirse a su quiralidad [7].

Las dos imágenes espejo de una molécula quiral se denominan *enantiómeros*, los cuales pueden clasificarse de diversas formas.

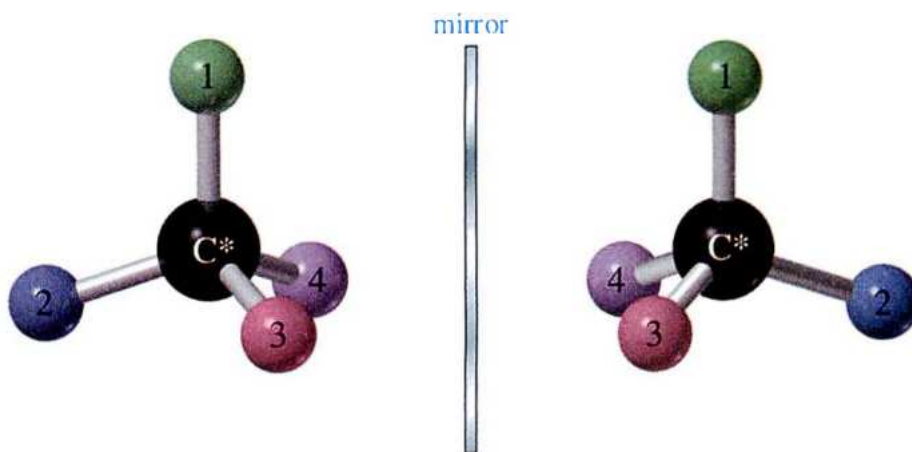


**Figura 1.1:** Enantiómeros de una molécula quiral [8].

<sup>2</sup>En el apéndice A se explican estos conceptos.

Los enantiómeros son *estereoisómeros* distintos porque son compuestos con la misma fórmula molecular, misma secuencia de elementos enlazados, pero distinto arreglo espacial de sus componentes. Los enantiómeros de una molécula quiral están relacionados por medio de una inversión espacial, y no por reversibilidad temporal combinada con alguna rotación propia o cambios conformacionales. Una molécula que tenga algún plano de simetría no es quiral [3,9].

Para que una molécula sea quiral se necesita que tenga un *centro de quiralidad*<sup>3</sup>, esto es, un átomo que introduzca una asimetría. Usualmente los átomos de carbono se desempeñan como centros quirales debido a que disponen de 4 enlaces que pueden estar unidos a grupos funcionales distintos. Los dos arreglos espaciales posibles de un átomo de carbono asimétrico se llaman *configuraciones*.



**Figura 1.2:** Átomo de carbono como centro de quiralidad en sus dos configuraciones [10].

Cuando una molécula tiene más de un estereocentro, el número de posibles estereoisómeros se incrementa. Como cada uno de los centros puede tener dos configuraciones, una molécula con  $n$  centros de quiralidad tendrá  $2^n$  estereoisómeros posibles. La existencia de varios estereocentros en una molécula no garantiza su quiralidad, ya que si además cuenta con un plano de simetría interno, la molécula será *quiral*; moléculas de este tipo se llaman *meso isómeros*. Algunas moléculas son quirales no obstante que carecen de un centro de quiralidad. En estos casos la quiralidad es inducida por la presencia de algún *eje de tornillo* en la molécula.

---

<sup>3</sup>Término de la *IUPAC* para denotar a cualquier átomo con un conjunto de enlaces en un arreglo espacial tal que no es superponible con su imagen espejo. Los centros quirales pertenecen a un grupo más grande llamado *estereocentros*. Un estereocentro es cualquier átomo en el cual el intercambio de dos grupos funcionales proporciona un estereoisómero [10].

Hay varias formas de clasificar los enantiómeros de una molécula quiral de acuerdo con sus propiedades físicas o químicas, las más comunes tienen que ver con el arreglo espacial de sus componentes, o con sus propiedades ópticas. En el apéndice A se aborda la clasificación de los enantiómeros.

### Propiedades de los enantiómeros

Normalmente los enantiómeros se comportan de manera similar, esto al menos en algunos aspectos como son: el espectro infrarrojo, espectro en resonancia magnética nuclear, tiempo de retención en *HPLC*<sup>4</sup>; sin embargo se comportan de forma distinta en presencia de otros objetos quirales.

Las moléculas quirales son *ópticamente activas* porque hacen rotar el plano de la luz polarizada, cada enantiómero en un sentido (a favor de las manecillas del reloj, o viceversa). Por otro lado distintos enantiómeros suelen diferir en características como el color, olor, y comportamiento al ser empleados como sustancias activas en medicamentos.

De acuerdo con Fischer (1894) y su hipótesis de la “cerradura y la llave”, una molécula quiral puede sentir la diferencia entre los enantiómeros de otras moléculas quirales, pero su interacción depende de la situación particular de la misma forma que una mano derecha ‘prefiere’ estrechar una mano derecha cuando están de frente, pero prefiere sostener una mano izquierda cuando están lado a lado.

En biología existe un hecho curioso relacionado con la quiralidad: la mayor parte de las moléculas biológicas quirales son, por alguna razón que aún es objeto de estudio, del “mismo lado”; de esta forma la mayor parte de los aminoácidos y los azúcares son izquierdos y derechos respectivamente. El fenómeno descrito se denomina *homoquiralidad* y es importante en los sistemas biológicos porque el enantiómero equivocado puede tener efectos destructivos, de hecho las moléculas del “lado equivocado” han sido implicadas en los procesos cancerígenos y de envejecimiento [3, 7].

#### 1.1.3. Ejemplos

Existen muchos ejemplos de quiralidad en la naturaleza, entre ellos destacan:

- El fotón circularmente polarizado, cuyas propiedades enantioselectivas han sido bien establecidas en el laboratorio. Un 0.1 % de la luz solar está circularmente polarizada debido a la múltiple dispersión por parte de las partículas suspendidas que hay en la atmósfera terrestre, pero desafortunadamente esta proporción se invierte exactamente en el ocaso, con el componente circularmente polarizado a la derecha en exceso al amanecer [3].

---

<sup>4</sup>High performance liquid chromatography

- La existencia de enantiómeros izquierdos y derechos de la mayor parte de las moléculas orgánicas.
- Dependiendo del enantiómero de una feromona puede ser el efecto producido. Por ejemplo un enantiómero de la feromona sexual generada por la mosca hembra del olivo, *Bactrocera oleae*, funciona con los machos y el otro con las hembras.
- En los humanos, además del ejemplo clásico de las manos, asimetrías asociadas con la quiralidad pueden verse en la tendencia de las personas a ser diestras o zurdas, así como en el acomodo interno de los órganos vitales. En un 0.01 % de la población se presenta un fenómeno llamado *situs inversus* que consiste en que los órganos vitales están “al revés”; curiosamente en todos los nacimientos de gemelos siameses uno de ellos manifiesta ese fenómeno [3].
- Se encuentra en discusión si la distribución desigual de materia y antimateria en el universo obedece a algún tipo de quiralidad en el mismo [6].

## 1.2. Adsorción

El término *adsorción* fue creado por el físico Heinrich Kayser en 1881 para describir el incremento en la concentración de moléculas de gas en superficies sólidas vecinas, fenómeno observado previamente por C.W. Steele y F. Fontana en 1777 [11].

La adsorción es el resultado de las fuerzas de enlace entre los átomos, iones, o regiones moleculares del “adsorbato” y la superficie del “adsorbente”, las cuales varían en magnitud desde las débiles fuerzas de van der Waals hasta los fuertes enlaces covalentes [12]. Por adsorbente se entiende al material que *recibe* al adsorbato.

La superficie pura de un sólido se caracteriza por el hecho de que no todos los enlaces de los átomos que la componen están saturados, lo cual produce un “campo de adsorción” en la superficie, y este se encarga de acumular moléculas cerca de la misma. La adsorción es una tendencia general ya que al efectuarse se reduce la tensión superficial del sólido [11]. En cuanto a la energía de adsorción, esta depende de qué tanta superficie del adsorbente está ocupada con moléculas del adsorbato, ya que estas últimas pueden interactuar entre sí al estar en ella<sup>5</sup> [13].

Recientemente el estudio de los fenómenos de adsorción ha registrado un progreso considerable gracias a la introducción de métodos experimentales que permiten obtener información detallada sobre las propiedades fisico-químicas de las superficies adsorbentes y de los adsorbatos, como son entre otras: microscopía de efecto túnel (*STM*), difracción

---

<sup>5</sup>En general se espera que se repelan entre sí.

de electrones de baja energía (*LEED*), difracción de rayos x, espectroscopía Raman, espectroscopía de rayos x de ángulo pequeño (*SAXS*), y resonancia magnética nuclear (*NMR*).

Existen muchas aplicaciones que involucran la adsorción, entre los campos que hacen uso de ella pueden mencionarse: catálisis heterogénea, flotación, ciencia de materiales, microelectrónica, ecología, separación de mezclas, purificación de aire y agua, electroquímica, y cromatografía [12].

### 1.2.1. Tipos de adsorción

Dependiendo de la fuerza de enlace entre el adsorbente y el adsorbato, entre otras características, podemos clasificar la adsorción en dos tipos: *adsorción física* y *adsorción química*; la siguiente tabla [14] hace una breve comparación entre ellas:

Adsorción física	Adsorción química
Calor de adsorción bajo (menos que 2 o 3 veces el calor latente de evaporación).	Calor de adsorción alto (más que 2 o 3 veces el calor latente de evaporación).
No es específica.	Bastante específica.
Puede ser multicapa.	Estrictamente monocapa.
No hay disociación.	Puede haber disociación.
Solo es significativa a temperaturas relativamente bajas.	Puede ocurrir en un amplio rango de temperaturas.
Rápida, no activada, reversible.	Activada, puede ser lenta e irreversible.
No hay transferencia de electrones pero el adsorbato se puede polarizar.	Hay transferencia de electrones con lo que se forman enlaces químicos.

### 1.2.2. Adsorción física

Consiste en la interacción entre adsorbato y adsorbente debido a las fuerzas moleculares producidas por dipolos permanentes, dipolos inducidos, y otros efecto electrostáticos multipolares, conocidos también como fuerzas de van der Waals. Tanto las fuerzas de corto alcance (repulsivas) como las fuerzas de mayor alcance (atractivas) entre el adsorbato y el adsorbente quedan balanceadas cuando ocurre la adsorción [15].

#### Modelo de la carga imagen

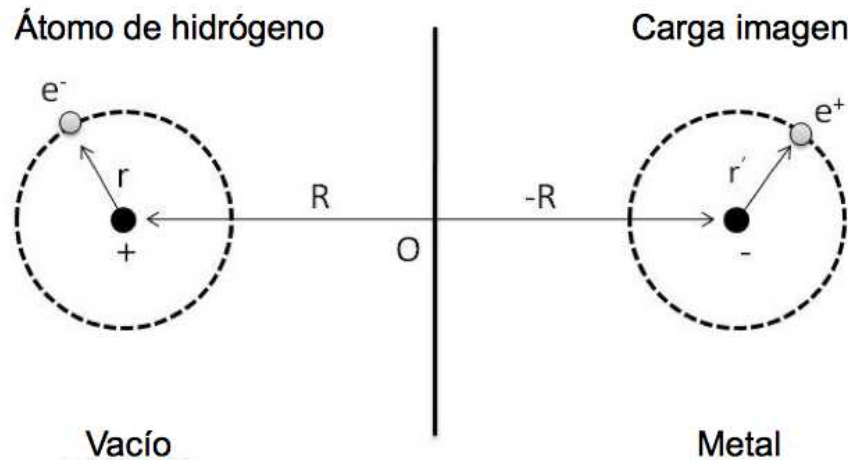
Para ilustrar la adsorción física<sup>6</sup> consideremos un átomo de hidrógeno adsorbido enfrente de un conductor perfecto [16]. Un núcleo con carga positiva está en  $\mathbf{R} = (0, 0, Z)$ , y su electrón está en  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  relativo a él. El proceso de adsorción puede verse como la interacción entre el átomo de hidrógeno y las cargas imágenes de sus componentes en

<sup>6</sup>También conocida como *physisorption*.

el conductor. De este modo, la energía electrostática total es la suma de los términos de atracción y repulsión:

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{-1}{|2\mathbf{R}|} + \frac{-1}{|2\mathbf{R} + \mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{|2\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{|2\mathbf{R} + \mathbf{r}|} \right).$$

Los dos primeros términos representan la atracción entre el núcleo y el electrón con sus respectivas imágenes. La interacción repulsiva aparece en los dos últimos términos debido a la interacción del electrón con la imagen del núcleo y del núcleo con la imagen del electrón, respectivamente.



**Figura 1.3:** Esquema del átomo de hidrógeno adsorbido cerca de un conductor perfecto interactuando con sus cargas imágenes [17].

Expandiendo en serie de Taylor en potencias de  $|\mathbf{r}|/|\mathbf{R}|$  podemos expresar esta energía de interacción como:

$$V = \frac{-e^2}{16\pi\epsilon_0 Z^3} \left( \frac{x^2 + y^2}{2} + z^2 \right) + \frac{3e^2}{32\pi\epsilon_0 Z^4} \left( \frac{x^2 + y^2}{2} z + z^3 \right) + O\left(\frac{1}{Z^5}\right).$$

Del primer término no nulo de la expresión anterior vemos que la dependencia en la distancia  $Z$  del potencial de adsorción física es  $Z^{-3}$ , en contraste con la dependencia  $r^{-6}$  del potencial molecular de van der Waals, donde  $r$  es la distancia entre dos dipolos [18].

### Modelo del oscilador cuántico

Otra forma de analizar la energía de enlace de van der Waals consiste en modelar el movimiento de un electrón alrededor de un núcleo por medio de un oscilador armónico simple tridimensional con energía potencial [19]:

$$V_a = \frac{m_e}{2} \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2),$$



donde  $m_e$  y  $\omega$  son la masa del electrón y su frecuencia vibracional, respectivamente.

A medida que el átomo se aproxima a la superficie del metal y se produce la adsorción, su energía potencial  $V_a$  se verá modificada debido a las cargas imagen con términos cuadráticos en los desplazamientos:

$$V_a = \frac{m_e \omega^2}{2} (x^2 + y^2 + z^2) - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 Z^3} \left( \frac{x^2 + y^2}{2} + z^2 \right) + \dots$$

Suponiendo

$$m_e \omega^2 \gg \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 Z^3},$$

podemos aproximar el potencial como:

$$V_a \sim \frac{m_e}{2} \omega_1^2 (x^2 + y^2) + \frac{m_e}{2} \omega_2^2 z^2,$$

donde

$$\omega_1 = \omega - \frac{e^2}{32\pi\epsilon_0 m_e \omega Z^3}, \quad y \quad \omega_2 = \omega - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 m_e \omega Z^3}.$$

Si asumimos que el electrón está en el estado base del átomo, entonces la energía de enlace de van der Waals es esencialmente el cambio en la energía del punto cero:

$$V_v = \frac{\hbar}{2} (2\omega_1 + \omega_2 - 3\omega) = -\frac{\hbar e^2}{16\pi\epsilon_0 m_e \omega Z^3},$$

en donde puede verse la dependencia  $Z^{-3}$  de la interacción. Además, introduciendo la polarizabilidad atómica,

$$\alpha = \frac{e^2}{m_e \omega^2},$$

simplificamos aún más el potencial de van der Waals:

$$V_v = -\frac{\hbar \alpha \omega}{16\pi\epsilon_0 Z^3} = -\frac{C_v}{Z^3},$$

donde

$$C_v = \frac{\hbar \alpha \omega}{16\pi\epsilon_0},$$

es la constante de van der Waals relacionada con la polarizabilidad atómica. Además, expresando la corrección de cuarto orden en la expansión de Taylor anterior como  $aC_v Z_0/Z^4$ , donde  $a$  es cierta constante, podemos definir  $Z_0$  como la posición del *plano imagen dinámico* y obtener:

$$V_v = -\frac{C_v}{(Z - Z_0)^3} + O\left(\frac{1}{Z^5}\right).$$

El origen de  $Z_0$  viene del desbordamiento de la función de onda del electrón fuera de la superficie. Como resultado de esto, la posición del plano imagen, que representa el punto de referencia de la coordenada espacial, difiere de la posición de la superficie del sustrato modificada por  $Z_0$ .

En la siguiente tabla se muestran algunos valores de la constante de van der Waals  $C_v$  [ $eV/\text{\AA}$ ] y de  $Z_0$  [ $\text{\AA}$ ] de gases raros en varias superficies metálicas, calculados en el marco del *jellium model*<sup>7</sup>:

	He		Ne		Ar		Kr		Xe	
	$C_v$	$Z_0$	$C_v$	$Z_0$	$C_v$	$Z_0$	$C_v$	$Z_0$	$C_v$	$Z_0$
<b>Cu</b>	0.225	0.22	0.452	0.21	1.501	0.26	2.11	0.27	3.085	0.29
<b>Ag</b>	0.249	0.2	0.502	0.19	1.623	0.24	2.263	0.25	3.277	0.27
<b>Au</b>	0.274	0.16	0.554	0.15	1.768	0.19	2.455	0.2	3.533	0.22

### Potencial de adsorción

A pesar de que la interacción de van der Waals es de atracción, a medida que el átomo adsorbido se acerca a la superficie la función de onda del electrón comienza a traslaparse con la de los átomos de esta última, lo cual hará que se incremente la energía del sistema debido a la ortogonalidad entre las funciones de onda.

El *principio de exclusión de Pauli* es responsable por la repulsión descrita arriba, la cual es particularmente fuerte para los átomos con capa de valencia cerrada que dominan las interacciones en la superficie. Por lo anterior, la energía de adsorción mínima debe encontrarse en el punto donde hay equilibrio entre las fuerzas atractivas de van der Waals y las “fuerzas repulsivas” de Pauli [19, 21].

### 1.2.3. Adsorción química

Es el tipo de adsorción caracterizada por interacciones fuertes entre el adsorbato y la superficie adsorbente, las cuales incluyen enlaces químicos, iónicos o covalentes, dependiendo de los elementos involucrados. Es difícil distinguirla de la adsorción física, pero se considera que involucra alrededor de  $0.5 eV$  de energía de adsorción por átomo o molécula.

En la adsorción química los adsorbatos no están simplemente junto a la superficie, sino que pueden cambiar su estructura relajándola o reconstruyéndola, dependiendo de si cambian las distancias interplanares en las primeras capas, o si además sufre modificaciones en su forma; la energía de enlace suele ser el orden de  $1-10 eV$  [20].

---

<sup>7</sup>Se trata de un modelo de la interacción entre los electrones de un metal, en el cual la carga positiva asociada con los iones inmersos en el mar de electrones de conducción es reemplazada por una carga positiva uniforme “de fondo” que termina a lo largo de un plano que representa la superficie del metal [20].

En ocasiones se presenta un fenómeno llamado *adsorción disociativa* en el cual la adsorción química es más fuerte que los enlaces que unen a los átomos del adsorbente puro, por lo que suele ocurrir que este último se disocie luego de efectuarse la adsorción [13].

#### 1.2.4. Adsorción de gas en superficies

La adsorción de gas en superficies es un ejemplo de adsorción química. Cuando un gas o vapor entra en contacto con un sólido, parte de él se incorpora al sólido. Las moléculas que desaparecen del gas o bien entran al sólido o permanecen pegadas a la superficie. El primer caso se denomina *absorción*, y el segundo *adsorción*; cuando ocurren ambos simultáneamente se llama *sorción*.

El sólido que recibe al gas se llama adsorbente, y al gas o vapor se le denomina adsorbato. No siempre es fácil distinguir si hay adsorción o absorción debido a que muchos adsorbentes son cuerpos muy porosos con mucha superficie interna. La adsorción de gases, en cambio, puede usarse para determinar el área superficial accesible de la mayoría de los adsorbentes [13].

#### Mecánica de adsorción

El primer paso consiste en que la partícula del adsorbato entre en contacto con la superficie y se mantenga en ella, para lo cual se requiere que carezca de energía suficiente para abandonar el pozo de potencial de la superficie. Esto puede conseguirse por medio de una colisión inelástica en la que la partícula pierda suficiente momento, así, al pegarse a la superficie se forma un estado precursor unido a la superficie con fuerzas débiles similares a la adsorción física. A continuación la partícula recorre la superficie hasta que encuentra un mínimo en el potencial de adsorción química; entonces reacciona con la superficie o se desadsorbe después de suficiente tiempo y energía [22].

La reacción con la superficie depende de las especies químicas involucradas. Aplicando la ecuación de la energía libre de Gibbs para reacciones se obtiene:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

ahora bien, la termodinámica establece que en las reacciones químicas el cambio en energía libre debe ser negativo, y dado que en el proceso considerado se está construyendo una partícula a permanecer en una superficie, la entropía disminuye. Lo anterior significa que el término de la entalpía debe ser negativo, lo que implica que la reacción es exotérmica<sup>8</sup> [24].

---

<sup>8</sup>Una reacción exotérmica es una reacción química en la que se libera más energía que la necesaria para producirla; usualmente el excedente se libera en forma de calor [23].

## Modelado

Experimentalmente, la cantidad de adsorción química de un sistema se mide por medio de un valor probabilístico fijable. Sin embargo es muy difícil construir modelos teóricos para describir este tipo de adsorción. Un problema adicional para los cálculos teóricos es que los materiales reales tienen muchas irregularidades:

- Las superficies sólidas no están necesariamente en equilibrio.
- Puede haber defectos y perturbaciones en las superficies.
- La forma del  $PES^9$  puede ser bastante irregular.
- Se deben considerar los enlaces entre los propios adsorbatos.

Para describir el efecto de la superficie se usa una hipersuperficie de energía potencial ( $PES$ ) obtenida por medio de teoría de medios efectivos; dependiendo de lo que se esté estudiando es la parte del  $PES$  que se toma. Un ejemplo simple de un  $PES$  consiste en tomar la energía total como función de la posición:

$$E(\{R_i\}) = E_{el}(\{R_i\}) + V_{\text{ion-ion}}(\{R_i\}),$$

donde  $E_{el}$  es el valor propio de la energía de la ecuación de Schrödinger para los grados electrónicos de libertad, y  $V_{\text{ion-ion}}$  representa la interacción de los iones. A lo anterior faltaría añadirle la energía traslacional, rotacional, vibraciones, entre otras cosas [22, 25].

Existen varios modelos para describir las reacciones de superficie: el mecanismo de Langmuir-Hinschekwood donde ambas especies en reacción son adsorbidas, y el mecanismo de Eley-Rideal donde una es adsorbida y la otra reacciona con ella [26].

## 1.3. Cisteína

La cisteína es una molécula orgánica quiral que forma parte del conjunto de los aminoácidos estándar que constituyen las proteínas más comunes. Se trata de un aminoácido  $\alpha$  hidrofóbico cuya cadena sustituyente es el grupo *tiol*.

A pesar de no estar entre los aminoácidos esenciales, la cisteína es una molécula muy importante por el papel que juega en el ciclo del azufre en la naturaleza, ya que su biosíntesis en las plantas hace que el azufre inorgánico se incorpore en un compuesto asimilable por los animales. Además la cisteína es el precursor de péptidos (glutación y fitoquelantes) que saturan metales pesados y facilitan la destoxicación de herbicidas y otros contaminantes [27, 28].

---

<sup>9</sup>Potential Energy Surface.

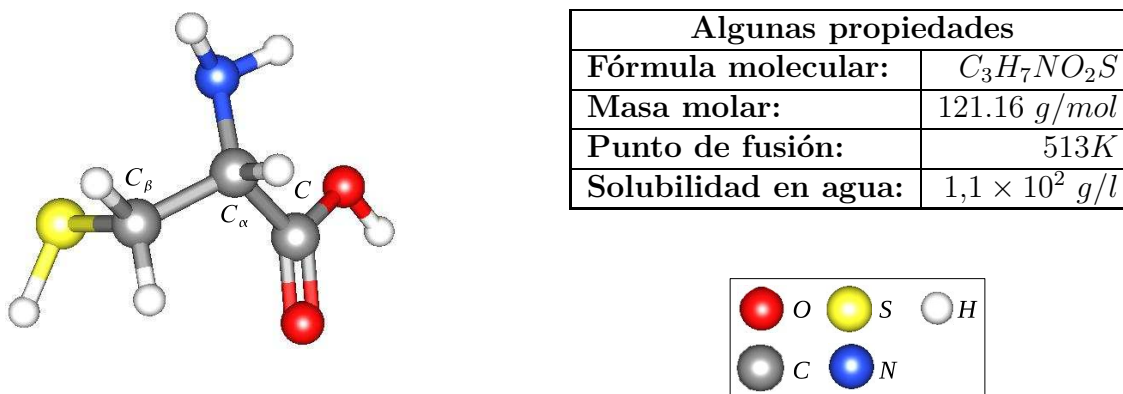


Figura 1.4: Molécula de cisteína.

### 1.3.1. Estructura y composición

La cisteína tiene la fórmula química ( $H-SC_\beta H_2-C_\alpha H-NH_2-COOH$ ) y está formada por los grupos funcionales *tiol*, *amino*, y *carboxilo*; cada uno de los cuales contribuye de forma distinta a sus propiedades.

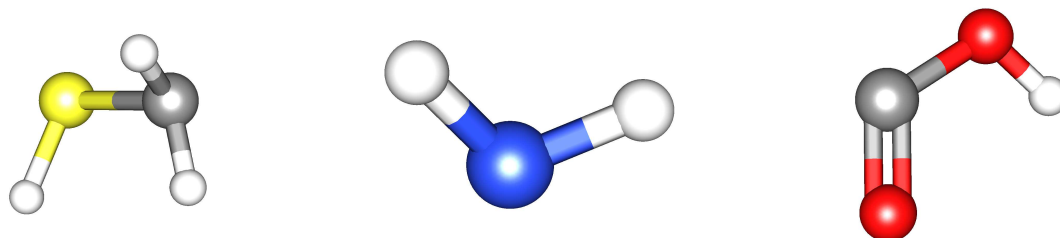


Figura 1.5: Grupos funcionales de la cisteína (de izquierda a derecha): tiol, amino, y carboxilo.

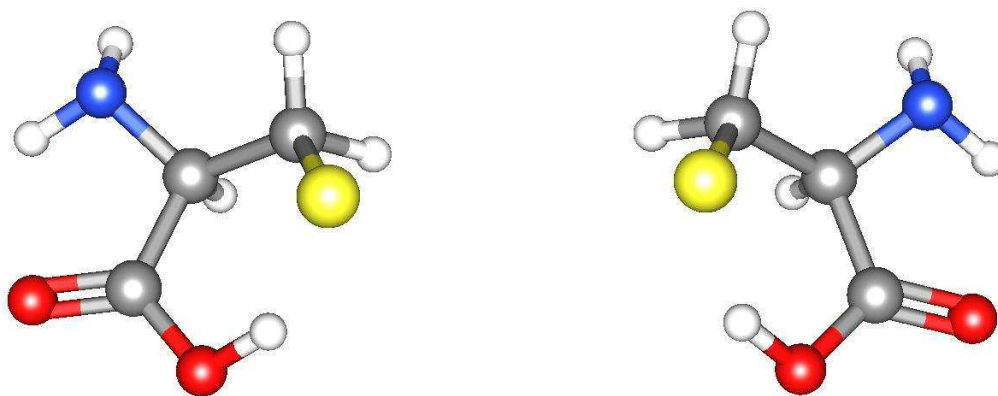
El grupo *tiol* ( $R-SH$ ) es el análogo del grupo alcohol con el oxígeno reemplazado por el azufre. Debido a que el enlace  $S-H$  es más débil que el  $O-H$ , los tioles son más reactivos que los alcoholes, así mismo el enlace  $S-H$  es menos polar. Un tiol tiene momento dipolar menor que su alcohol correspondiente. Entre las aportaciones del grupo tiol a la cisteína se encuentra la capacidad de esta para formar compuestos con metales pesados (propiedad muy útil para el tratamiento de contaminantes), y la posibilidad de formar *enlaces disulfuros*, como es el caso del dímero *cistina*<sup>10</sup> [10, 29].

<sup>10</sup>Formada por dos moléculas de cisteína.

Los grupos *amino* ( $NH_2$ ) y *carboxilo* ( $COOH$ ), una característica común de los aminoácidos  $\alpha$ , otorgan a la cisteína la posibilidad de unirse a otros aminoácidos formando enlaces peptídicos. Los aminos son grupos funcionales descendientes del amoniacos que contienen un átomo de nitrógeno listo para formar compuestos ya que dispone de un par solitario de electrones no compartidos y representan la parte *básica* del aminoácido, mientras que el grupo carboxilo representa la parte *ácida* [30, 31].

### 1.3.2. Quiralidad

La molécula de cisteína cuenta con un centro de quiralidad al que están unidos sus grupos funcionales. Es posible entonces clasificar sus enantiómeros como *R* y *S* de acuerdo con la convención *Cahn-Ingold-Prelog* [25]:



**Figura 1.6:** Enantiómeros *R* y *S* de la cisteína (de izquierda a derecha).

La nomenclatura que se usará en este trabajo para distinguir a los enantiómeros será *L/R* tal y como se menciona en la página 74, por lo que en adelante identificaremos a los enantiómeros *R* y *S* de la figura (1.6) como *L* y *R* respectivamente<sup>11</sup>.

## 1.4. Oro

Es un elemento químico con símbolo  $Au$ <sup>12</sup>, de número atómico 79, situado en el grupo 11 de la tabla periódica. Es un metal de transición blando, brillante, amarillo, pesado, maleable, dúctil, y resistente a la corrosión.

<sup>11</sup>La cisteína es el único caso considerado por la IUPAC en el que cambia la convención S/R→L/R [32].

<sup>12</sup>Del latín *aurum*, “brillante amanecer”.

Algunas propiedades	
Densidad:	19283 $kg/m^3$
Masa atómica:	196.97 $u$
Radio atómico:	144 $pm$
Punto de fusión:	1337.2 $K$
Punto de ebullición:	3129 $K$
Estructura cristalina:	FCC
Configuración electrónica:	$[xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$

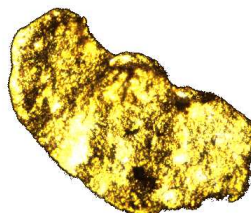


Figura 1.7: Pepita de oro [33].

El oro no reacciona con la mayoría de los productos químicos, pero es sensible al agua regia<sup>13</sup> y al cloro; el metal se encuentra normalmente en estado puro, en forma de pepitas o granos, en vetas y en depósitos aluviales [34].

Además de su valor como metal precioso, el oro es apreciado por el hecho de tratarse del metal más maleable y dúctil que se conoce: puede reducirse incluso a láminas traslúcidas que transmiten luz verdosa ya que el oro refleja fuertemente los colores amarillo y rojo. También es un excelente conductor y reflejante de radiación infrarroja.

Su color amarillo está determinado por la densidad de electrones de valencia que oscilan juntos con una frecuencia dentro de la categoría del espectro visible, a diferencia de otros metales que oscilan en el rango ultravioleta [35, 36].

### 1.4.1. Cúmulos de oro

Se trata de cúmulos metálicos homogéneos formados por átomos de oro. Al igual que el resto de los cúmulos atómicos, se denotan por medio de un subíndice en el símbolo del elemento, con lo que  $Au_{20}$  representa a un cúmulo formado por 20 átomos de oro.

Los nanocúmulos de oro son parte fundamental de los materiales nanoestructurados sintetizados recientemente, existiendo tanto estructuras ordenadas como amorfas, estas últimas, inducidas por las interacciones de corto alcance entre los átomos de superficie<sup>14</sup>, son las más abundantes.

En estudios realizados con cúmulos de  $Au_n$  ( $n = 38, 55, 75$ ) cuyos tamaños están entre 1 y 1.5  $nm$  se ha encontrado que su estabilidad estructural es prácticamente la misma para isómeros ordenados y amorfos, además todos los cúmulos mostraron comportamiento metálico independientemente de su tamaño y forma [37].

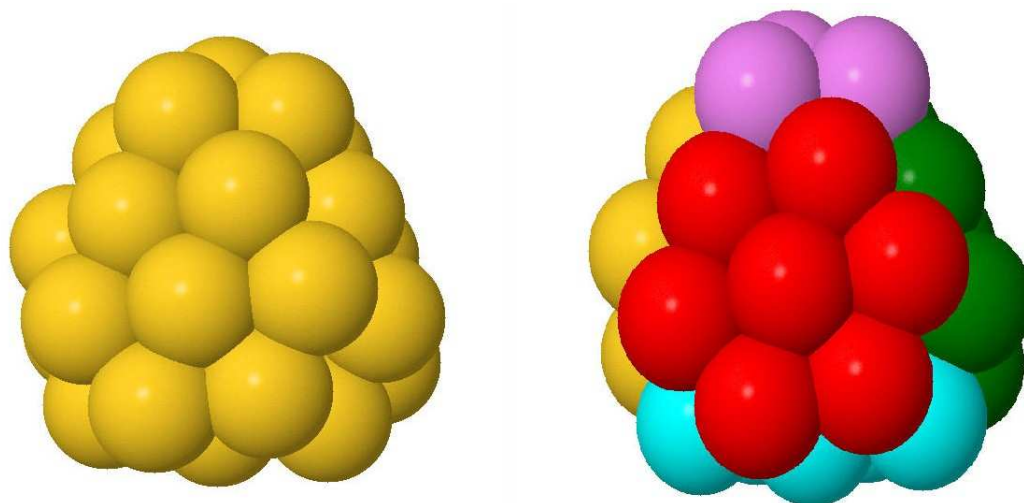
<sup>13</sup>Es una solución altamente corrosiva de color amarillo, formada por la mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido clorhídrico concentrado generalmente en una proporción de una a tres [34].

<sup>14</sup>Los átomos que forman la superficie están más separados que los que están “adentro” del cúmulo, y tienen números de coordinación bajos.

Por otro lado, si se funcionaliza un cúmulo de oro (al protegerlo<sup>15</sup>), puede observarse comportamiento no metálico en las facetas no funcionalizadas, ya que estas se comportan como aislantes con dispersiones de banda despreciables incluso para una compresión de 20 % de su constante de red [38].

### 1.4.2. Cúmulo de $Au_{34}$

Los cúmulos de  $Au_{34}$  son particularmente estables porque 34 es uno de los números mágicos electrónicos. Con este número de átomos de oro es posible crear muchos isómeros, de los cuales se ha encontrado que los más estables tienen simetrías  $C_1$  y  $C_3$  [4].



**Figura 1.8:** Cúmulo de  $Au_{34}$  con simetría  $C_3$ . Las facetas laterales (oro, verde, y roja de la figura de la derecha) son equivalentes.

El isómero con simetría  $C_3$  del cúmulo  $Au_{34}$  es quiral, y su existencia, demostrada experimentalmente [39], es parte de la evidencia de que existen cúmulos de oro energéticamente estables con estructura quiral. El origen físico de la estabilidad energética está relacionado con el corto alcance de las interacciones de  $n$  cuerpos y con fuertes efectos relativistas [4].

El enantiómero del  $Au_{34}$  mostrado en la figura 1.8 es el  $P$  (derecho) de acuerdo con la forma de clasificar enantiómeros por medio de su helicidad expuesta en la página 71. Cabe señalar que la designación usada para los enantiómeros del cúmulo es preliminar ya que el estudio de cúmulos quirales apenas se está desarrollando y aún no existen convenciones para su caracterización.

<sup>15</sup>Para evitar que los cúmulos se unan para formar cúmulos más grandes o que se disocien, se acostumbra envolverlos con grupos funcionales orgánicos.





## Marco teórico

Para el estudio del sistema considerado, que entra en el dominio de la física cuántica, se requiere disponer de un marco teórico adecuado. Aunque en principio debería ser posible resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema, en la práctica es necesario recurrir a aproximaciones que permitan tratar con sistemas tan “grandes” sin comprometer demasiado la exactitud de los cálculos; la teoría del funcional de la densidad (DFT) es el enfoque teórico que cumple los requisitos señalados y es el usado en este trabajo.

En esta sección se presenta brevemente el marco teórico necesario para comprender este trabajo de tesis.

### 2.1. Ecuación de Schrödinger

De acuerdo con el principio de *correspondencia* introducido por Niels Bohr, las leyes de la mecánica clásica no son más que los casos límite de las leyes de la mecánica cuántica en las condiciones apropiadas [40].

Una relación análoga a la que guardan la mecánica cuántica y la mecánica clásica, tiene lugar en la electrodinámica entre la óptica ondulatoria y la óptica geométrica. En la óptica ondulatoria las ondas electromagnéticas están definidas por los vectores de los campos eléctrico y magnético, los cuales satisfacen un sistema de ecuaciones diferenciales: las ecuaciones de Maxwell; por otro lado en la óptica geométrica se considera la propagación de la luz siguiendo determinadas trayectorias: rayos [41].

La analogía anterior fue la que permitió a De Broglie descubrir la dualidad onda partícula, y esa misma analogía fue aprovechada y extendida por el físico austriaco Erwin Schrödinger en 1926 para encontrar la ecuación de onda que gobierna todos los fenómenos cuánticos. Para esto Schrödinger, tras concluir que la interferencia de las ondas materiales era su característica más distintiva, decidió partir de la ecuación de onda clásica y desa-

rollar a partir de ella una ecuación que represente una mecánica ondulatoria más general. De este modo, la ecuación de onda clásica unidimensional es:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}, \quad (2.1.1)$$

donde  $\Psi = \Psi(x, t)$ , la amplitud en la teoría clásica, como se explicará más adelante, se denomina *función de onda* en la teoría cuántica, y sirve para caracterizar al sistema cuántico. La ecuación (2.1.1) admite la solución:

$$\Psi(x, t) = C e^{i\alpha}, \quad (2.1.2)$$

en donde  $C$  es una constante,  $c = \lambda\nu$ , y  $\alpha$  una *fase* dada por:

$$\alpha = 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right). \quad (2.1.3)$$

Usando la relación de De Broglie entre el momento  $p$  y la longitud de onda  $\lambda$

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

y la relación de Planck-Bohr entre la energía  $E$  y la frecuencia  $\nu$

$$E = h\nu,$$

reescribimos la fase (2.1.3) como:

$$\alpha = \frac{xp_x - Et}{\hbar}, \quad (2.1.4)$$

donde  $\hbar$  se conoce como *constante reducida de Planck*<sup>1</sup>.

Derivando (2.1.2) una vez con respecto a  $t$  obtenemos:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\Psi \frac{\partial \alpha}{\partial t} = i\Psi \left( -\frac{E}{\hbar} \right),$$

que puede reescribirse como:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi. \quad (2.1.5)$$

---

<sup>1</sup>La constante de Planck  $h$  es una constante física que representa el *cuanto elemental de acción*. Es la relación entre la cantidad de energía y la frecuencia asociada a un cuanto o a una partícula. Tiene primordial importancia en mecánica cuántica y lleva el nombre de su descubridor, uno de los padres de esa teoría, Max Planck. Si se divide por  $2\pi$  se denomina *constante reducida de Planck*:  $\hbar = h/2\pi$  [40, 42].

Ahora reemplacemos  $E$  con una expresión que contenga las derivadas de  $\Psi$  con respecto a  $x$ . Derivando una vez  $\Psi$  con respecto a  $x$  queda:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = i\Psi \frac{\partial \alpha}{\partial x} = i\Psi \left( \frac{p_x}{\hbar} \right),$$

que puede interpretarse como la ecuación para el operador correspondiente a la componente  $x$  del momento lineal:

$$\hat{p}_x \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x}. \quad (2.1.6)$$

Un sistema de masa  $m$  con un potencial conservativo  $V(x)$  tiene energía total:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + V(x), \quad (2.1.7)$$

la cual, usando la representación de operador del momento (2.1.6) queda en su representación de operador:

$$\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x), \quad (2.1.8)$$

donde la forma de  $\hat{V}(x)$  depende del sistema estudiado. Con todo esto (2.1.5) queda:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x) \right] \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (2.1.9)$$

la cual se conoce como *ecuación de onda de Schrödinger* en forma unidimensional. Esta es la ecuación fundamental de la mecánica cuántica, que describe los fenómenos de la naturaleza<sup>2</sup>. La ecuación de Schrödinger puede generalizarse sin problemas a 3 dimensiones haciendo uso del operador laplaciano en lugar de  $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

y reemplazando:

$$\begin{aligned} V(x) &\rightarrow V(x, y, z), \\ \Psi(x, t) &\rightarrow \Psi(x, y, z, t). \end{aligned}$$

### La función de onda $\Psi$

Para describir el estado de un sistema en mecánica cuántica, se postula la existencia de una función de las coordenadas de las partículas y del tiempo, llamada *función de onda* o *función de estado*  $\Psi$ . Esta función dispone de toda la información que se puede conocer del sistema a nivel cuántico [43].

---

<sup>2</sup>La deducción anterior está basada principalmente en [40].

$\Psi$  es una función espacial que mapea todos los posibles estados del sistema a los números complejos, su evolución temporal está descrita por medio de la ecuación de Schrödinger, y comúnmente se asocia con las partículas como una prueba de su dualidad onda-partícula. Los valores de la función de onda son amplitudes de probabilidad cuyas magnitudes al cuadrado proporcionan la distribución de probabilidad de que el sistema esté en cualquiera de los estados posibles [42].

## 2.2. Teoría del funcional de la densidad

Si tratamos de resolver un sistema complejo con muchos electrones interactuando con muchos núcleos, desde el punto de vista de la mecánica ondulatoria, necesitamos resolver la ecuación del Schrödinger del sistema:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi, \quad (2.2.1)$$

en donde, luego de hacer uso de la aproximación de Born–Oppenheimer [44], los términos del lado izquierdo son en orden: la energía cinética de cada electrón, la energía de interacción entre cada electrón y la colección de núcleos atómicos, y la energía de interacción entre los  $N$  electrones. La función de onda  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  es en el caso estacionario una función de  $3N$  variables.

Basicamente existen dos problemas con el enfoque “exacto” de la mecánica ondulatoria: la dimensionalidad de la función de onda, y el hecho de que en general la ecuación diferencial no es separable debido al término de interacción electrónica; el primero implica que habrá muchos cálculos involucrados para obtener la función  $\Psi$ , y el segundo pone en entredicho que puedan obtenerse del todo dichas soluciones [45, 46].

La *teoría del funcional de la densidad* (DFT) es uno de los métodos existentes para resolver de forma aproximada sistemas moleculares complejos, y se basa en el hecho de que la energía en el estado base de un sistema depende biunívocamente de su densidad electrónica, con lo que se busca evitar el cálculo de la función de onda del sistema en el estado base [46, 47].

De este modo la cantidad de interés es la *densidad de electrones*  $n(\mathbf{r})$ , la cual es una función de 3 coordenadas solamente y contiene la información físicamente observable del sistema:

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.2.2)$$

donde  $\psi_i(\mathbf{r})$ , la función de onda del electrón  $i$ , está relacionada con  $\Psi$  por medio del *producto de Hartree*:

$$\Psi = \psi_1 \psi_2, \dots, \psi_N,$$

o tomando en cuenta la naturaleza fermiónica de los electrones, por medio del *determinante de Slater* [45, 48]:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

### 2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El fundamento del *DFT* se encuentra en dos teoremas demostrados por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964 que relacionan la energía del estado base de un sistema con su densidad electrónica:

1. *La energía del estado base de un sistema, calculada por medio de la ecuación de Schrödinger, es un funcional unívocamente determinado de la densidad electrónica.*
2. *La densidad electrónica que minimiza la energía del sistema, es la densidad electrónica real que corresponde a la solución completa de la ecuación de Schrödinger.*

Hohenberg y Kohn consideraron el estado base de un gas de electrones en un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  con densidad de carga electrónica  $n(\mathbf{r})$ , entonces la energía total del sistema electrónico está dada por:

$$E = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})], \quad (2.2.3)$$

donde  $F$  es un funcional universal, y  $n(\mathbf{r})$  está dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)\Psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.2.4)$$

De la estructura de la ecuación de Schrödinger es fácil convencerse que la función de onda total y la densidad de carga son funcionales únicos del potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Para ver que este último también es un funcional único de la densidad de carga, supongamos que existe un potencial diferente  $v'(\mathbf{r})$  que da la misma  $n(\mathbf{r})$ . A los potenciales  $v(\mathbf{r})$  y  $v'(\mathbf{r})$  corresponden los hamiltonianos  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{H}'$  con sus eigenvalores y eigenfunciones correspondientes  $E$ ,  $\Psi$ , y  $E'$ ,  $\Psi'$ , respectivamente. Naturalmente se cumple en ambos casos la ecuación de Schrödinger:  $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ , y  $\mathcal{H}'\Psi' = E'\Psi'$ . Del principio variacional para el estado base esperamos:

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

similarmente:

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle \\
 &= \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= E' - \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r},
 \end{aligned} \tag{2.2.6}$$

y combinando (2.2.5) y (2.2.6) obtenemos el resultado contradictorio:

$$E + E' < E + E',$$

por lo que  $v(\mathbf{r})$  debe ser un funcional único de  $n(\mathbf{r})$ . Como el potencial  $v(\mathbf{r})$  determina la forma del hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , entonces también la función de onda  $\Psi$  en el estado base es un funcional único de  $n(\mathbf{r})$ . Del principio variacional se sabe que la energía (2.2.3) es mínima cuando  $\Psi$  es la función de onda del estado base, por lo que si partimos de la densidad de carga en el estado base  $n(\mathbf{r})$  obtendremos la función de onda correspondiente que minimizará la energía [48].

Una forma intuitiva de ver como la densidad electrónica define completamente al sistema se debe a E.B. Wilson quien argumenta que:

- La integral de la densidad define el número de electrones.
- Los picos de la densidad definen las posiciones de los núcleos.
- La altura de los picos definen las cargas nucleares correspondientes.

La relevancia de los teoremas de Hohenberg-Kohn es evidente al comparar la simplicidad que representa trabajar con una función de onda  $\Psi$  dependiente de las coordenadas de los  $N$  electrones, a trabajar con la densidad electrónica – una función integrada sobre  $N - 1$  conjuntos de coordenadas electrónicas – que solo depende de 3 coordenadas *independientemente* del número de electrones [46].

### 2.2.2. DFT sin orbitales

Se trata de una variante del DFT que calcula la energía total del sistema como un funcional exclusivo de la densidad electrónica, esto es, aprovechando totalmente la simplificación obtenida al trabajar con una función dependiente de solo 3 variables. El problema con DFT es que los teoremas de Hohenberg-Kohn no dicen como se obtiene, ni la forma que debe tener, el funcional único que es la energía, de modo que el objetivo del DFT es diseñar funcionales que conecten la densidad electrónica con la energía [46].

El método de *Thomas-Fermi* es el principal ejemplo de DFT sin orbitales [46,47]. En él se considera un sistema inhomogéneo de  $N$  electrones caracterizado por su densidad

local  $n(\mathbf{r})$ , en un potencial electrostático externo  $V_a(\mathbf{r})$ ; y se asume que en una vecindad pequeña del espacio fase alrededor de  $\mathbf{r}$  tanto  $V_a$  como  $n$  se consideran constantes. En este método la *energía cinética total* se escribe<sup>3</sup>

$$T_0 = \int t_s[n]d\mathbf{r} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.2.7)$$

La energía potencial de los electrones puede descomponerse en 2 partes: la energía en el potencial externo (iónico)  $V_a(\mathbf{r})$ , y la energía de repulsión de Coulomb en el potencial  $V_e(\mathbf{r})$  de una distribución de carga clásica  $n(\mathbf{r})$  donde:

$$V_e(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}', \quad (2.2.8)$$

con lo que la energía total en términos de la densidad electrónica queda:

$$E[n] = \int n(\mathbf{r})V_a(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.2.9)$$

la cual no contiene contribuciones de intercambio y correlación. La densidad  $n(\mathbf{r})$  del estado base se obtiene variando  $E$  con respecto a  $n$ , usando (2.2.9) y la condición de que el número de electrones se conserva:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (2.2.10)$$

Del principio variacional tenemos la ecuación de Euler [47]:

$$\delta \left\{ E[n(\mathbf{r})] - \lambda \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} = 0, \quad (2.2.11)$$

donde  $\lambda$  es el multiplicador de Lagrange. Las ecuaciones (2.2.10) y (2.2.11) implican que  $\lambda = \delta E[n]/\delta n$ , por lo que de la definición del *potencial químico*  $\mu$ , concluimos que  $\lambda = \mu$ . Sustituyendo (2.2.9) en (2.2.11) queda:

$$\int \left\{ V_a(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3}[n(\mathbf{r})]^{2/3} - \mu \right\} \delta n d\mathbf{r} = 0. \quad (2.2.12)$$

Como (2.2.12) debe ser independiente de la variación, se cumple:

$$V_a(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3}[n(\mathbf{r})]^{2/3} - \mu = 0, \quad (2.2.13)$$

con el potencial total electrostático,

$$\varphi(\mathbf{r}) = V_a(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}', \quad (2.2.14)$$

---

<sup>3</sup>En unidades atómicas.



de donde obtenemos la *ecuación básica* del método de Thomas-Fermi:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} [2(\mu - \varphi(\mathbf{r}))]^{3/2}, \quad (2.2.15)$$

que cumple el objetivo de expresar la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  en términos del potencial externo [47].

Entre los problemas del método de Thomas-Fermi se encuentra que su validez disminuye a medida que el sistema se aleja del gas ideal, además la energía cinética típicamente es subestimada en un  $\sim 10\%$ , pero lo peor – desde el punto de vista químico – es que las moléculas no existen ya que el método es incapaz de predecir los enlaces [46].

### 2.2.3. DFT con orbitales

Una forma útil de escribir el funcional de la energía predicho por los teoremas de Hohenberg-Kohn es separándolo de la siguiente forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = E_{\text{known}}[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \quad (2.2.16)$$

donde el primer término –  $E_{\text{known}}$  – contiene a todos los términos conocidos, mientras que el segundo –  $E_{XC}$  – es el *funcional de intercambio y correlación* el cual incluye todos los efectos cuánticos excluidos de los términos “conocidos”, así como la complejidad inherente a un problema de muchos cuerpos [45,47]. Los términos conocidos son:

$$E_{\text{known}}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_a(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.2.17)$$

que de izquierda a derecha son: la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes, las interacciones de Coulomb entre los electrones y los núcleos, y las interacciones de Coulomb entre pares de electrones.

El éxito del DFT moderno está basado en la sugerencia que en 1965 hicieron Walter Kohn y Lu Jeu Sham de que la energía cinética electrónica – el punto débil de Thomas-Fermi – debería calcularse con un conjunto auxiliar de orbitales usados para representar la densidad electrónica. La introducción de orbitales complica un poco las cosas, pero la precisión ganada lo compensa con creces ya que solo una “pequeña” parte de la energía depende del funcional en principio desconocido [46,47].

### Ecuaciones de Kohn y Sham

Kohn y Sham mostraron que se puede encontrar la densidad electrónica correcta resolviendo un conjunto de ecuaciones de Schrödinger que involucre cada una la función de onda de un electrón:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.2.18)$$

donde el potencial efectivo  $V_{eff}$  es:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_a(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}). \quad (2.2.19)$$

El primer término en (2.2.19) es el potencial externo, el segundo se denomina *potencial de Hartree* y describe la repulsión de Coulomb entre el electrón considerado en (2.2.18) y la densidad electrónica total<sup>4</sup>  $n(\mathbf{r})$ , y el tercero es el potencial de intercambio y correlación el cual está definido como la derivada funcional de la energía  $E_{XC}$ :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.2.20)$$

A las ecuaciones (2.2.18) y (2.2.19) se les denomina *ecuaciones de Kohn y Sham* y deben resolverse de forma *autoconsistente*: se propone un potencial de prueba  $V_{eff}(\mathbf{r})$ , luego se resuelve (2.2.18) y se encuentran las funciones de onda  $\psi_i$  con lo que se obtiene una nueva aproximación a la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ , misma que puede utilizarse para generar otro potencial  $V_{eff}(\mathbf{r})$  y repetir el proceso hasta que las funciones de onda calculadas en dos pasos sucesivos concuerden con la precisión requerida [45, 46, 47].

### Aproximación de la densidad local

Para poder resolver las ecuaciones de Kohn y Sham (e iniciar el proceso autoconsistente de DFT) es preciso partir de una expresión para el funcional de la energía de intercambio y correlación  $E_{XC}$  – en principio desconocido. Afortunadamente existe un caso en el que dicho funcional se puede conocer de forma exacta: el de un *gas uniforme de electrones*, en cuyo caso la densidad de electrones  $n(\mathbf{r})$  es constante en todos los puntos del espacio [45].

Se denomina *aproximación de la densidad local (LDA)* a este enfoque cuya idea básica es aproximar en cada punto el potencial de intercambio y correlación  $V_{XC}$  con el valor conocido de dicho potencial para un gas uniforme de electrones:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) \approx V_{XC}^{\text{electron gas}}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.2.21)$$

Debe tenerse en cuenta que la validez de esta aproximación depende en gran medida de la lentitud con que varíe la densidad electrónica del sistema: para sistemas extendidos como los metales da muy buenos resultados, sin embargo en el caso de sistemas moleculares la *LDA* suele subestimar la energía de intercambio en ~10 %, sobreestimar la correlación de los electrones y en consecuencia la fuerza de los enlaces [45, 46].

---

<sup>4</sup>El potencial de Hartree involucra una autointeracción no física del electrón consigo mismo, la cual es corregida en el potencial de intercambio y correlación [45].

## Aproximación del gradiente generalizado

También conocida como  $GGA^5$ , ha sido introducida con el fin de mejorar la aproximación de la densidad local y obtener funcionales cuya validez pueda, al menos en principio, extenderse a sistemas cuyo potencial difiera notablemente de (2.2.21). La mejora consiste básicamente en introducir el gradiente de la densidad electrónica como una variable del funcional de intercambio y correlación, lo cual, aunque hace uso de más información física, no siempre mejora al  $LDA$  [45, 46].

Entre los funcionales tipo  $GGA$  más utilizados se encuentran los desarrollados por John P. Perdew y colaboradores [46]:  $PW86$  (Perdew–Wang, 1986),  $PW91$  (Perdew–Wang, 1991), y  $PBE$  (Perdew–Burke–Ernzerhof, 1996), los cuales son la evolución de un mismo modelo que, además de seguir incorporando mejoras en la teoría, ha disminuido su complejidad al reducir la cantidad de condiciones que debe cumplir el funcional; en el caso del  $PBE$  solo se satisfacen las condiciones energéticamente relevantes y sus parámetros son constantes fundamentales [49].

En el funcional  $PBE$  la parte de intercambio se escribe como un escalamiento de su contraparte  $LDA$ :

$$\epsilon_X^{\text{PBE}} = \epsilon_X^{\text{LDA}} F(x), \quad F(x) = 1 + a - \frac{a}{1 + bx^2}, \quad (2.2.22)$$

mientras que la parte de correlación incorpora un término de corrección:

$$\epsilon_C^{\text{PBE}} = \epsilon_C^{\text{LDA}} + H(t), \quad H(t) = cf_3^3 \ln \left[ 1 + dt^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right], \quad (2.2.23)$$

con

$$A = d \left[ \exp \left( -\frac{\epsilon_C^{\text{LDA}}}{cf_3^3} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad f_3(\varsigma) = \frac{1}{2} \left[ (1 + \varsigma)^{2/3} + (1 - \varsigma)^{2/3} \right], \quad (2.2.24)$$

y

$$t = \left[ 2(3\pi^3)^{1/3} f_3 \right]^{-1} x, \quad x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}, \quad \varsigma = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad \rho = \rho_\alpha + \rho_\beta, \quad (2.2.25)$$

donde  $\varsigma$  es la polarización de espín, y los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , y  $d$  no son empíricos, sino que se deducen de ciertas condiciones [46]. Existen variantes semiempíricas de  $GGA$  bastante exitosas con pequeñas moléculas, pero que fallan para electrones deslocalizados y por ende para metales simples [49].

Los funcionales tipo  $GGA$  expanden y suavizan los enlaces, y en general tienden a mejorar las energías totales, energías de atomización, barreras energéticas, y diferencias de energía estructurales [49].

---

<sup>5</sup>Generalized Gradient Approximation [49].

### Limitaciones del DFT

Lo principal es tener en cuenta que los cálculos realizados con *DFT* no son soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger, esto porque se desconoce la forma exacta del funcional predicho en los teoremas de Hohenberg y Kohn. Además de esto hay una serie de limitaciones a tomar en cuenta [45, 46]:

- Los cálculos de *DFT* son poco precisos (y quizá no válidos) en el caso de estados electrónicos excitados, esto porque los teoremas de Hohenberg–Kohn son válidos solamente para el estado base.
- Las bandas prohibidas en materiales semiconductores y aislantes son subestimadas por el *DFT*.
- Las débiles atracciones de Van der Waals entre átomos y moléculas no se calculan correctamente.
- El potencial de intercambio y correlación es inherentemente local, por lo que los métodos de *DFT* son inadecuados para describir sistemas de transferencia de carga, en los que un electrón es transferido una distancia grande.
- Usualmente las energías relativas de estados con diferente multiplicidad de espín son descritas pobremente [50].

Posiblemente la principal limitación de *DFT* es la cantidad de recursos computacionales que demanda, los cuales, aunque definitivamente menores que los requeridos por métodos *ab initio* y bastante manejables para sistemas compuestos por hasta cientos de átomos, son excesivos para trabajar algún sistema macroscópico<sup>6</sup>.

## 2.3. Bases

Una de las aproximaciones utilizadas al trabajar con funciones desconocidas es representarlas por medio de una combinación lineal de un conjunto *base* de funciones conocidas (normalmente más sencillas). La aproximación radica en el hecho de que las bases utilizadas, aunque se busca que tengan la mejor calidad posible, no son completas [46].

### Funciones usadas para construir bases

El primer paso para representar una función por medio de una base es elegir las funciones que formarán a esta última. Existen básicamente dos tipos de funciones base usadas para cálculos de estructura electrónica<sup>7</sup>:

---

<sup>6</sup>Una gota de agua de radio  $1\mu\text{m}$  tiene del orden de  $10^{11}$  átomos [45].

<sup>7</sup>Se denominan *orbitales atómicos*, pese a que en general no son soluciones de ninguna ecuación de Schrödinger atómica [46].

- **Orbitales tipo Slater.** Este tipo de orbitales son la mejor opción para construir bases *eficientes* ya que se requieren relativamente pocos de ellos para representar adecuadamente una determinada función. Además convergen rápidamente debido a su dependencia exponencial, y solo sus combinaciones lineales tienen nodos radiales. El problema con ellos es que son difíciles de evaluar y computacionalmente demandantes, por lo que no se usan en cálculos demasiado grandes. Su expresión analítica es:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r}, \quad (2.3.1)$$

donde  $Y_{lm}$  son los armónicos esféricos,  $(n, l, m)$  son números cuánticos,  $\zeta$  es una constante relacionada con la carga efectiva de los núcleos, y  $N$  es un factor de normalización.

- **Orbitales Gaussianos.** Se trata de orbitales no tan buenos como los anteriores porque su dependencia  $r^2$  genera problemas cerca del núcleo, así como también decaen muy rápidamente lejos de este. Es necesario usar aproximadamente 3 veces más orbitales Gaussianos que orbitales tipo Slater para igualar la precisión. No obstante a todo, los orbitales Gaussianos centrados en el núcleo se usan mucho porque es “barato” trabajar con ellos. Pueden expresarse de dos formas equivalentes:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}, \quad (2.3.2a)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}, \quad (2.3.2b)$$

donde  $N$  es un factor de normalización, y la suma  $(l_x + l_y + l_z)$  determina el tipo de orbital. La cantidad de orbitales Gaussianos necesarios para describir un sistema aumenta linealmente con el tamaño [46, 51].

Otras bases consisten en *ondas planas*, que a diferencia de los orbitales anteriores, son funciones de “rango infinito” que pueden describir a todo el sistema, sin la necesidad de usar muchos orbitales – que son funciones localizadas. En tres dimensiones las ondas planas se representan como:

$$\chi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.3.3)$$

donde el vector de onda  $\mathbf{k}$  desempeña el mismo papel que la  $\zeta$  de los orbitales Gaussianos y está relacionada con las soluciones a la ecuación de Schrödinger para electrones libres:

$$\phi(\mathbf{r}) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (2.3.4a)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = A \cos kx + B \sin kx \quad (2.3.4b)$$

$$E = \frac{1}{2}k^2. \quad (2.3.4c)$$

La idea de usar ondas planas para construir bases se originó del hecho de que los electrones de valencia en los metales se comportan prácticamente como electrones libres, cuyas soluciones son precisamente las ondas planas. Aunque se pueden usar ondas planas para describir sistemas localizados en el enfoque que se denomina *súper celda*, lo mejor para

describir este tipo de sistemas son los orbitales Gaussianos; la utilidad de las ondas planas radica en su capacidad de describir sistemas grandes y periódicos, ya que el tamaño de la base necesaria es independiente del tamaño del sistema y solamente depende del tamaño de la celda periódica [46].

### Tamaño de las bases

Luego de elegir el tipo de funciones que compondrán la base y la ubicación de los núcleos, es importante definir el tamaño que tendrá la misma. Dependiendo de la cantidad de funciones que tenga una base, y de la forma en que esta represente al sistema en cuestión, existen varias formas de clasificar las bases.

Un *conjunto base mínimo* es aquel que solo tiene las funciones indispensables para representar todos los electrones de los átomos neutros: para los elementos de la primera fila, por ejemplo, una base de este tipo contiene dos funciones  $s$  ( $1s$  y  $2s$ ), y un conjunto de funciones  $p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$ , y  $2p_z$ ); se trata de la representación más rudimentaria que puede tener un sistema.

Si se duplica el conjunto base mínimo se obtiene lo que se denomina base *doble zeta*<sup>8</sup> ( $DZ$ ), lo que incrementa la calidad de la representación al permitir enlaces diferentes en direcciones distintas. Dado que usualmente solo es de interés el comportamiento de los orbitales de valencia, con el fin reducir el esfuerzo computacional a veces solo se duplican estos últimos en lo que se denomina base *doble zeta de valencia* ( $VDZ$ ); en ocasiones se usa indistintamente el acrónimo  $DZ$  para referirse al caso  $VDZ$ . Análogamente puede hablarse de bases triples ( $TZ$ ), cuádruples ( $QZ$ ), etc.

Muchas veces se añaden a la base funciones con momento angular mayor al requerido las cuales se denominan *funciones de polarización*. Estas funciones adicionales no representan a ningún electrón pero permiten enriquecer la representación del sistema en cuestión al almacenar información sobre su polarización. De esta manera es posible tener, por ejemplo, una base *doble zeta con polarización* ( $DZP$ ), o una base *triple zeta con doble polarización* ( $TZ2P$ ) [46].

## 2.4. Pseudopotenciales

Los electrones contenidos en los elementos químicos pueden dividirse en electrones de *carozo* y electrones de *valencia*, siendo comúnmente estos últimos los únicos que juegan un papel importante en las reacciones químicas.

---

<sup>8</sup>El término *zeta* se utiliza debido a la letra griega  $\zeta$  usada en las funciones exponenciales de los orbitales [46].

Existen dos problemas al trabajar con elementos de la parte inferior de la tabla periódica: la representación de los electrones de carozo – aunque necesaria para describir adecuadamente a los electrones de valencia – es costosa computacionalmente porque se necesitan muchas funciones base, y la existencia de efectos relativistas que es preciso tomar en cuenta. Una solución a estos problemas puede conseguirse modelando los electrones de carozo por medio de una función que haga las veces de potencial efectivo, de forma que solo sea necesario representar explícitamente a los electrones de valencia.

Un *pseudopotencial* es precisamente la función que modela a los electrones de carozo, y su uso permite obtener resultados razonablemente exactos sin tanto esfuerzo computacional así como incorporar parte de los efectos relativistas (especialmente los escalares). El tipo de funciones con que se construye suele coincidir con las funciones usadas de base.

El diseño de un pseudopotencial involucra los siguientes cuatro pasos:

1. Generar una función de onda atómica de buena calidad que describa a todos los electrones.
2. Reemplazar los orbitales de valencia por un conjunto de *pseudo-orbitales* sin nodos. Los orbitales de valencia tienen nodos radiales para hacerlos ortogonales a los orbitales del carozo.
3. Reemplazar los electrones de carozo por un potencial parametrizado expandiendo en un conjunto adecuado de funciones analíticas de la distancia núcleo-electrón. Este potencial puede incluir relatividad y ser distinto para cada momento angular.
4. Ajustar los parámetros del potencial de modo que al resolver la ecuación de Schrödinger con el mismo se obtengan pseudo-orbitales que coincidan con los orbitales de valencia del caso con todos los electrones.

Dado que las funciones Gaussianas son continuas, no hay una distancia fija para caracterizar la extensión del pseudopotencial, por lo que la calidad de este último está determinada por el número de electrones representados por el mismo. En el caso de ondas planas, los pseudopotenciales son caracterizados típicamente por un “radio de carozo”  $r_c$ , por lo que en el contexto de ondas planas los pseudopotenciales tienen un sentido físico finito.

A distancias menores de  $r_c$  el potencial es descrito por una función analítica adecuada, misma que debe coincidir en  $r_c$  (así como sus dos primeras derivadas) con la pseudo función de onda. A los pseudopotenciales con  $r_c$  pequeño (grande) se les denomina *duros* (*suaves*), un pseudopotencial con  $r_c$  demasiado grande deteriorará la calidad de los resultados y lo hará menos “transferible”.

Los pseudopotenciales que *preservan la norma* son aquellos que además de las condiciones de continuidad en  $r_c$  requieren que la integral del cuadrado de la pseudo función de onda de 0 a  $r_c$  coincida con aquella de la función de onda de referencia, esto es, que se conserve la norma de la función de onda. Si se ignora este último requisito se obtienen pseudopotenciales *ultrasuaves*, con lo que se reduce el número de ondas planas necesarias para expandir los orbitales de valencia.

A una fracción del costo de hacer un cálculo explícito con todos los electrones, el enfoque de los pseudopotenciales permite obtener resultados razonablemente exactos, si bien en el caso de los efectos relativistas no hay muchos resultados con qué comparar, el ajuste a datos experimentales observado justifica el uso de pseudopotenciales.

Entre las limitaciones que tienen los pseudopotenciales se encuentra su incapacidad para describir propiedades moleculares que dependen directamente de los electrones de carozo (como en la espectroscopía fotoelectrónica con rayos  $X$ ), o la densidad electrónica cerca de los núcleos.

Una idea relacionada con los pseudopotenciales es la *aproximación del núcleo congelado*, en la cual se consideran explícitamente los electrones de carozo, pero sus orbitales están fijos en sus valores atómicos y son representados por una expansión fija en una base adecuada. Este enfoque preserva completa la interacción electrón-electrón pero ignora el cambio en los orbitales del carozo debido al entorno molecular [46].





## Metodología

Debido a la complejidad de los cálculos necesarios para el estudio de las propiedades de los cúmulos atómicos, es preciso disponer de un procedimiento preliminar que permita identificar las zonas de interés precisas en las que dichos cálculos se deben ejecutar, esto con el fin de que el estudio sea eficiente y relativamente barato.

En esta sección se describe el procedimiento preliminar de caracterización del cúmulo de  $Au_{34}$ , con el cual se obtuvo el lugar de máxima adsorción de la cisteína, tras lo cual se generan los enantiómeros para los modos de adsorción disponibles, y se estudia la adsorción enantioespecífica de estos en el lugar encontrado. También se presenta una descripción del método computacional y el *software* que hace posible estos estudios.

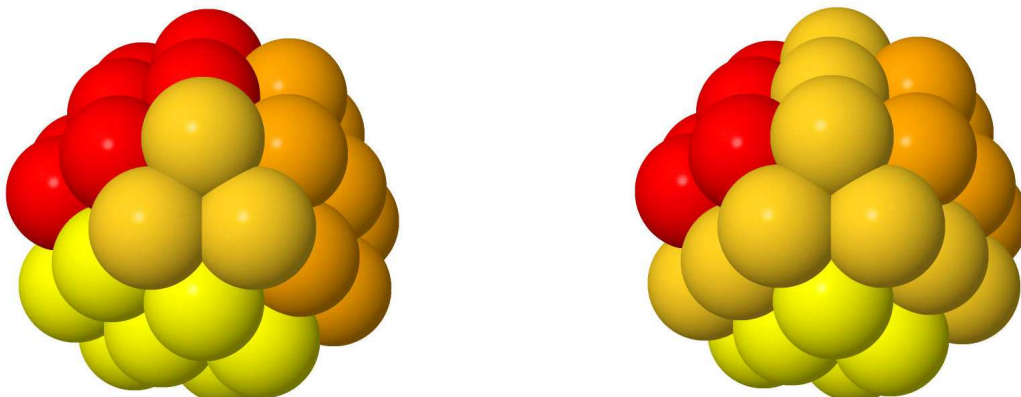
### 3.1. Adsorción de la cisteína en el cúmulo de $Au_{34}$

El cúmulo de  $Au_{34}$  estudiado es un isómero con simetría  $C_3$ , lo que implica que tiene tres facetas equivalentes. Para estudiar la adsorción enantioespecífica de la cisteína en dicho cúmulo, primero es necesario encontrar el lugar del mismo en el que se obtiene la máxima energía de adsorción, lo que se consigue haciendo que la cisteína se adsorba en cada una de las posiciones no equivalentes del  $Au_{34}$ , y optimizando cada una de las configuraciones resultantes del sistema. A continuación se muestra la caracterización de los sitios de adsorción de la cisteína en el  $Au_{34}$ .

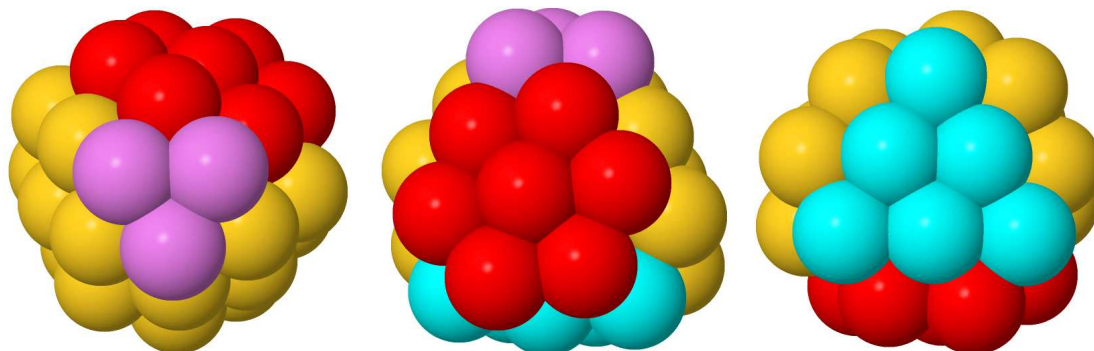
#### 3.1.1. Sitios de adsorción

La mayoría de átomos que forman el cúmulo de  $Au_{34}$  se encuentran en su superficie (30), lo que representa más del 88 % de *átomos de superficie*. Dichos átomos están organizados como sigue: 21 divididos en 3 facetas equivalentes ubicadas una al lado de la otra (*side*), 6 en una faceta menor a las anteriores que *etiquetamos* como el “fondo” (*bottom*), y 3 en la faceta de menor tamaño que identificamos con la parte de “arriba” del cúmulo (*up*).

Los sitios de adsorción se muestran en las figuras 3.1 y 3.2.



**Figura 3.1:** Vista desde “arriba” del cúmulo de  $Au_{34}$  mostrando su simetría  $C_3$ . En la figura de la izquierda las facetas equivalentes están coloreadas de amarillo, anaranjado, y rojo.



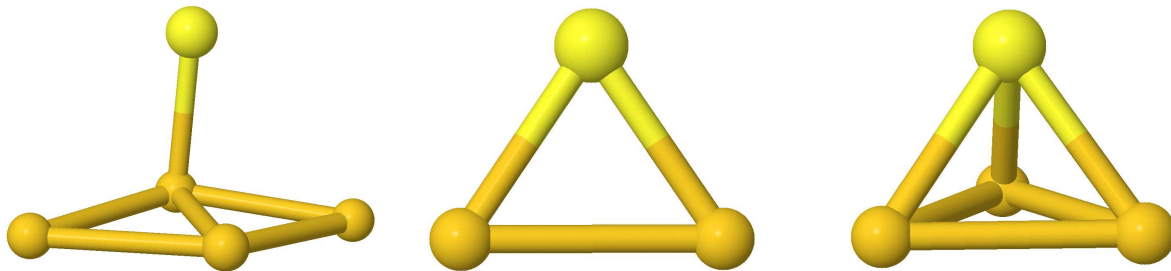
Color	Sitio de adsorción
Magenta	“Arriba” ( <i>up</i> )
Rojo	“Lado” ( <i>side</i> )
Cyan	“Fondo” ( <i>bottom</i> )

**Figura 3.2:** Sitios de adsorción posibles en el cúmulo de  $Au_{34}$ .

### 3.1.2. Modos de adsorción

En este trabajo se considera la adsorción de la molécula de cisteína en el cúmulo de  $Au_{34}$  en dos modalidades: cuando solo es adsorbido el grupo tiol, y cuando son adsorbidos simultáneamente los grupos tiol y amino.

Cuando el grupo tiol se adsorbe en el cúmulo, el átomo de azufre se deshace del átomo de hidrógeno y a continuación se enlaza con uno, dos, o tres átomos de oro de la superficie. La forma de nombrar al modo de adsorción depende del número de átomos de oro involucrados: con 1 átomo se denomina “arriba” (*top*), con 2 se denomina “puente” (*bridge*), y con 3 se denomina “hueco” (*hollow*); en la figura 3.3 se muestran los tres modos.



**Figura 3.3:** Modos de adsorción del átomo de azufre; de izquierda a derecha: “arriba” (*top*), “puente” (*bridge*), y “hueco” (*hollow*).

Para considerar la adsorción del grupo amino primero encontramos la faceta en la que el grupo tiol tiene mayor energía de adsorción. Una vez que se tiene dicha faceta se mantiene el grupo tiol adsorbido en el modo encontrado como más estable, y se procede a adsorber el grupo amino probando con los modos *bridge* y *top*, este último reportado como el más estable en estudios previos [2].

### 3.1.3. Configuraciones consideradas

De los sitios de adsorción posibles para el cúmulo, además de los que se descartan por simetría, deben descartarse aquellos que involucren a átomos de oro con coordinación alta, ya que ha sido demostrado que la cisteína tiene mayor energía de adsorción cuando esta ocurre en átomos de oro con baja coordinación<sup>1</sup> [1].

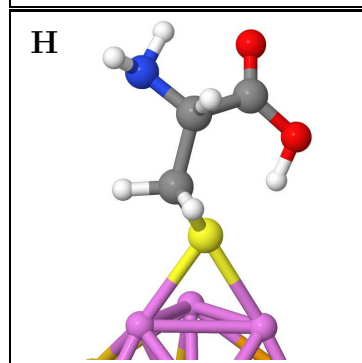
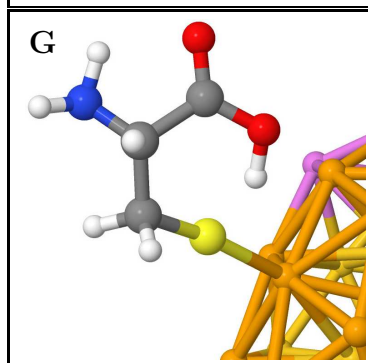
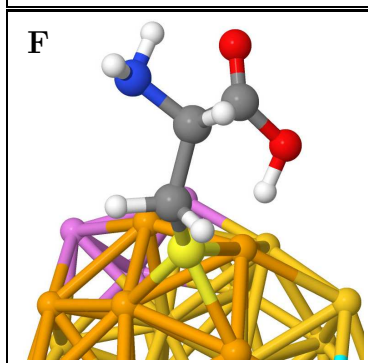
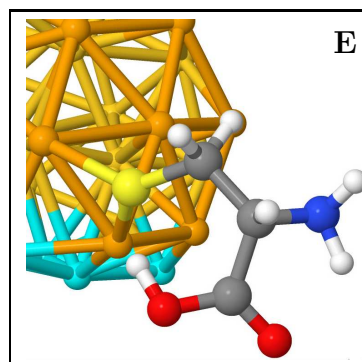
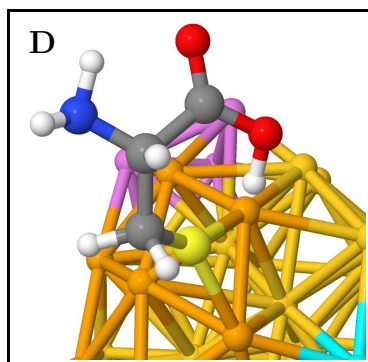
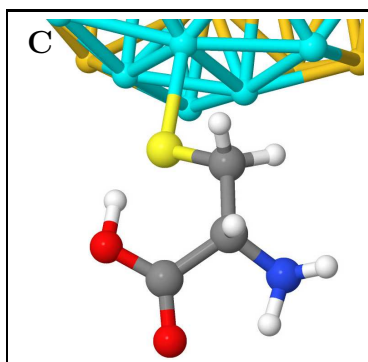
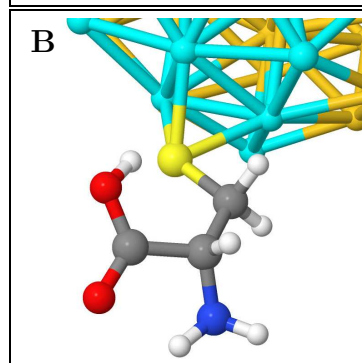
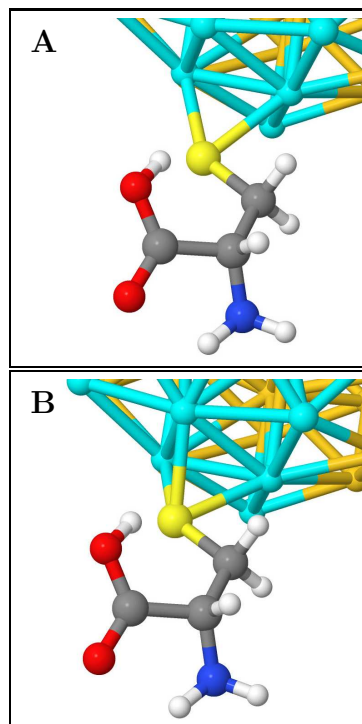
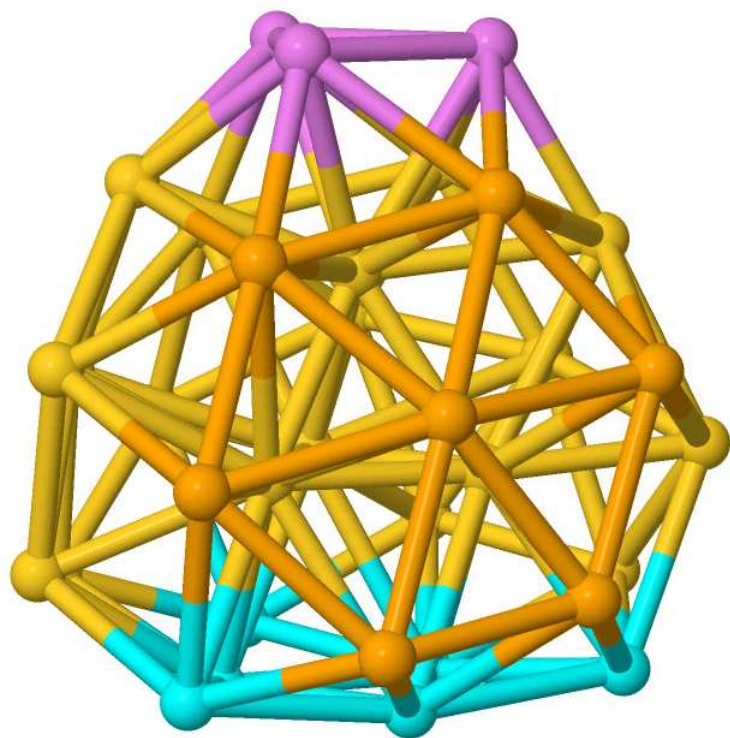
#### Adsorción del grupo tiol

Cuando se considera la adsorción del grupo tiol, solamente el átomo de azufre se enlaza con uno o más átomos de oro en alguna de las formas mencionadas previamente, mientras que los otros grupos funcionales de la cisteína están orientados hacia afuera del cúmulo. Se considera una *longitud inicial* de los enlaces  $Au-S$  de 2,5 Å, de acuerdo con los resultados reportados de la adsorción de cisteína en cúmulos de  $Au_{55}$  [1]. En la figura 3.4 se muestran las configuraciones preliminares consideradas.

#### Adsorción del grupo amino

En el caso de la adsorción del grupo amino en el cúmulo, se considera la unión del átomo de nitrógeno con uno o más átomos de oro de la faceta en la que el grupo tiol obtuvo la mayor energía de adsorción. En este caso se gira la molécula de cisteína hasta conseguir que mientras el grupo tiol es adsorbido en su posición correspondiente, el nitrógeno también se adsorba en la faceta. Se probaron 4 configuraciones para el nitrógeno, una *bridge* y tres *top*, siendo estas últimas las favoritas para proporcionar la mayor energía de adsorción [2]. En la figura 3.5 se muestran las configuraciones preliminares consideradas.

<sup>1</sup>La *coordinación* de un átomo es el número de átomos vecinos con los que está enlazado.



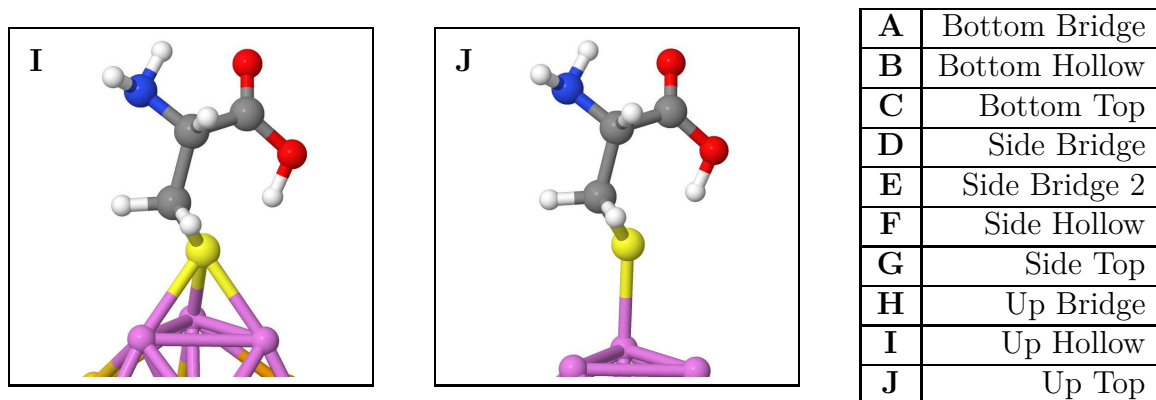
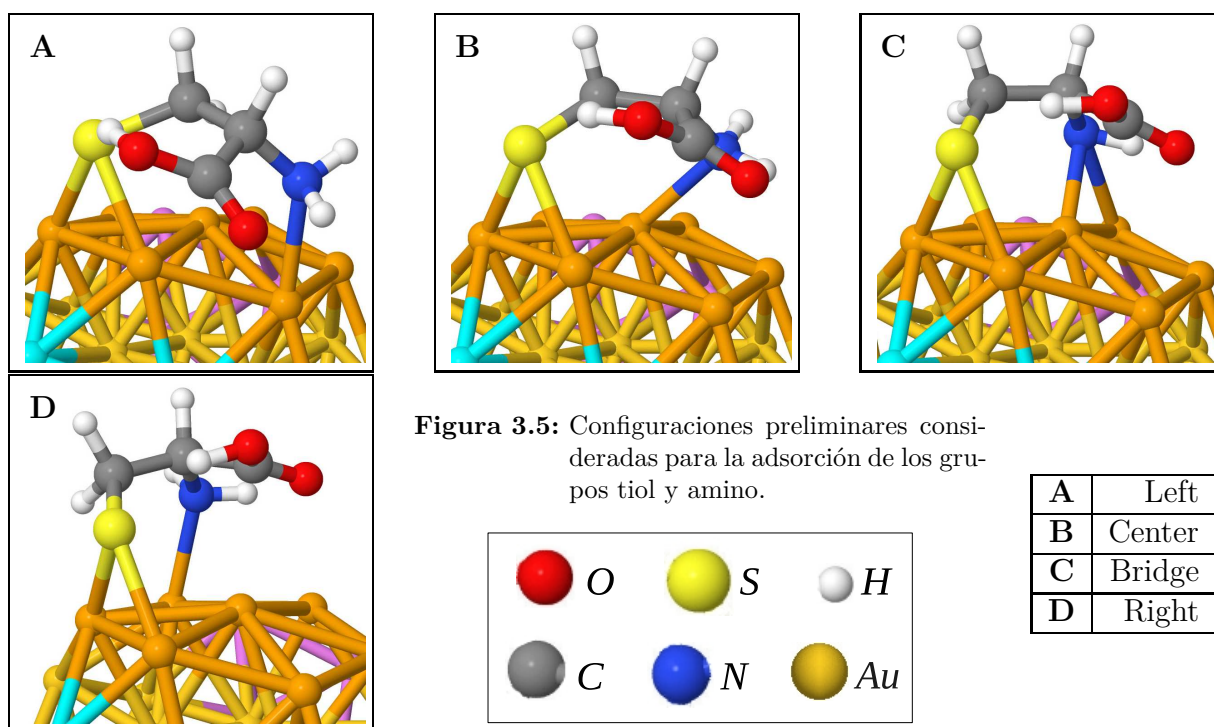


Figura 3.4: Configuraciones preliminares consideradas para la adsorción del grupo tiol.

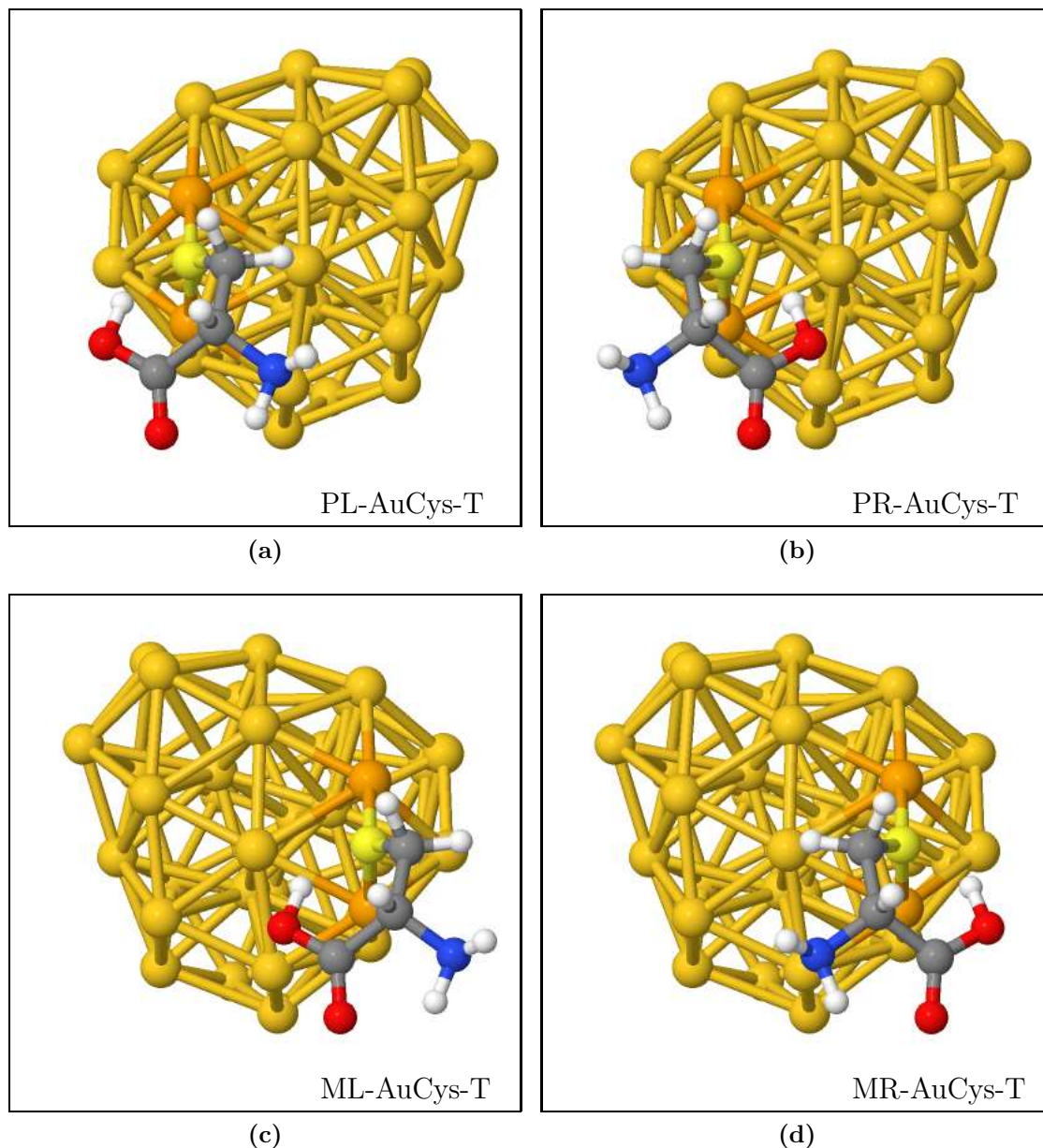


## 3.2. Generación de enantiómeros

Con el fin de estudiar la adsorción enantioespecífica de la cisteína en el cúmulo de  $Au_{34}$  se construyeron los enantiómeros tanto del cúmulo como del aminoácido tomando como punto de partida las configuraciones que obtuvieron la máxima energía de adsorción, esto para ambos modos adsorción (tiol y tiol-amino). Combinando los enantiómeros generados se consiguieron 4 configuraciones en cada caso.

### 3.2.1. Interacción del grupo tiol

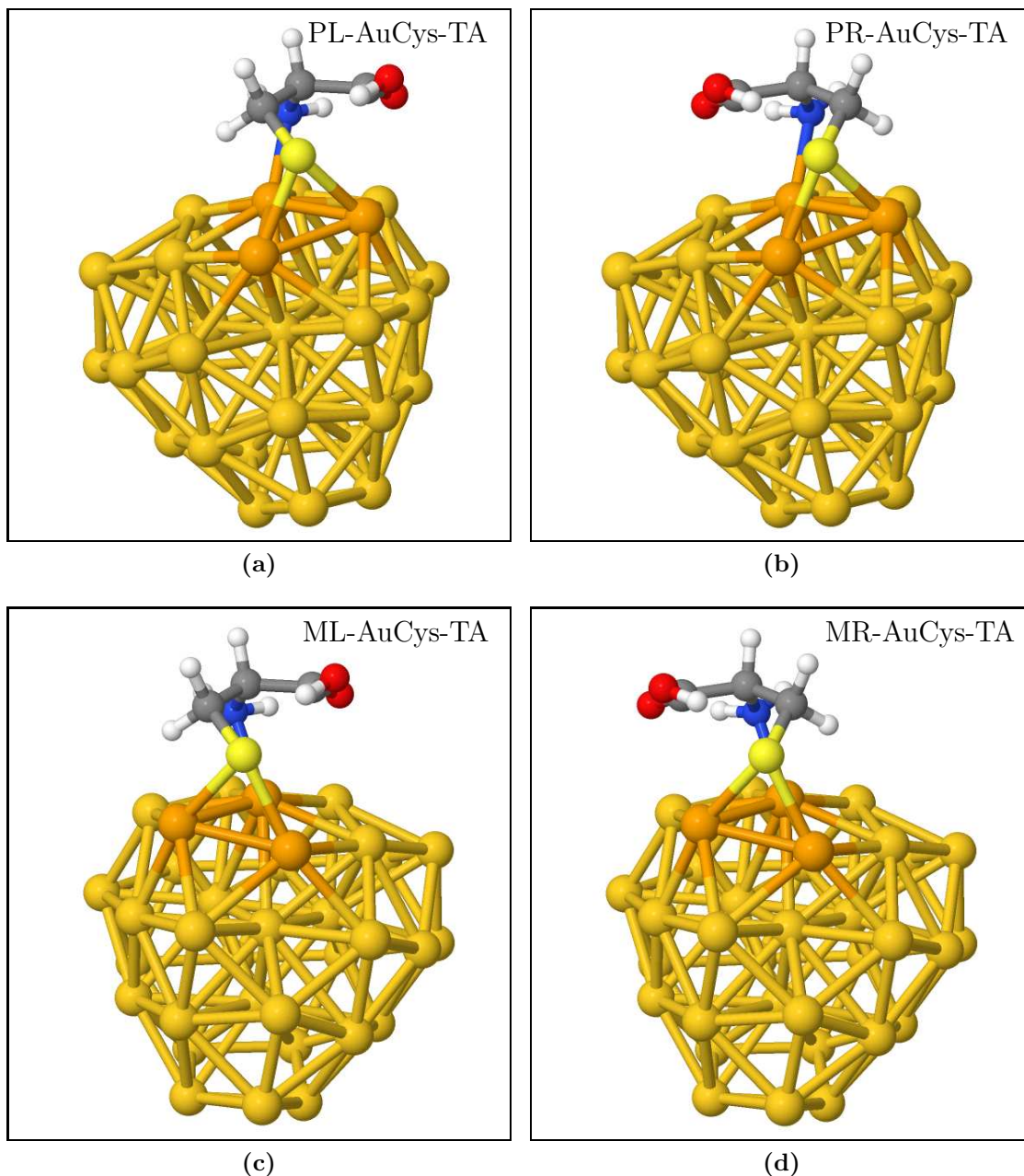
En el caso donde solo está enlazado el grupo tiol de la cisteína con el cúmulo de oro partimos de la configuración *Side Bridge 2* (*E* en la figura 3.4) para generar los enantiómeros tanto del cúmulo como del aminoácido, y de sus combinaciones generar 4 configuraciones las cuales se muestran en la figura 3.6.



**Figura 3.6:** Configuraciones construidas con los enantiómeros del  $Au_{34}$  y la cisteína. El enantiómero *P* del cúmulo y el *L* del aminoácido forman la configuración *PL*. El sufijo *T* significa que solo está enlazado el grupo tiol.

### 3.2.2. Interacción de los grupos tiol y amino

La generación de enantiómeros para el caso donde son adsorbidos tanto el grupo tiol como el amino, en el cúmulo de oro, se hace a partir de la configuración *Center* (*B* en la figura 3.5): se construyeron cuatro configuraciones a partir de los enantiómeros del cúmulo y de la cisteína (figura 3.7).



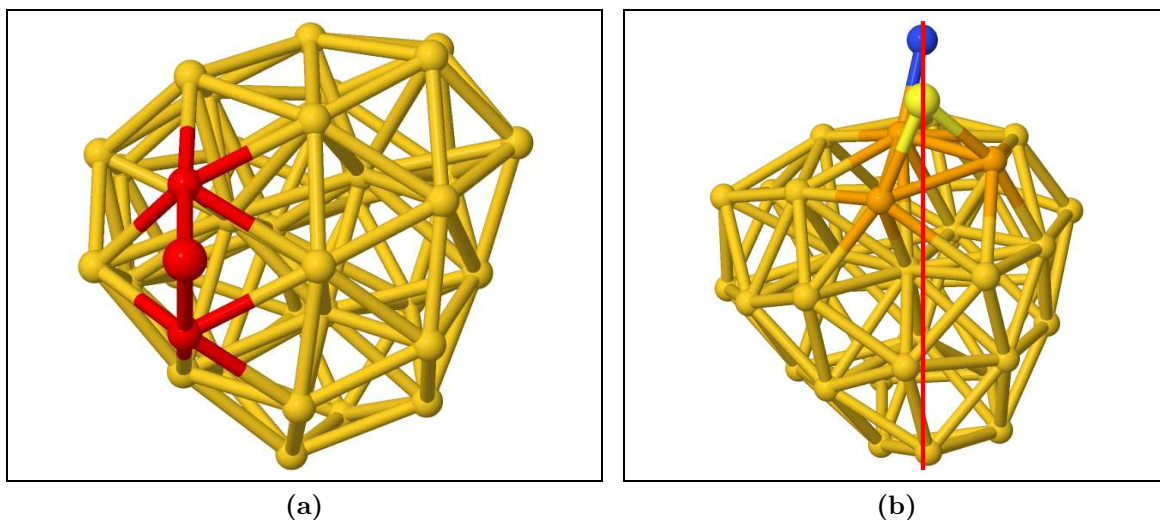
**Figura 3.7:** Configuraciones construidas con los enantiómeros del  $Au_{34}$  y la cisteína. El enantiómero *P* del cúmulo y el *L* del aminoácido forman la configuración *PL*. Distinguimos estas configuraciones de las mostradas en la figura 3.6 con el sufijo *TA*.



### 3.2.3. Detalles de la generación de los enantiómeros

En el modo tiol de adsorción bastó con definir un plano formado por los átomos de oro involucrados en el enlace *bridge*, y el átomo de azufre; con respecto a este plano se generaron los enantiómeros tanto del cúmulo como del aminoácido por medio de reflexiones.

Para el modo tiol-amino se definió un plano que pasa por el centro del “triángulo de adsorción<sup>2</sup>”, el átomo de azufre, y el átomo de nitrógeno; con respecto a este plano se generaron los enantiómeros por medio de reflexiones. En la figura 3.8 se muestran ambos planos.



**Figura 3.8:** Planos de reflexión utilizados para generar los enantiómeros en ambos modos de adsorción. En (a) se encuentra el correspondiente al modo tiol, formado por los átomos de oro del *bridge* y el átomo de azufre. En (b) está el plano correspondiente al modo tiol-amino, lo forman los átomos de azufre y nitrógeno, y el centro del “triángulo de adsorción”.

La generación de los enantiómeros se hizo siguiendo los mismos pasos en ambos modos de adsorción, variando solamente algunos detalles:

- Se alineó con el eje  $y$  un vector contenido en el plano de reflexión del sistema, con uno de sus extremos en el origen: para el modo tiol se alineó el *bridge*, y para el modo tiol-amino se alineó un vector que une a los átomos de azufre y nitrógeno.
- Se hizo girar el sistema con respecto al eje  $y$  hasta que el otro átomo contenido en el plano de reflexión quedó contenido en el plano  $yz$ : para el modo tiol este átomo fue el azufre, y para el modo tiol-amino dicho átomo fue uno ficticio ubicado en el centro del “triángulo de adsorción”.

<sup>2</sup>Triángulo formado por los átomos de oro enlazados al azufre, y el átomo de oro enlazado al nitrógeno.

- Una vez que el plano de reflexión coincidió con el plano  $yz$ , se procedió a aplicar a los componentes del sistema la matriz de reflexión  $R$  con respecto a dicho plano:

$$R = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

la cual se encargó de invertir el signo de las coordenadas “ $x$ ”.

En ambos modos de adsorción la aplicación de la matriz  $R$  permitió obtener los enantiómeros del cúmulo y de la cisteína, los cuales fueron combinados apropiadamente para generar las configuraciones mostradas en las figuras 3.6 y 3.7.

### 3.3. Método SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) es el nombre tanto de un método como de su implementación computacional, desarrollado con el objetivo de realizar cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular de primeros principios con átomos, moléculas, y sólidos [52].

El método aplica DFT autoconsistente usando combinaciones lineales de orbitales atómicos (*LCAO*), permitiendo cálculos extremadamente rápidos, esto debido a que se usan pseudo-orbitales atómicos numéricos en el conjunto base, lo que permite tener bases “múltiple  $\zeta$ ” con polarización. Es un método que permite la aplicación eficiente de DFT para estudiar sistemas de escala nanoscópica como son nanocúmulos, nanotubos, moléculas biológicas, adsorbatos en superficies, entre otros [53, 54].

Además de la aproximación de Born y Oppenheimer, se utiliza el formalismo de Kohn y Sham para tratar los efectos de intercambio y correlación. Existe también la posibilidad de utilizar la aproximación de la densidad local (LDA) o la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [49]. El método es muy estable a distancias cortas debido a que se resuelve el hamiltoniano exacto en cada caso, ya que en lugar de despreciar términos se utilizan orbitales estrictamente confinados, lo cual junto con el hecho de que el código está escrito en Fortran y se puede ejecutar en paralelo, abona a su eficiencia [52, 53].

#### 3.3.1. Detalles de los cálculos

La optimización geométrica fue hecha con el método de gradiente conjugado, utilizando una tolerancia en las fuerzas interatómicas de  $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$ . Para la representación de los orbitales atómicos se utilizó, por ejemplo para el caso del oro, un conjunto base doble  $\zeta$  ( $s, d$ ) con polarización ( $p$ ) [2, 54].

Los cálculos de DFT se hicieron utilizando la aproximación del gradiente generalizado con la parametrización de Perdew–Burke–Ernzerhof [49], la cual fue escogida debido a que proporciona mejores resultados que la aproximación de la densidad local (LDA) en este tipo de sistemas.

Así mismo se usaron pseudopotenciales escalares relativistas de Troullier–Martins que preservan la norma en su forma totalmente no local [55]; en el caso del oro fueron generados con las configuraciones atómicas de los electrones de valencia  $d^{10}s^1$  de metales nobles [54]. Los detalles de los pseudopotenciales se muestran en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1:** Detalles de los pseudopotenciales utilizados. Los radios están en *bohrs*.

Elemento	Electrones de valencia	Radio de corte
Oro	11 ( $s, d, p$ )	2.32
Azufre	6 ( $s, p$ )	1.69
Carbono	4 ( $s, p$ )	1.25
Hidrógeno	1 ( $s, p$ )	1.25
Nitrógeno	5 ( $s, p$ )	1.24
Oxígeno	6 ( $s, p$ )	1.14

## Presentación de resultados

Los resultados presentados en el siguiente capítulo generalmente se agrupan en dos categorías: los correspondientes al estado *inicial*, y los correspondientes al estado *final* del sistema. Por estado inicial nos referimos a las configuraciones construidas en un principio con el cúmulo de  $Au_{34}$  [4] y la cisteína luego de ser adsorbida en un cúmulo de  $Au_{55}$  [1]; para el caso de adsorción simultánea de los grupos tiol y amino se consideraron las orientaciones y longitudes de enlace obtenidas con el  $Au_{55}$  [2]. Los valores correspondientes al estado final son, por supuesto, aquellos que se obtienen luego de hacerse los cálculos con el programa SIESTA.

La presentación de los datos iniciales se hace con el fin de disponer en cada caso de elementos para comparar los resultados obtenidos, no solo en cuanto a los valores finales, sino a las tendencias existentes en el proceso.

## Resultados

Todos los resultados presentados a continuación fueron obtenidos utilizando la versión 2.0.1 del programa SIESTA (página 47), la cual fue ejecutada en paralelo en cuatro nodos de la súper computadora *Kan Balam* [56].

### 4.1. Modo tiol de adsorción

La primera serie de cálculos se hizo considerando la adsorción el grupo tiol del enantiómero *L* de la cisteína en el enantiómero *P* del  $Au_{34}$ . La forma de la primera se tomó de la estructura obtenida en un trabajo previo de  $Au_{55}$  reportado, y la longitud inicial del enlace  $Au - S$  (2.5 Å) se tomó de los resultados de dicho trabajo [1].

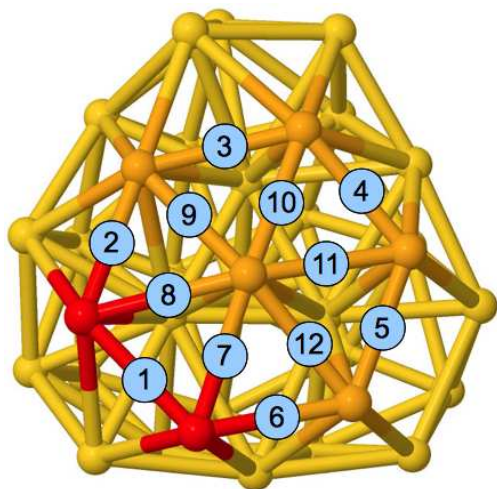
**Tabla 4.1:** Configuraciones preliminares ordenadas de menor a mayor de acuerdo con su energía final [eV] para el modo tiol de adsorción del enantiómero *L* de la cisteína.

Configuración	Energía inicial	Energía final	Diferencia
Side Bridge 2	-32577.757561	-32627.827225	50.070
Up Bridge	-32577.830956	-32627.585017	49.754
Side Hollow	-32579.502495	-32627.570473	48.068
Up Hollow	-32579.186302	-32627.534886	48.349
Side Bridge	-32577.783830	-32627.528662	49.745
Up Top	-32576.123522	-32627.240294	51.117
Bottom Hollow	-32580.071470	-32627.170611	47.099
Side Top	-32576.183825	-32626.989152	50.805
Bottom Bridge	-32578.604791	-32626.924159	48.319
Bottom Top	-32576.286699	-32626.857266	50.571

### 4.1.1. Sitio de adsorción más probable

Como puede verse en la tabla (4.1) el sitio de adsorción más probable del enantiómero izquierdo de la cisteína en el modo tiol es el *Side Bridge 2* (**E** en la figura 3.4), el cual tiene la particularidad de involucrar a los átomos de oro con menor coordinación en el cúmulo.

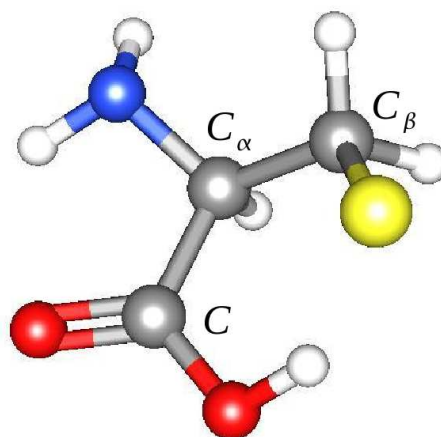
**Tabla 4.2:** Cambios en los enlaces del enantiómero *P* del cúmulo de  $Au_{34}$  en la configuración *Side Bridge 2* tras la adsorción. Las longitudes están en Å.



#	Inicial	Final	Cambio	%
1	2.79	3.05	0.26	9.2
2	2.78	2.80	0.01	0.5
3	2.90	2.89	0.01	0.4
4	2.77	2.78	0.01	0.4
5	2.77	2.75	0.01	0.4
6	2.75	2.76	0.01	0.4
7	2.80	2.93	0.13	4.7
8	2.93	2.92	0.01	0.3
9	2.81	2.81	0.01	0.2
10	2.79	2.76	0.03	1.0
11	2.85	2.83	0.02	0.7
12	2.86	2.86	0.00	0.1

**Tabla 4.3:** Cambios en los enlaces y ángulos del enantiómero *L* de la cisteína en la configuración *Side Bridge 2* tras la adsorción. Las longitudes están en Å y los ángulos en grados.

Elemento	Inicial	Final	Cambio	%
$S-Au_1$	2.50	2.49	0.01	0.3
$S-Au_2$	2.50	2.48	0.02	0.7
$N-C_\alpha$	1.49	1.46	0.03	1.8
$C-O$	1.24	1.23	0.01	0.9
$C-OH$	1.35	1.35	0.00	0.2
$C_\beta-S$	1.88	1.86	0.02	1.1
$C-C_\alpha-N$	105.9	108.7	2.8	2.7
$C_\alpha-C-O$	119.1	121.8	2.8	2.3
$C_\alpha-C-OH$	116.9	117.3	0.3	0.3
$C_\alpha-C_\beta-S$	118.0	113.4	4.6	3.9
$C_\beta-C_\alpha-C-OH$	-35.1	-59.9	24.8	70.7
$S-C_\beta-C_\alpha-N$	106.1	174.6	68.5	64.6
$N-C_\alpha-C-O$	22.5	3.4	19.1	84.9
$N-C_\alpha-C-OH$	-162.3	179.8	342.2	210.8



El hecho de que la cisteína se adsorba preferentemente en modo *bridge* con dos átomos de oro de baja coordinación es consistente con los resultados de estudios previos realizados

con cúmulos de  $Au_{55}$  en los que además se predijo que la adsorción ocurre preferentemente en las facetas con mayor área [1, 2], cosa que evidentemente ocurre en este caso al estar conformada la faceta lateral por 7 átomos de oro (las facetas superior e inferior tienen 3 y 6 átomos, respectivamente). Como puede verse en la tabla 4.2 los enlaces que involucran a los átomos de la faceta donde se verifica la adsorción, en particular los del enlace *bridge*, se relajan al ocurrir esta, y la cisteína experimenta a su vez algunos cambios principalmente observables en sus ángulos.

#### 4.1.2. Adsorción enantioespecífica para el modo tiol

La configuración *Side Bridge 2* es la *PL-AuCys-T* mostrada en la figura 3.6 (a). Para estudiar la adsorción enantioespecífica en modo tiol de la cisteína en el cúmulo de oro se exploraron las otras 3 combinaciones de los enantiómeros correspondientes: *PR-AuCys-T*, *ML-AuCys-T*, y *MR-AuCys-T*. En la tabla 4.4 se reportan los cambios en la longitud de los enlaces de la faceta de adsorción. Para identificar las medidas de los enlaces de la faceta de adsorción de los enantiómeros *P* y *M* del  $Au_{34}$  pueden consultarse la figura de la tabla 4.2 y la figura 4.1, respectivamente.

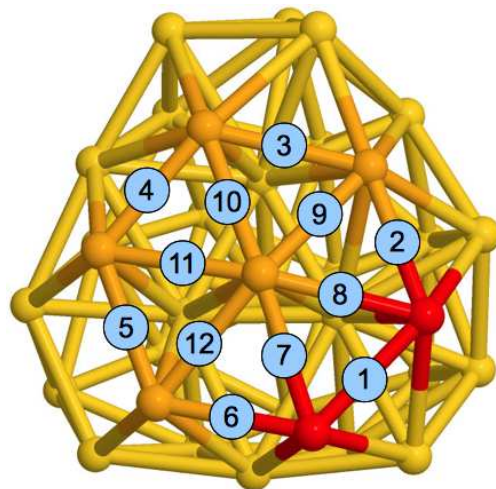


Figura 4.1: Enantiómero *M* del cúmulo de  $Au_{34}$ .

Tabla 4.4: Cambios en la longitud [ $\text{\AA}$ ] de los enlaces de la faceta de adsorción en el modo tiol.

		PL-AuCys-T		PR-AuCys-T		ML-AuCys-T		MR-AuCys-T	
#	Inicial	Final	Cambio	Final	Cambio	Final	Cambio	Final	Cambio
1	2.79	3.10	0.30	3.02	0.23	3.02	0.23	3.10	0.30
2	2.78	2.75	0.03	2.87	0.09	2.88	0.09	2.75	0.03
3	2.90	2.92	0.02	2.97	0.07	2.96	0.06	2.92	0.02
4	2.77	2.81	0.05	2.82	0.05	2.82	0.05	2.81	0.04
5	2.77	2.76	0.01	2.76	0.01	2.76	0.01	2.76	0.01
6	2.75	2.74	0.01	2.78	0.03	2.78	0.03	2.74	0.01
7	2.80	2.89	0.09	2.80	0.00	2.80	0.00	2.89	0.09
8	2.93	3.03	0.11	3.31	0.38	3.31	0.39	3.03	0.11
9	2.81	2.85	0.04	2.80	0.00	2.81	0.00	2.85	0.04
10	2.79	2.75	0.04	2.73	0.06	2.73	0.06	2.75	0.04
11	2.85	2.85	0.01	2.84	0.01	2.84	0.01	2.85	0.01
12	2.86	2.83	0.03	2.85	0.01	2.85	0.01	2.83	0.03

**Tabla 4.5:** Cambios en los enlaces y ángulos de los enantiómeros de la cisteína tras la adsorción. Las longitudes están en Å y los ángulos en grados.

Elemento	Inicial	PL-AuCys-T			ML-AuCys-T		
		Final	Cambio	$\Delta$ %	Final	Cambio	$\Delta$ %
<i>S-Au</i> <sub>1</sub>	2.50	2.48	0.02	0.9	2.50	0.00	0.2
<i>S-Au</i> <sub>2</sub>	2.50	2.49	0.01	0.4	2.51	0.01	0.2
<i>N-C</i> <sub><math>\alpha</math></sub>	1.49	1.46	0.03	1.8	1.46	0.03	1.9
<i>C-O</i>	1.24	1.23	0.01	0.9	1.23	0.01	0.9
<i>C-OH</i>	1.35	1.35	0.00	0.3	1.35	0.00	0.3
<i>C</i> <sub><math>\beta</math></sub> - <i>S</i>	1.88	1.86	0.02	1.1	1.86	0.02	1.3
<i>C-C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>N</i>	105.9	108.9	3.0	2.9	108.5	2.6	2.5
<i>C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C-O</i>	119.1	122.0	2.9	2.4	121.0	1.9	1.6
<i>C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C-OH</i>	116.9	117.0	0.1	0.1	118.1	1.2	1.0
<i>C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C</i> <sub><math>\beta</math></sub> - <i>S</i>	118.0	113.8	4.2	3.6	111.5	6.5	5.5
<i>C</i> <sub><math>\beta</math></sub> - <i>C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C-OH</i>	-35.1	-62.3	27.2	77.5	-60.7	25.6	72.9
<i>S-C</i> <sub><math>\beta</math></sub> - <i>C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>N</i>	106.1	172.3	66.2	62.4	175.8	69.7	65.7
<i>N-C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C-O</i>	22.5	0.9	21.6	96.0	3.2	19.3	85.9
<i>N-C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C-OH</i>	-162.3	177.3	339.7	209.2	179.0	341.3	210.3

Elemento	Inicial	PR-AuCys-T			MR-AuCys-T		
		Final	Cambio	$\Delta$ %	Final	Cambio	$\Delta$ %
<i>S-Au</i> <sub>1</sub>	2.50	2.50	0.00	0.2	2.48	0.02	0.9
<i>S-Au</i> <sub>2</sub>	2.50	2.50	0.00	0.0	2.49	0.01	0.4
<i>N-C</i> <sub><math>\alpha</math></sub>	1.49	1.46	0.03	1.9	1.46	0.03	1.7
<i>C-O</i>	1.24	1.23	0.01	0.8	1.23	0.01	0.9
<i>C-OH</i>	1.35	1.35	0.00	0.3	1.35	0.00	0.2
<i>C</i> <sub><math>\beta</math></sub> - <i>S</i>	1.88	1.86	0.02	1.3	1.86	0.02	1.1
<i>C-C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>N</i>	105.9	108.4	2.6	2.4	108.9	3.1	2.9
<i>C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C-O</i>	119.1	120.9	1.8	1.5	121.8	2.8	2.3
<i>C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C-OH</i>	116.9	118.0	1.0	0.9	117.1	0.1	0.1
<i>C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C</i> <sub><math>\beta</math></sub> - <i>S</i>	118.0	111.2	6.8	5.8	113.9	4.1	3.5
<i>C</i> <sub><math>\beta</math></sub> - <i>C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C-OH</i>	35.1	59.0	23.9	68.1	62.0	26.9	76.5
<i>S-C</i> <sub><math>\beta</math></sub> - <i>C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>N</i>	-106.1	-177.4	71.4	67.3	-171.8	65.7	61.9
<i>N-C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C-O</i>	-22.5	-4.6	17.9	79.7	-1.3	21.2	94.4
<i>N-C</i> <sub><math>\alpha</math></sub> - <i>C-OH</i>	162.3	179.6	17.2	10.6	-177.6	339.9	209.4

En la tabla 4.5 se muestran los datos estructurales de los enantiómeros *L* y *R* de la cisteína antes y después de su adsorción en los enantiómeros *P* y *M* del cúmulo de *Au*<sub>34</sub>.

A partir de los datos de la cisteína contenidos en la tabla 4.5 y los datos de la faceta contenidos en la tabla 4.4, para las cuatro combinaciones de enantiómeros, puede verse que estas se reducen a dos, como lo muestra la similitud de las medidas de *PL* con *MR*, y de *PR* con *ML*. Únicamente los ángulos diedros presentan cambios significativos luego de la optimización; nótese sin embargo que al pasar de un enantiómero al otro se invierte la forma de medir los ángulos diedros y se presenta un cambio de signo.

El sistema formado por el cúmulo de oro y la cisteína adsorbida es energéticamente más estable que los componentes del sistema por separado, de lo contrario difícilmente ocurriría el proceso de adsorción. Una magnitud utilizada para clasificar este tipo de sistemas se denomina *energía de adsorción*, la cual es básicamente la diferencia en la energía total entre el sistema adsorbido y la suma de las energías totales de sus componentes por separado: una mayor energía de adsorción implica un sistema más estable.

En este trabajo calculamos la energía de adsorción usando la siguiente fórmula [1]:

$$E_{ad} = E_{total}(\text{sistema}) - \left\{ E_{total}(\text{cúmulo}) + E_{total}(\text{cisteína}) - \frac{1}{2}E_{total}(H_2) \right\}, \quad (4.1.1)$$

en donde se utilizan las energías correspondientes a los enantiómeros involucrados del cúmulo de oro y de la cisteína. El último término en la fórmula (4.1.1) se incluye para tomar en cuenta el hecho de que el grupo tiol de la cisteína debe perder un átomo de hidrógeno durante el proceso de adsorción. Con esta fórmula las energías de adsorción de los sistemas estables son negativas y las *mayores* son aquellas mayores en valor absoluto.

**Tabla 4.6:** Valores de la energía total [*eV*] antes y después del proceso de adsorción de las configuraciones consideradas en el modo tiol.

Configuración	Energía inicial	Energía final	Cambio
PL-AuCys-T	-32577.686861	-32627.813886	50.127
PR-AuCys-T	-32577.696699	-32627.606462	49.910
ML-AuCys-T	-32577.696699	-32627.594070	49.897
MR-AuCys-T	-32577.686861	-32627.815321	50.128

Usando en la fórmula (4.1.1) las energías finales de las configuraciones consideradas (tabla 4.6) y las obtenidas luego de optimizar por separado<sup>1</sup> los enantiómeros del cúmulo de oro, de la cisteína, y la molécula de  $H_2$  (tabla 4.7), encontramos las energías de adsorción que se muestran en la tabla 4.8:

<sup>1</sup>Con la misma metodología.



**Tabla 4.7:** Energías finales [eV] de los componentes del sistema optimizados por separado.

Elemento	Energía final
$Au_{34}$	-30646.371172
Cisteína	-1996.372011
$H_2$	-31.365465

**Tabla 4.8:** Energía de adsorción [eV] en modo tiol de las configuraciones consideradas.

Configuración	Energía de adsorción
PL-AuCys-T	-0.753
PR-AuCys-T	-0.546
ML-AuCys-T	-0.534
MR-AuCys-T	-0.755

La enantioselectividad de un sistema quiral consiste en la capacidad de dicho sistema para diferenciar los casos en que se presenta una combinación de enantiómeros u otra, por medio de variaciones en algunas de sus propiedades como puede ser la energía.

La adsorción enantioespecífica se refiere en este trabajo a la diferencia en energías de adsorción obtenidas al usar las distintas combinaciones de enantiómeros de los componentes del sistema.

Como puede verse en las tablas 4.6 y 4.8, las cuatro configuraciones también se reducen a dos desde un punto de vista energético, por lo que para obtener la adsorción enantioespecífica restamos las energías de adsorción para cada par ( $PL$  con  $PR$ , y  $ML$  con  $MR$ ) y tomamos el promedio. En este caso encontramos una *adsorción enantioespecífica* para el modo tiol de:

$$214 \text{ meV}$$

El hecho de que las cuatro configuraciones se reduzcan a dos puede entenderse considerando que en última instancia la energía y demás propiedades del sistema dependen de las distancias relativas entre los átomos que lo forman y no de su orientación. Calculemos por ejemplo la energía  $E_{PL}$  de la configuración  $PL$  aplicando el hamiltoniano  $\hat{H}$  a la matriz del sistema  $\mathbf{S}_{PL}$ :

$$\hat{H}\mathbf{S}_{PL} = E_{PL}\mathbf{S}_{PL}; \quad \mathbf{S}_{PL} = \mathbf{Au}_{34}^P + \mathbf{Cys}_L. \quad (4.1.2)$$

Los enantiómeros del cúmulo y de la cisteína están relacionados entre sí por medio de la matriz de reflexión  $R^2$ :

$$\mathbf{Au}_{34}^M = R\mathbf{Au}_{34}^P, \quad \mathbf{Cys}_R = R\mathbf{Cys}_L,$$

con lo que las energías  $E_{PL}$  y  $E_{MR}$  están relacionadas:

$$\begin{aligned} E_{MR}\mathbf{S}_{MR} &= \hat{H}\mathbf{S}_{MR} = \hat{H}(\mathbf{Au}_{34}^M + \mathbf{Cys}_R) = \hat{H}R(\mathbf{Au}_{34}^P + \mathbf{Cys}_L) \\ &= R\hat{H}(\mathbf{Au}_{34}^P + \mathbf{Cys}_L) = RE_{PL}\mathbf{S}_{PL} = E_{PL}R\mathbf{S}_{PL} \\ &= E_{PL}\mathbf{S}_{MR}. \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

---

<sup>2</sup>Definida en la página 47.

## 4.2. Modo tiol-amino de adsorción

Estudios previos con  $Au_{55}$  sugieren que se obtiene una mayor energía de adsorción al hacer interactuar simultáneamente los grupos funcionales tiol y amino de la cisteína con el cúmulo de oro [2]. Para estudiar este caso se partió de la configuración *Side Bridge 2* de la sección anterior, a partir de la cual se generaron 4 configuraciones con el grupo amino interactuando en diferentes sitios (3 *top* y uno *bridge*, figura 3.5) de la misma faceta del cúmulo de oro, y el grupo tiol interactuando con el mismo sitio *bridge*. La longitud de enlace inicial considerada entre el átomo de nitrógeno y el oro fue de alrededor de 2.4 Å.

**Tabla 4.9:** Configuraciones preliminares para el modo tiol-amino ordenadas de menor a mayor de acuerdo con su energía final [eV]. En la figura 3.5 se pueden apreciar dichas configuraciones.

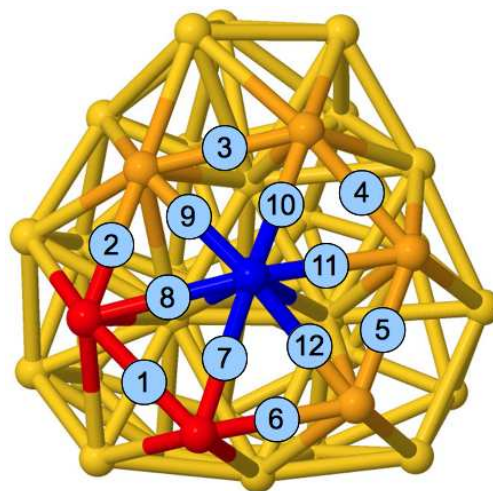
Configuración	Energía inicial	Energía final	Diferencia
Center	-32581.065779	-32628.140383	-47.075
Bridge	-32582.361385	-32627.941101	-45.580
Left	-32580.911323	-32627.841525	-46.930
Right	-32580.451337	-32627.715399	-47.264

### 4.2.1. Sitio de adsorción más probable

En la tabla 4.9 se ve que la configuración con mayor energía de adsorción del enantiómero *L* de la cisteína en el modo tiol-amino es la *Center* (**B** en la figura 3.5), que involucra al átomo de oro ubicado en el centro de la faceta del cúmulo *P*. Esta configuración es del tipo *top* para el grupo amino como en el caso del  $Au_{55}$  [2]. Las tablas 4.10 y 4.11 muestran los cambios estructurales de la configuración *center*.

**Tabla 4.10:** Cambios en la longitud [Å] de los enlaces de la faceta de adsorción para el modo tiol-amino de la configuración *Center*. Se muestra el enantiómero *P* del  $Au_{34}$ .

Tamaño	Inicial	Final	Cambio	%
1	2.79	3.08	0.29	10.4
2	2.78	2.77	0.01	0.3
3	2.90	3.06	0.16	5.6
4	2.77	2.81	0.04	1.4
5	2.77	2.80	0.04	1.3
6	2.75	2.79	0.04	1.4
7	2.80	2.88	0.08	3.0
8	2.93	3.08	0.15	5.3
9	2.81	2.82	0.01	0.5
10	2.79	2.82	0.03	1.1
11	2.85	2.86	0.02	0.6
12	2.86	2.90	0.04	1.5

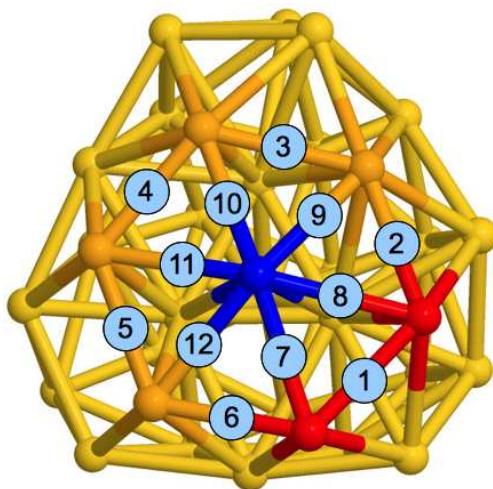


**Tabla 4.11:** Cambios en el enantiómero *L* de la cisteína adsorbido en la configuración *center* en el modo tiol-amino. Las longitudes están en Å y los ángulos en grados.

Elemento	Inicial	Final	Cambio	%
$S-Au_1$	2.50	2.52	0.02	0.7
$S-Au_2$	2.50	2.54	0.04	1.7
$N-Au$	2.35	2.49	0.14	6.0
$N - C_\alpha$	1.49	1.47	0.02	1.0
$C - O$	1.24	1.23	0.01	0.7
$C - OH$	1.35	1.35	0.00	0.1
$C_\beta - S$	1.88	1.86	0.03	1.4
$C - C_\alpha - N$	105.9	106.1	0.2	0.2
$C_\alpha - C - O$	119.1	119.7	0.6	0.5
$C_\alpha - C - OH$	116.9	118.3	1.4	1.2
$C_\alpha - C_\beta - S$	118.0	117.5	0.5	0.4
$C_\beta - C_\alpha - C - OH$	-35.1	-27.5	7.7	-21.8
$S - C_\beta - C_\alpha - N$	106.1	96.7	9.4	8.8
$N - C_\alpha - C - O$	22.5	31.4	8.9	39.7
$N - C_\alpha - C - OH$	-162.3	-154.6	7.7	-4.8

#### 4.2.2. Adsorción enantioespecífica para el modo tiol-amino

La configuración *Center* es la *PL-AuCys-TA* mostrada en la figura 3.7 (a). Para estudiar la adsorción enantioespecífica se exploraron las otras 3 combinaciones de los enantiómeros correspondientes: *PR-AuCys-TA*, *ML-AuCys-TA*, y *MR-AuCys-TA*. Para identificar las medidas de los enlaces de la faceta de adsorción de los enantiómeros *P* y *M* del cúmulo pueden consultarse la figura de la tabla 4.10 y la figura 4.2, respectivamente.



**Figura 4.2:** Enantiómero *M* del cúmulo de  $Au_{34}$ .

**Tabla 4.12:** Cambios en las 4 configuraciones consideradas en el modo tiol-amino. Se usó una notación abreviada. Las longitudes están en Å.

		PL-AuC-TA		PR-AuC-TA		ML-AuC-TA		MR-AuC-TA	
#	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>	<i>Cambio</i>	<i>Final</i>	<i>Cambio</i>	<i>Final</i>	<i>Cambio</i>	<i>Final</i>	<i>Cambio</i>
1	2.79	3.02	0.23	2.94	0.15	2.94	0.15	3.02	0.23
2	2.78	2.80	0.02	2.75	0.04	2.75	0.04	2.80	0.02
3	2.90	2.98	0.08	2.97	0.07	2.97	0.07	2.98	0.08
4	2.77	2.79	0.02	2.79	0.02	2.79	0.02	2.79	0.02
5	2.77	2.85	0.08	2.81	0.04	2.81	0.04	2.85	0.08
6	2.75	2.79	0.03	2.84	0.09	2.84	0.09	2.79	0.03
7	2.80	2.88	0.08	2.97	0.17	2.97	0.17	2.88	0.08
8	2.93	3.00	0.08	2.89	0.04	2.89	0.04	3.00	0.08
9	2.81	2.81	0.01	2.82	0.01	2.82	0.01	2.81	0.00
10	2.79	2.81	0.02	2.82	0.03	2.82	0.03	2.81	0.02
11	2.85	2.82	0.03	2.82	0.03	2.82	0.03	2.82	0.03
12	2.86	2.92	0.06	2.82	0.04	2.82	0.04	2.92	0.06

**Tabla 4.13:** Variación porcentual de los enlaces de la faceta de adsorción en el modo tiol-amino.

	PL-T	PR-T	ML-T	MR-T
#	$\Delta \%$	$\Delta \%$	$\Delta \%$	$\Delta \%$
1	8.3	5.4	5.5	8.3
2	0.6	1.3	1.3	0.6
3	2.8	2.5	2.5	2.9
4	0.8	0.7	0.7	0.8
5	2.9	1.5	1.5	2.9
6	1.2	3.2	3.2	1.2
7	2.8	6.1	6.1	2.8
8	2.7	1.3	1.3	2.7
9	0.2	0.5	0.5	0.2
10	0.8	1.0	1.0	0.8
11	0.9	1.0	1.0	0.9
12	2.0	1.4	1.3	2.1

Las tablas 4.12 y 4.13 muestran las variaciones en la longitud de los enlaces de las facetas del cúmulo para las cuatro configuraciones consideradas en el modo tiol-amino de adsorción antes y después de la optimización.

**Tabla 4.14:** Cambios en los enantiómeros de la cisteína tras la adsorción en modo tiol-amino. Las longitudes están en Å y los ángulos en grados.

Elemento	PL-AuCys-TA				ML-AuCys-TA		
	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>	<i>Cambio</i>	$\Delta$ %	<i>Final</i>	<i>Cambio</i>	$\Delta$ %
<i>S-Au<sub>1</sub></i>	2.50	2.55	0.05	1.9	2.57	0.07	2.9
<i>S-Au<sub>2</sub></i>	2.50	2.52	0.02	0.9	2.49	0.01	0.4
<i>N-Au</i>	2.35	2.50	0.15	6.4	2.53	0.18	7.7
<i>N-C<sub>α</sub></i>	1.49	1.47	0.02	1.3	1.46	0.02	1.4
<i>C-O</i>	1.24	1.23	0.01	0.7	1.22	0.01	1.1
<i>C-OH</i>	1.35	1.35	0.00	0.0	1.35	0.00	0.3
<i>C<sub>β</sub>-S</i>	1.88	1.86	0.03	1.4	1.86	0.02	1.2
<i>C-C<sub>α</sub>-N</i>	105.9	106.6	0.7	0.7	105.5	0.3	0.3
<i>C<sub>α</sub>-C-O</i>	119.1	120.5	1.4	1.2	119.3	0.2	0.2
<i>C<sub>α</sub>-C-OH</i>	116.9	117.5	0.5	0.4	117.7	0.8	0.7
<i>C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-S</i>	118.0	118.4	0.3	0.3	121.3	3.3	2.8
<i>C<sub>β</sub>-C<sub>α</sub>-C-OH</i>	-35.1	-28.0	7.1	20.1	-12.9	22.2	63.2
<i>S-C<sub>β</sub>-C<sub>α</sub>-N</i>	106.1	94.0	12.1	11.4	74.5	31.6	29.8
<i>N-C<sub>α</sub>-C-O</i>	22.5	30.7	8.2	36.5	41.8	19.4	86.3
<i>N-C<sub>α</sub>-C-OH</i>	-162.3	-155.6	6.8	4.2	-142.6	19.7	12.2

Elemento	PR-AuCys-TA				MR-AuCys-TA		
	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>	<i>Cambio</i>	$\Delta$ %	<i>Final</i>	<i>Cambio</i>	$\Delta$ %
<i>S-Au<sub>1</sub></i>	2.50	2.58	0.08	3.1	2.55	0.05	2.1
<i>S-Au<sub>2</sub></i>	2.50	2.49	0.01	0.4	2.52	0.02	0.7
<i>N-Au</i>	2.35	2.53	0.18	7.5	2.49	0.14	6.1
<i>N-C<sub>α</sub></i>	1.49	1.46	0.02	1.4	1.46	0.02	1.4
<i>C-O</i>	1.24	1.23	0.01	1.1	1.23	0.01	0.6
<i>C-OH</i>	1.35	1.35	0.00	0.3	1.35	0.00	0.1
<i>C<sub>β</sub>-S</i>	1.88	1.86	0.02	1.2	1.86	0.03	1.4
<i>C-C<sub>α</sub>-N</i>	105.9	105.6	0.3	0.3	106.7	0.9	0.8
<i>C<sub>α</sub>-C-O</i>	119.1	119.8	0.7	0.6	120.7	1.6	1.4
<i>C<sub>α</sub>-C-OH</i>	116.9	117.6	0.6	0.5	117.1	0.1	0.1
<i>C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-S</i>	118.0	121.5	3.4	2.9	118.5	0.4	0.4
<i>C<sub>β</sub>-C<sub>α</sub>-C-OH</i>	35.1	12.6	22.5	64.1	30.7	4.4	12.5
<i>S-C<sub>β</sub>-C<sub>α</sub>-N</i>	-106.1	-75.5	30.6	28.8	-94.9	11.2	10.5
<i>N-C<sub>α</sub>-C-O</i>	-22.5	-42.2	19.7	87.9	-28.5	6.0	26.7
<i>N-C<sub>α</sub>-C-OH</i>	162.3	142.2	20.1	12.4	157.9	4.4	2.7

En el modo tiol-amino de adsorción las cuatro configuraciones también se reducen a dos, y se aprecia en las tablas 4.12, 4.13 y 4.14 que tras la adsorción los enlaces involucrados tanto de la faceta del cúmulo como de la cisteína se relajan (incluso más que en el modo tiol). Nuevamente los cambios más significativos se presentan en los ángulos diedros.

Las energías totales antes y después del proceso de adsorción en el modo tiol-amino de las configuraciones generadas con los enantiómeros se muestran en la tabla 4.15:

**Tabla 4.15:** Valores de la energía total [ $eV$ ] antes y después del proceso de adsorción en el modo tiol-amino de las configuraciones analizadas.

Configuración	Energía inicial	Energía final	Cambio
PL-AuCys-TA	-32581.077588	-32628.118858	47.041
PR-AuCys-TA	-32581.207923	-32627.798786	46.591
ML-AuCys-TA	-32581.207923	-32627.803681	46.596
MR-AuCys-TA	-32581.077588	-32628.109468	47.032

Usando esa información junto con la de la tabla 4.7 en la fórmula (4.1.1) obtenemos las energías de adsorción para el modo tiol-amino (tabla 4.16):

**Tabla 4.16:** Energía de adsorción [ $eV$ ] en modo tiol-amino de las configuraciones consideradas.

Configuración	Energía de adsorción
PL-AuCys-TA	-1.058
PR-AuCys-TA	-0.738
ML-AuCys-TA	-0.743
MR-AuCys-TA	-1.049

En el modo tiol-amino de adsorción, como puede verse en las tablas 4.15 y 4.16, las cuatro configuraciones también se reducen a 2. De la misma manera se observa que en este caso el sistema alcanza energías totales menores que en el modo tiol de adsorción, lo cual puede entenderse por haber mayor interacción del cúmulo con la cisteína en el modo tiol-amino. Análogamente al caso tiol, encontramos una *adsorción enantioespecífica* para el *modo tiol-amino* de:

$$313 \text{ meV}$$

Los valores obtenidos en ambos modos de adsorción son del mismo orden de magnitud pero superan a los reportados para la adsorción enantioespecífica de cisteína en un cúmulo de  $Au_{55}$  [2] y en superficies quirales de  $Au(17\ 11\ 9)$  [57], los cuales son del orden de 100  $meV$  y de 140  $meV$ , respectivamente.

### 4.3. Análisis del posible origen de la adsorción enantioespecífica

La clave para explicar la adsorción enantioespecífica de la cisteína al ser adsorbida en cúmulos de  $Au_{55}$  resultó ser la posición del grupo carboxilo [2]. En esta sección se presenta un análisis de la posición *final* del grupo carboxilo de la cisteína con el fin de explorar si el origen de la enantioselectividad en el cúmulo de  $Au_{34}$  es similar al del  $Au_{55}$ . Como se ha mostrado previamente solo es pertinente considerar dos configuraciones: manteniendo el cúmulo fijo ( $Au_{34}$ , M) se usarán los dos enantiómeros de la cisteína. Así mismo sólo se considerará el modo tiol-amino de adsorción por ser este el caso en que la interacción del cúmulo con el grupo carboxilo tiene relevancia.

#### 4.3.1. Interacción con los átomos de oro más cercanos al grupo carboxilo

El  $Au_{34}$  considerado es un cúmulo con dimensiones bastante reducidas<sup>3</sup>, al menos en comparación con el  $Au_{55}$ , y no es considerablemente mayor que la cisteína. Debido a lo anterior es necesario estudiar la interacción de la cisteína con los átomos del cúmulo más cercanos *independientemente* de si pertenecen a la “faceta de adsorción” o no. En las tablas 4.17 y 4.18 se muestran las distancias de los átomos del grupo carboxilo con los 7 átomos de oro más cercanos para los casos *ML* y *MR*, mismos que se ilustran en las figuras 4.3 y 4.4, respectivamente.

Tabla 4.17: Átomos más cercanos *ML*.

Distancias [Å]				
	C	H	O1	O2
Au01	3.65	4.33	3.76	4.42
Au07	3.78	3.06	4.43	3.57
Au05	4.31	4.60	4.17	4.49
Au04	4.79	4.43	5.56	5.10
Au02	4.89	—	4.23	5.77
Au03	5.54	—	5.22	—
Au06	5.60	—	—	—
Au13	—	5.54	—	5.84
Au10	—	5.87	—	6.25
Au08	—	5.87	—	—
Au14	—	—	5.49	—
Suma	32.58	33.69	32.87	35.44

Tabla 4.18: Átomos más cercanos *MR*.

Distancias [Å]				
	C	H	O1	O2
Au04	3.22	3.07	3.64	3.35
Au06	3.64	4.73	3.08	4.41
Au01	3.93	4.72	4.08	4.86
Au03	4.99	—	4.41	6.19
Au07	5.04	4.61	—	5.30
Au09	5.50	5.63	5.40	5.69
Au08	5.95	5.31	—	5.84
Au10	—	6.35	—	—
Au11	—	—	5.60	—
Au12	—	—	5.72	—
Suma	32.28	34.41	31.92	35.64

<sup>3</sup>No sobrepasa los 9Å de separación entre sus átomos más alejados.

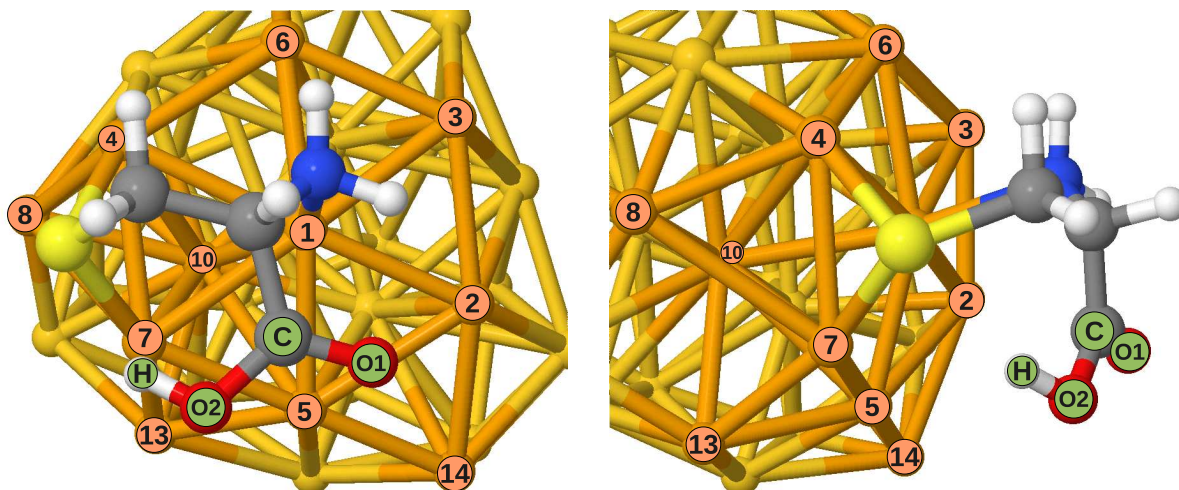


Figura 4.3: Átomos más cercanos al grupo carboxilo para la configuración *ML* en el modo *tiol-amino*.

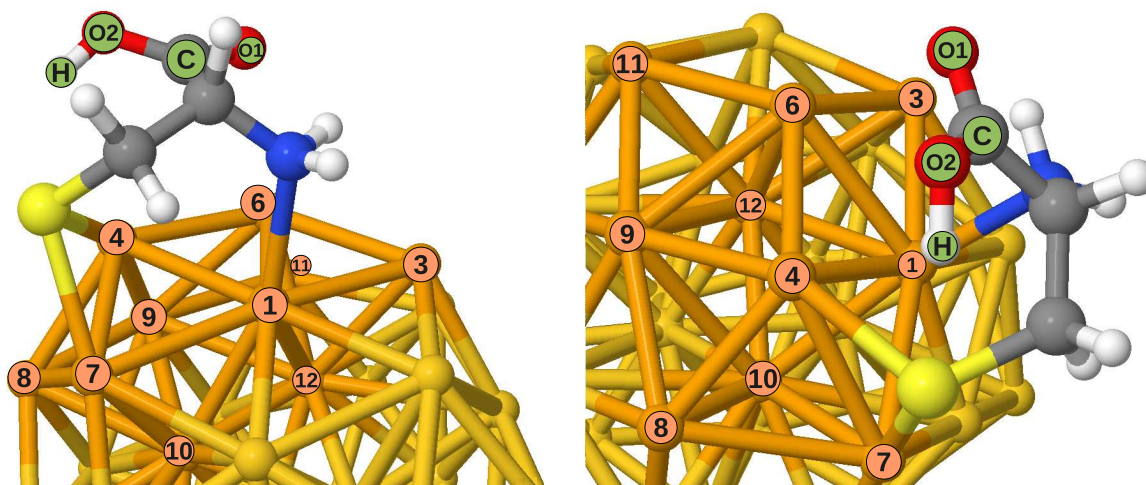


Figura 4.4: Átomos más cercanos al grupo carboxilo para la configuración *MR* en el modo *tiol-amino*.

Puede verse que la energía de adsorción para el modo tiol-amino (tabla 4.16) es *mayor* para la configuración en las que los átomos del grupo carboxilo están en general más cerca de los átomos de oro del cúmulo, como puede verificarse en las tablas 4.17 y 4.18, así como en la tabla con datos estructurales 4.14: la configuración *MR* tiene mayor energía de adsorción y su grupo carboxilo está más cerca al cúmulo, con longitudes de enlace menores.

Otro indicador utilizado para medir la *proximidad* del grupo carboxilo al cúmulo es la suma de las distancias entre los átomos del grupo y los átomos del cúmulo más cercanos, el cual es consistente con el criterio anterior en que la configuración *MR*, que es la que tiene la energía de adsorción mayor, tiene a su grupo carboxilo más cerca del cúmulo.



Considerando lo anterior podemos concluir lo siguiente respecto al sistema estudiado:

- Dado que las dimensiones del cúmulo de  $Au_{34}$  son más reducidas que las del  $Au_{55}$  no puede emplearse en el primero el término *faceta de adsorción* con tanta propiedad como en el segundo, razón por la cual no puede discriminarse la interacción de la cisteína con átomos de oro que no pertenezcan a dicha faceta.
- El comportamiento del  $Au_{34}$  al adsorber la cisteína es semejante al observado con el  $Au_{55}$ , notándose que mientras más estrechamente enlazada esté la cisteína al cúmulo, y mientras más próximo se encuentre el grupo carboxilo a este último, mayor energía de adsorción se obtendrá.

### 4.3.2. Variación de los ángulos diedros de la cisteína

Como se observa en la tabla 4.14 para el modo tiol-amino de adsorción, los ángulos diedros de la cisteína son las cantidades que experimentan mayor variación tras el proceso. Ya que dichos ángulos definen la orientación espacial de la cisteína, lo anterior significa que la cisteína experimenta un proceso de “reajuste interno” durante el proceso de adsorción.

En la tabla 4.19 se muestran los ángulos diedros de los enantiómeros de la cisteína antes y después del proceso de adsorción en el modo tiol-amino. Puede verse que para la cisteína izquierda de la configuración  $PL^4$  los cambios de su estructura interna fueron menores que para el otro enantiómero.

**Tabla 4.19:** Ángulos diedros de los enantiómeros de la cisteína en el modo tiol-amino de adsorción.

Elemento	Izquierdo ( $PL$ )			Derecho ( $PR$ )		
	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>	<i>Cambio %</i>	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>	<i>Cambio %</i>
$C_\beta - C_\alpha - C - OH$	-35.1	-28.0	20.1	35.1	12.6	64.1
$S - C_\beta - C_\alpha - N$	106.1	94.0	11.4	-106.1	-75.5	28.8
$N - C_\alpha - C - O$	22.5	30.7	36.5	-22.5	-42.2	87.9
$N - C_\alpha - C - OH$	-162.3	-155.6	4.2	162.3	142.2	12.4

De acuerdo con los datos anteriores, la enantioselectividad podría explicarse en función de la distorsión observada en la estructura interna de la cisteína con respecto a su configuración inicial. La estructura inicial de la cisteína corresponde al caso en que esta se encuentra optimizada luego de ser adsorbida en un cúmulo de  $Au_{55}$  [2], por lo que podemos suponer razonablemente que mientras más se aleje la cisteína del sistema estudiado de esos valores iniciales, su energía total se incrementará más.

<sup>4</sup>Uno de los casos con alta energía de adsorción.

Escrito de otra forma, los sistemas en los que la cisteína adsorbida y optimizada difiere mucho de la cisteína inicial tienen menor energía de adsorción.

La tabla 4.20 muestra los ángulos diedros de los enantiómeros izquierdo y derecho de la cisteína involucrados en las configuraciones *PL* y *PR*, respectivamente, y su comparación con el enantiómero correspondiente de la cisteína en fase gas<sup>5</sup>. Puede verse que la estructura de la cisteína izquierda, correspondiente a la configuración con alta energía de adsorción (*PL*), es la que difiere más de la estructura de la cisteína en fase gas.

**Tabla 4.20:** Ángulos diedros finales de los enantiómeros de la cisteína en el modo tiol-amino de adsorción y por separado en fase gas.

Elemento	Izquierdo ( <i>PL</i> )			Derecho ( <i>PR</i> )		
	<i>Final</i>	<i>Gas</i>	<i>Cambio %</i>	<i>Final</i>	<i>Gas</i>	<i>Cambio</i>
$C_{\beta} - C_{\alpha} - C - OH$	-28.0	30.2	192.8	12.6	-20.5	161.4
$S - C_{\beta} - C_{\alpha} - N$	94.0	47.8	96.8	-75.5	-51.6	46.4
$N - C_{\alpha} - C - O$	30.7	87.5	65.0	-42.2	-77.7	45.7
$N - C_{\alpha} - C - OH$	-155.6	-90.8	71.3	142.2	101.2	40.5

De los datos de la tabla anterior puede interpretarse que para el caso en que el enantiómero de la cisteína es capaz de unirse más estrechamente al cúmulo de  $Au_{34}$  – abandonando la estructura del caso libre – la energía de adsorción es mayor. Cabe destacar que la quiralidad del cúmulo juega un papel importante porque determina con cuál de los enantiómeros de la cisteína se alcanzará la energía de adsorción máxima.

Los resultados del apartado anterior y de este indican que para el sistema en modo tiol-amino:

- Se obtiene mayor energía de adsorción cuando el grupo carboxilo se encuentra más cerca del cúmulo.
- La distorsión estructural de la cisteína adsorbida en  $Au_{34}$  con respecto a la cisteína adsorbida en  $Au_{55}$  es menor en el caso en que se obtiene energía de adsorción máxima.
- La estructura de la cisteína en fase gas se parece menos a la cisteína adsorbida en el caso en que se obtiene energía de adsorción máxima.

<sup>5</sup>Optimizado con la misma metodología.



## Conclusiones

Al igual que en el caso del  $Au_{55}$  [1], la cisteína se adsorbe preferentemente en la faceta con mayor área del  $Au_{34}$ . Dicha adsorción se realiza por parte del grupo tiol en un sitio *bridge*, en concreto en uno que involucra a los átomos de oro de baja coordinación del cúmulo, mientras que el grupo amino lo hace en un sitio *top* de la misma faceta.

Como era de esperarse, el proceso de adsorción en ambos casos produjo ligeras distorsiones en la faceta del  $Au_{34}$  involucrada, en general haciendo que se relajara ligeramente. De la misma manera la cisteína experimentó algunos cambios en su estructura, en general mínimos, salvo en el caso de los ángulos diedros que variaron considerablemente con el fin de acomodar adecuadamente a los grupos funcionales del aminoácido para interactuar con los átomos de oro cercanos.

Ha quedado demostrada la adsorción enantioespecífica de la cisteína en el cúmulo de  $Au_{34}$  tanto cuando se adsorbe el grupo tiol, como cuando se adsorbe además el grupo amino de la misma. Su origen físico se atribuye a la distinta ubicación y fuerza de interacción entre los grupos funcionales de la cisteína y el cúmulo de oro debido al diferente ordenamiento espacial de los grupos funcionales en cada enantiómero del aminoácido.

En el modo tiol-amino de adsorción, que es aquél donde los grupos tiol y amino de la cisteína son adsorbidos simultáneamente en el cúmulo, la energía de adsorción aumenta, lo que indica que la molécula está mejor adsorbida y en general el sistema es más estable; además la adsorción enantioespecífica se incrementa en comparación con el caso donde solamente se adsorbe el grupo tiol.

El origen de la adsorción enantioespecífica en el modo tiol-amino de adsorción se atribuye a la posición del grupo carboxilo con respecto a la “faceta” de adsorción, sin embargo el efecto no se aprecia de la misma forma que en el caso del  $Au_{55}$  ya que el cúmulo de 55

átomos es lo bastante grande con respecto a la cisteína y de hecho puede apreciarse que un enantiómero del aminoácido queda “encima” de la faceta de adsorción, y el otro queda “suspendido” más allá del borde de la misma [1, 2]; las dimensiones reducidas del cúmulo de  $Au_{34}$  impiden una identificación semejante.

Cuando la cisteína es adsorbida en el modo tiol-amino se encontró que las configuraciones<sup>1</sup>  $PL$  y  $MR$ , que son aquellas en las que el grupo carboxilo está más cerca de los átomos del cúmulo, son las que tienen mayor energía de adsorción. Por otro lado, las configuraciones  $PR$  y  $ML$  tienen al grupo carboxilo relativamente alejado del cúmulo y presentan energías de adsorción menores.

Así mismo se encontró que al nivel de teoría utilizado, lo que importa para el cálculo de la energía y otras propiedades estructurales del sistema, es el conjunto total de distancias y la orientación relativa de los átomos. De esta manera las configuraciones  $PL$  y  $MR$ , aunque construidas con enantiómeros opuestos del cúmulo y de la cisteína, presentaron propiedades similares<sup>2</sup>, de la misma forma en que se parecen las configuraciones  $PR$  y  $ML$ . Lo anterior puede verificarse en el caso tiol-amino al comparar entre otras cosas los datos estructurales (tablas: 4.12, 4.14) y energéticos obtenidos (tablas: 4.15, 4.16), donde se ve que las cuatro configuraciones propuestas se reducen a dos.

La quiralidad del cúmulo de  $Au_{34}$  es importante porque la elección de un enantiómero de este determina con cuál enantiómero de la cisteína se obtendrá una energía de adsorción máxima, cosa que pudiera ser de utilidad en algunas aplicaciones. Por ejemplo, puede considerarse un experimento en el que se tenga una muestra racémica de cúmulos de  $Au_{34}$  como los aquí estudiados, a la cual se añada una solución compuesta por enantiómeros  $L$  de cisteína; de acuerdo con los resultados teóricos obtenidos, la cisteína izquierda se unirá preferentemente con los enantiómeros  $P$  del  $Au_{34}$ , permitiendo así una distinción precisa entre los enantiómeros  $M$  y  $P$  del cúmulo.

---

<sup>1</sup>Definidas en la página 45.

<sup>2</sup>Dentro del margen de error inherente a la teoría del funcional de la densidad.

## Estereoquímica molecular

La estereoquímica es una subdisciplina de la química que estudia el arreglo espacial de los átomos en las moléculas, cuya gran importancia radica en que trata problemas en prácticamente todas las áreas de la química. Así mismo la estereoquímica es útil para el estudio de la quiralidad porque permite clasificar los enantiómeros de los compuestos quirales.

### Tipos de isómeros

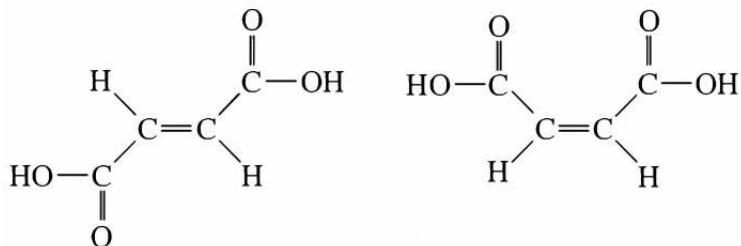
Los *isómeros*<sup>1</sup> son compuestos con la misma fórmula química, pero diferente fórmula estructural. Se trata pues de moléculas formadas por los mismos átomos acomodados en forma distinta. Dos isómeros no necesariamente tienen propiedades similares, a menos que tengan los mismos grupos funcionales. Hay dos tipos principales de isómeros: estructurales y espaciales.

Aquellos isómeros en los que sus átomos están unidos en forma distinta se llaman *isómeros estructurales*, estos normalmente no tienen grupos funcionales en común. En los *isómeros espaciales* o *estereoisómeros*, por el contrario, solo hay diferencias en el acomodo espacial de los componentes. La figura A.1 muestra dos estereoisómeros del ácido buteno-dioico.

Dentro de los estereoisómeros encontramos a los *enantiómeros*, los cuales son estereoisómeros que difieren en que cada uno es la imagen espejo del otro, y no son superponibles. Los enantiómeros tienen, cuando están presentes en un entorno simétrico, propiedades físicas y químicas idénticas, salvo por la capacidad de rotar luz linealmente polarizada: aunque lo hacen en cantidades iguales cada enantiómero lo hace en dirección opuesta.

---

<sup>1</sup>Del griego *ισομερης*, isomerés; isos = “igual”, méros = “parte”.



**Figura A.1:** Dos estereoisómeros del ácido butenodioico: de izquierda a derecha: ácido fumárico y ácido maléico [10].

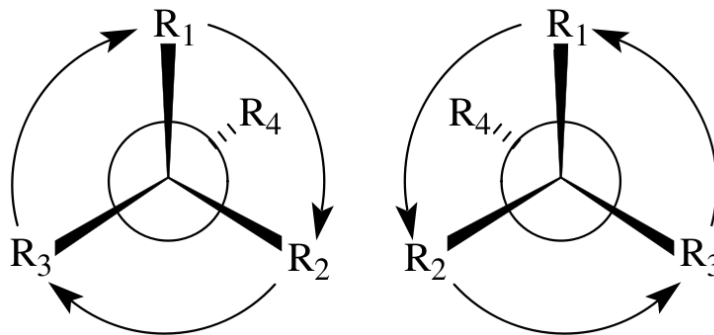
## Clasificación de los enantiómeros

No todas las moléculas quirales son iguales, algunas pueden tener múltiples centros de quiralidad, otras carecer en absoluto de ellos, otras disponer de alguna característica que manifieste mejor su quiralidad. Por lo anterior existen varios métodos para clasificar a los enantiómeros de una molécula quiral, cada uno de ellos apropiado para describir un cierto tipo de molécula.

### Por medio del centro de quiralidad

El método estándar para clasificar enantiómeros basados en su centro de quiralidad es el de *Cahn-Ingold-Prelog* (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry), en el cual uno de ellos puede designarse como *R* o *S*. El procedimiento está basado en las propiedades de simetría de un átomo de carbono tetrahédrico y consta de los siguientes pasos [10, 25]:

- Asignar prioridades a los grupos funcionales unidos al átomo tetrahédrico.
  - ◇ Un grupo tiene mayor prioridad que otro si el elemento enlazado al centro quiral tiene número atómico más grande.
  - ◇ En caso de empate se consideran los siguientes átomos en el grupo funcional.
  - ◇ Los enlaces múltiples duplican o triplican el “peso” del átomo en el cálculo de prioridad.
  - ◇ En el caso de isótopos se toma en cuenta la masa atómica.
- Orientar la molécula de forma que el grupo con menor prioridad quede más lejos (detrás del centro quiral).
- Recorrer el arreglo trigonal formado por los otros grupos funcionales en orden de prioridad decreciente. Si dicho recorrido es en el sentido de las manecillas del reloj la configuración es *R*, de lo contrario es *S*. La figura A.2 muestra los enantiómeros *R* y *S* de una molécula quiral.

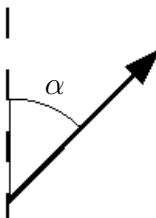


**Figura A.2:** Enantiómeros *R* y *S* de una molécula quiral [9].

### Por medio de la actividad óptica

Cuando se generan moléculas quirales a partir de componentes aquirales se termina inevitablemente con una *mezcla racémica*, esto es, con la misma cantidad de cada enantiómero. Una forma de determinar si se tiene una mezcla racémica es estudiando la forma en que rota la luz linealmente polarizada<sup>2</sup> que incida sobre una muestra: cada enantiómero hace que rote en sentido contrario y en una muestra racémica la rotación neta es cero.

Este tipo de mediciones se efectúan con un polarímetro, el cual es un dispositivo con una fuente de luz monocromática, un filtro polarizador, un porta muestras, y un detector que indica cuanta luz ha sido rotada; las rotaciones a la derecha se consideran positivas, y las muestras que hacen rotar la luz se denominan *ópticamente activas*.



**Figura A.3:** Polarización de  $\alpha^\circ$  ilustrando una rotación positiva.

Los compuestos que rotan la luz hacia la derecha (en el sentido de las manecillas del reloj) se denominan *dextrógiros* y los que giran a la izquierda *levógiros*<sup>3</sup>. A veces se abrevia la clasificación anterior como *d* y *l*, o de acuerdo con la *IUPAC* como (+) y (-) según su dirección de giro. En la figura A.3 se muestra una rotación positiva.

<sup>2</sup>Se trata de un haz de luz en el cual todas sus ondas tienen dirección de vibración paralela; se produce haciendo pasar luz a través de un filtro polarizador.

<sup>3</sup>Del griego *dexios* que significa “a la derecha”, y del latín *laevus* que significa “a la izquierda” [10].

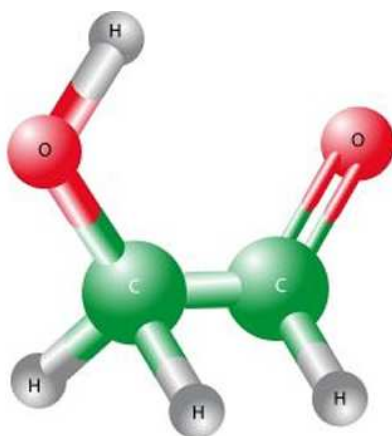


Es importante hacer notar que no existe ninguna relación *a priori* entre la clasificación *R/S* que se hace con respecto al centro de quiralidad y la clasificación (+)/(-) por lo que un enantiómero *R* puede ser en principio tanto (+) como (-). Sin embargo, una vez que se determina experimentalmente que un enantiómero *R* es (+), por ejemplo, el correspondiente *S* será (-).

### Por comparación con otros compuestos

Previo a la aparición de la cristalografía de rayos X, para estudiar la estructura y estereoquímica de las moléculas era necesario someterlas a procesos de degradación para descomponerlas en sus componentes y poderlas caracterizar. Se trataba de procesos largos y difíciles.

Por tal motivo se designó como “unidad” para caracterizar a las moléculas quirales, a una de las más simples de estas que se presentan en la naturaleza: el gliceraldehido (figura A.4).



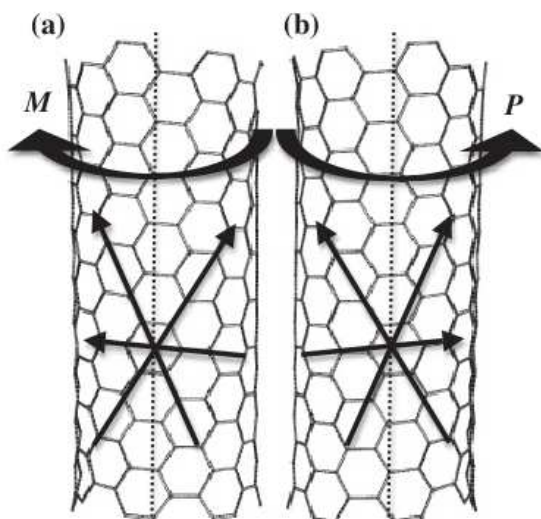
**Figura A.4:** Gliceraldehido, una de las moléculas quirales más simples [58].

El procedimiento consistía en comparar el compuesto quiral en cuestión con alguno de los enantiómeros ya caracterizados del gliceraldehido (+) o D, y (-) o L, y asignar el prefijo correspondiente al nombre del compuesto analizado dependiendo del resultado de la comparación [25].

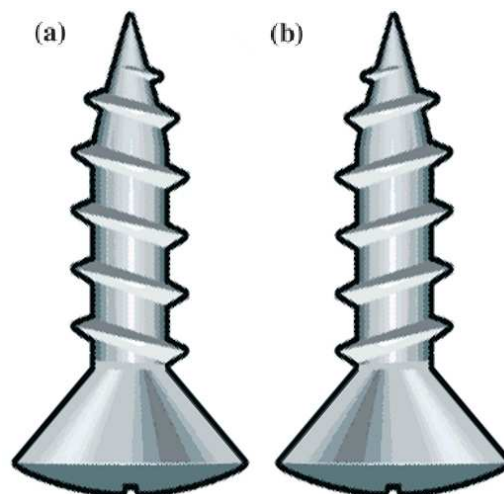
### Por medio de la helicidad

Este procedimiento es particularmente útil para distinguir los enantiómeros de moléculas quirales que carecen de centros de quiralidad, o para moléculas con tantos centros de quiralidad que resulta engorroso analizarlos de manera individual.

Basicamente consiste en seguir la convención de la *IUPAC* para clasificar isómeros helicoidales: “La quiralidad de un entidad molecular con forma helicoidal, de propela o tornillo. Una hélice a la derecha es descrita como *P* (o +), y una a la izquierda como *M* (o -)”. El método se ha desarrollado particularmente en el área de nanotubos de carbono de una o varias capas [59].



**Figura A.5:** Nanotubos de carbono quirales. (a) *M* (izquierdo) y (b) *P* (derecho) [59].



**Figura A.6:** Tornillos. (a) *M* (izquierdo) y (b) *P* (derecho).

En las figuras A.5 y A.6 puede apreciarse la convención para nombrar objetos quirales helicoidales, cuya nomenclatura, compatible con los estándares de la *IUPAC*, es de reciente introducción [59]. Es importante señalar que esta clasificación de los enantiómeros es independiente de las rotación de luz linealmente polarizada que pudiera hacer el material.

## Enantioselectividad

La enantioselectividad se refiere a la propiedad de los enantiómeros de una sustancia para, en circunstancias iguales, comportarse o reaccionar de forma diferente en un determinado entorno. Se trata de un fenómeno exclusivo de sistemas quirales, y desde luego, no en todos los casos se presenta.

Debido a que muchas veces los enantiómeros de una sustancia tienen propiedades distintas, es importante poderlos separar o al menos identificar en una mezcla racémica. Esto es particularmente cierto en el área de farmacia donde la inclusión del enantiómero equivocado de la sustancia activa puede tener consecuencias fatales. Entre los años 1991 y 1996 la producción de productos farmacéuticos como enantiómeros puros se triplicó [7].

En el contexto de los sistemas atómicos la enantioselectividad se refiere al hecho de que el uso de uno u otro enantiómero induce cambios en el valor de alguna cantidad física medible, como por ejemplo la energía de adsorción.

## Aminoácidos

El término *aminoácido* se refiere a cualquier molécula que contiene un grupo amino ( $-NH_2$ ) y un grupo carboxilo ( $-COOH$ ). Lo más usual sin embargo es que se refiera a un *aminoácido*  $\alpha$ , con el grupo amino en el átomo de carbono que está junto al grupo carboxilo [10, 25].

Los aminoácidos son críticos para la vida y tienen muchas funciones en el metabolismo, una particularmente importante es formar proteínas, que no son sino cadenas lineales de aminoácidos. Además son importantes en moléculas biológicas como las coenzimas, y como precursores para la biosíntesis de moléculas. Su estudio tiene mucha relevancia en nutrición y también son usados en la industria para cosas como catálisis quiral y para la producción de plásticos biodegradables y drogas.

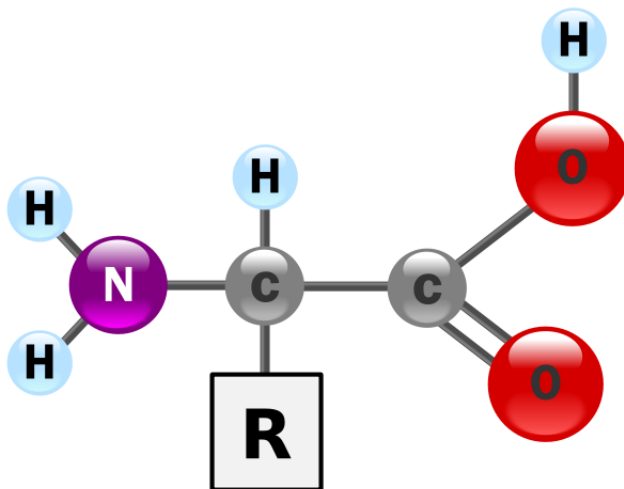
Los primeros aminoácidos fueron descubiertos a principios del siglo XIX. En 1806 los químicos franceses Louis-Nicolas Vauquelin y Pierre Jean Robiquet aislaron por primera vez un aminoácido: la asparagina, en el espárrago. Posteriormente fueron descubiertas la cisteína, la cistina, la glicina y la leucina [60, 61].

### Estructura general

Los aminoácidos  $\alpha$  están compuestos por un grupo amino, un grupo ácido carboxílico, y un sustituyente<sup>1</sup>, todos ellos unidos a un átomo de carbono “central” llamado *carbono*  $\alpha$  el cual es el centro de quiralidad de todos los aminoácidos, con excepción de la glicina. Si hay más átomos de carbono unidos al carbono  $\alpha$ , estos se etiquetan con las siguientes letras:  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc. La figura B.1 muestra la estructura general de un aminoácido  $\alpha$  con sustituyente  $R$ .

---

<sup>1</sup>En química orgánica, un sustituyente es un átomo o grupo de átomos que ocupan el lugar de uno o más átomos de hidrógeno de la cadena principal de un hidrocarburo o de un grupo funcional en particular [34].



**Figura B.1:** Estructura general de un aminoácido  $\alpha$  con sustituyente  $R$  [62].

En prácticamente todos los aminoácidos que se encuentran en la naturaleza el carbono  $\alpha$  tiene configuración ( $S$ ), y su estereoquímica se asemeja a la del L-(+)-gliceraldehído, por lo que se denominan “L-aminoácidos”. Las uniones internas de los aminoácidos se llaman *enlaces péptídicos*.

## Clasificación de los aminoácidos

### Aminoácidos estándar

Hay 20 aminoácidos  $\alpha$ , llamados *aminoácidos estándar*, que se encuentran en prácticamente todas las proteínas. Este tipo de aminoácidos solo difieren en la estructura de los sustituyentes de sus carbonos  $\alpha$  y naturalmente se encuentran en su configuración  $L$ .

### Aminoácidos esenciales

Los seres humanos pueden sintetizar cerca de la mitad de los aminoácidos necesarios para hacer proteínas, los demás, que deben ser ingeridos, se denominan *aminoácidos esenciales*, y son los siguientes: valina (Val), leucina (Leu), treonina (Thr), lisina (Lys), triptófano (Trp), histidina (His), fenilalanina (Phe), isoleucina (Ile), arginina (Arg), metionina (Met) [10, 63].

Las proteínas que contienen todos los aminoácidos esenciales en proporciones correctas se llaman *proteínas completas*, ejemplos de estas se encuentran en la carne, pescado, leche y huevos. Las proteínas de origen vegetal, por el contrario, suelen ser incompletas, y es necesario combinar muchas para obtener todos los aminoácidos esenciales.

<i>Aminoácidos estándar</i>			
Nombre	Símbolo	Abreviación	Grupo funcional
Glicina	G	Gly	Ninguno
Alanina	A	Ala	Alquilo
Valina	V	Val	Alquilo
Leucina	L	Leu	Alquilo
Isoleucina	I	Ile	Alquilo
Fenilalanina	F	Phe	Aromático
Prolina	P	Pro	Estructura cíclica rígida
Serina	S	Ser	Hidroxilo
Treonina	T	Thr	Hidroxilo
Tirosina	Y	Tyr	Fenólico
Cisteína	C	Cys	Tiol
Metionina	M	Met	Sulfuro
Asparagina	N	Asn	Amido
Glutamina	Q	Gln	Amido
Triptófano	W	Trp	Indol
Ácido aspártico	D	Asp	Ácido carboxílico
Ácido glutámico	E	Glu	Ácido carboxílico
Lisina	K	Lys	Amino
Arginina	R	Arg	Guanidino
Histidina	H	His	Anillo imidazon

En las figuras B.4-B.23 se muestran los aminoácidos estándar [64].

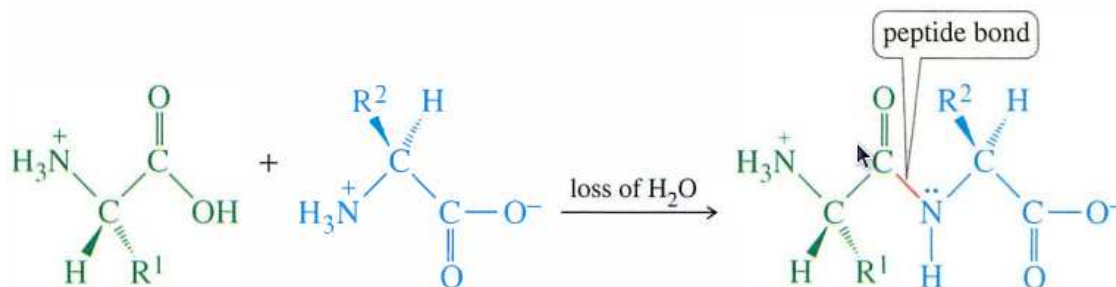
### Según las propiedades de su cadena sustituyente

Dependiendo de las características del sustituyente  $R$  podemos clasificar a los aminoácidos como [65]:

- *Neutros polares, polares, o hidrófilos*: Serina (Ser), Treonina (Thr), Asparagina (Asn), y Glutamina (Gln).
- *Neutros no polares, apolares, o hidrófobos*: Alanina (Ala), Valina (Val), Leucina (Leu), Isoleucina (Ile), Metionina (Met), Fenilalanina (Phe), Tirosina (Tyr), y Triptófano (Trp).
- *Con carga negativa, o ácidos*: Ácido aspártico (Asp) y Ácido glutámico (Glu).
- *Con carga positiva, o básicos*: Lisina (Lys), Arginina (Arg), e Histidina (His).
- *Casos especiales*: Cisteína (Cys), Glicina (Gly), y Prolina (Pro).
- *Aromáticos*: Fenilalanina (Phe), Tirosina (Tyr), y Triptófano (Trp).

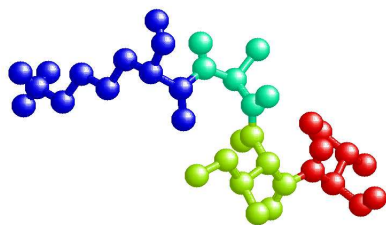
## Enlaces peptídicos

Dado que los aminoácidos contienen un grupo amino y uno carboxilo, son ideales para formar enlaces amidos<sup>2</sup>. En condiciones apropiadas, el grupo amino de una molécula se condensa con el grupo carboxilo de otra, y el resultado es una amida llamada *dipéptido* porque consta de dos aminoácidos. Al enlace amido formado entre los aminoácidos se le denomina *enlace peptídico* [10,34]. En la figura B.2 se muestra la formación de un enlace peptídico.



**Figura B.2:** Enlace peptídico [10].

Un *péptido* es un compuesto formado por dos o más aminoácidos unidos por medio de enlaces amidos entre sus grupos amino y carboxilo, de tal suerte que el grupo amino de uno se une con el grupo carboxilo de otro; a cada aminoácido se le denomina “residuo”. Los *polipéptidos* contienen muchos aminoácidos residuos con un peso molecular total de menos de 5000. Las *proteínas* tienen tantos aminoácidos que alcanzan pesos moleculares de entre 6000 y 40,000,000. Por otro lado, si se tienen pocos aminoácidos residuos el compuesto se llama *oligopéptido*. Los enlaces peptídicos son algo más cortos que los enlaces sencillos porque tienen cierto parecido con los enlaces dobles y son responsables de restringir los giros de la molécula [10]. En la figura B.3 se muestra un oligopéptido.



**Figura B.3:** Oligopéptido [66].

<sup>2</sup>Una *amida* es un compuesto orgánico que contiene un grupo funcional acilo (R-C=O) unido a un átomo de nitrógeno [34].

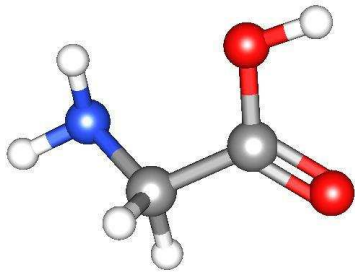


Figura B.4: Gly.

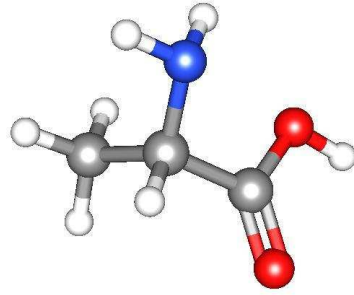


Figura B.5: Ala.

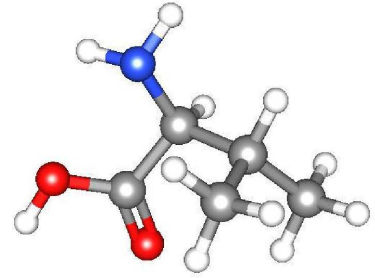


Figura B.6: Val.

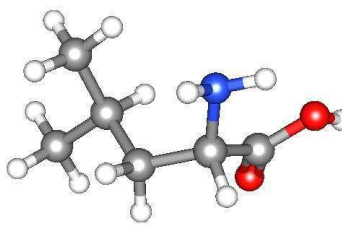


Figura B.7: Leu.

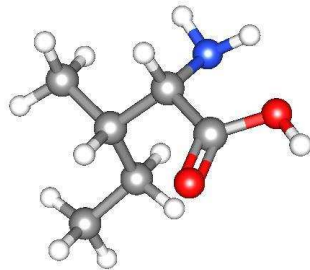


Figura B.8: Ile.

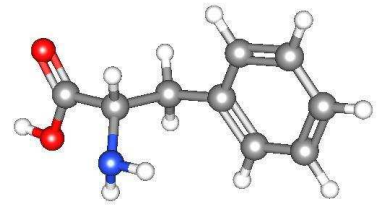


Figura B.9: Phe.

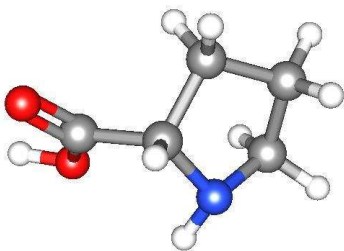


Figura B.10: Pro.

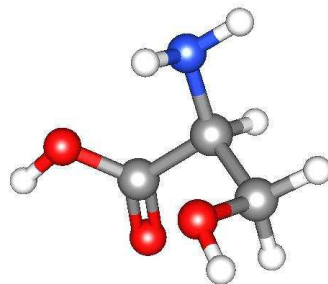


Figura B.11: Ser.

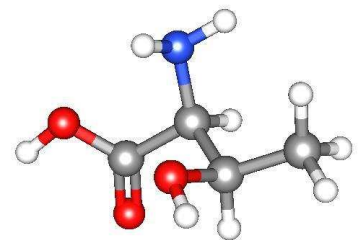


Figura B.12: Thr.



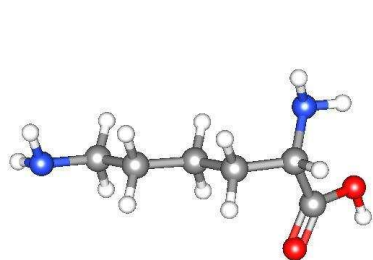


Figura B.13: Tyr.

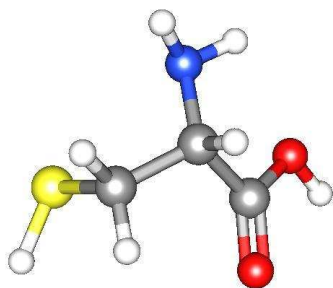


Figura B.14: Cys.

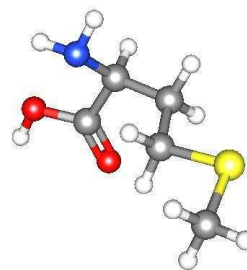


Figura B.15: Met.

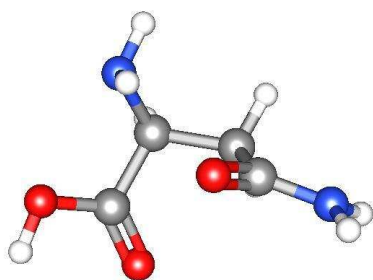


Figura B.16: Asn.

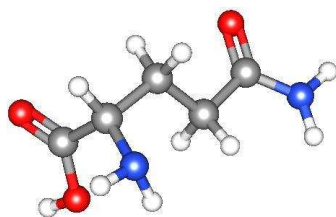


Figura B.17: Gln.

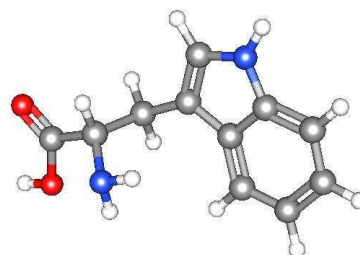


Figura B.18: Trp.

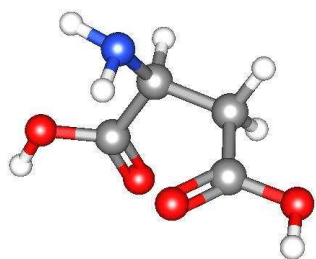


Figura B.19: Asp.

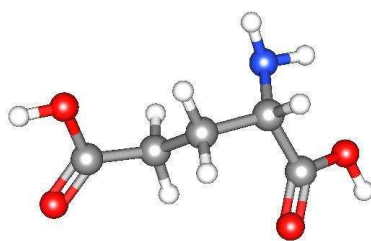


Figura B.20: Glu.

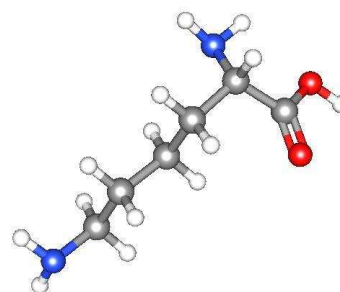


Figura B.21: Lys.

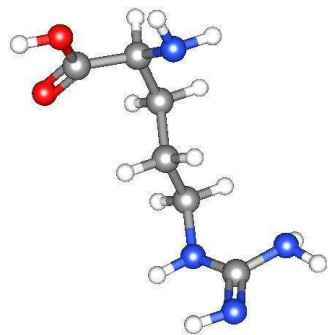


Figura B.22: Arg.

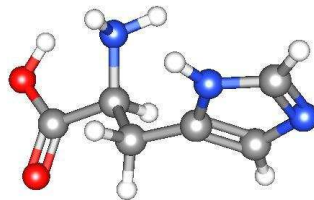


Figura B.23: His.



## Cúmulos atómicos

Un cúmulo atómico es un conjunto de átomos de uno o varios tipos que permanecen unidos por medio de algún tipo de interacción entre ellos. Se diferencian de las moléculas en que estas últimas son la mínima unidad constituyente de un material que tiene sus propiedades, mientras que los cúmulos pueden presentar propiedades muy diferentes al material macroscópico correspondiente (bulto).

### Nanocúmulos

Por su tamaño, los cúmulos formados por entre 2 y  $10^4$  átomos normalmente entran dentro del régimen nanométrico<sup>1</sup> y se denominan nanocúmulos. Las nanopartículas o nanocúmulos (los términos suelen usarse indistintamente en la literatura) se encuentran por sus dimensiones entre los átomos y moléculas, y la materia de “bulto”.

Los nanocúmulos pueden estar formados por prácticamente cualquier elemento de la tabla periódica, y pueden clasificarse de acuerdo a sus componentes como: metálicos, semiconductores, iónicos, de gases raros, o moleculares. Si los cúmulos están formados por un solo tipo de átomo se llaman *homogéneos*, y si están compuestos de varios se llaman *heterogéneos*. Pueden tener carga neta no nula [67].

### Efectos del tamaño

Las propiedades de los nanocúmulos varían con el número de partículas, en particular cuando este es bastante reducido. Dichas variaciones tienen que ver con la relación entre el número de átomos “de superficie” y los de volumen que componen al cúmulo.

---

<sup>1</sup> $1nm = 10^{-9}m$ .

Una forma simple de estimar el tamaño de un cúmulo basado en su número de partículas es el modelo de la gota *LDM* (Liquid Drop Model), en el cual se ignora la estructura interna del cúmulo y se representa este por medio de una esfera de radio  $R$ . La relación puede escribirse en términos del radio de Wigner–Seitz<sup>2</sup>  $r_s$ :

$$R = N^{1/3} r_s, \quad (\text{C.0.1})$$

donde  $N$  es el número de partículas. En la siguiente tabla se muestran los diámetros de cúmulos de oro y cobre [67]:

$N$	$2R$ (nm)	
	Cu	Au
10	0.6	0.7
$10^2$	1.3	1.5
$10^3$	2.8	3.2
$10^4$	6.1	6.8
$10^5$	13.1	14.7
$10^6$	28.2	31.8
$10^7$	60.9	68.5
$10^8$	131.1	147.5

Puede verse que por cada orden de magnitud que aumenta el número de átomos, el diámetro del cúmulo prácticamente se duplica, lo que implica que a medida que aumenta el número de átomos, la proporción entre átomos de superficie y átomos de volumen disminuye. La superficie de un cúmulo es la característica más obvia que lo distingue del material de bulto, y la fracción de átomos de superficie es una medida de qué tanto difiere el cúmulo del bulto. En la figura C.1 se muestra la fracción de átomos de superficie en cúmulos de  $N$  átomos formados de una sección de una red FCC.

Un modelo sencillo para considerar la dependencia de las propiedades de los cúmulos con su número de átomos  $N$  consiste en lo siguiente [67]:

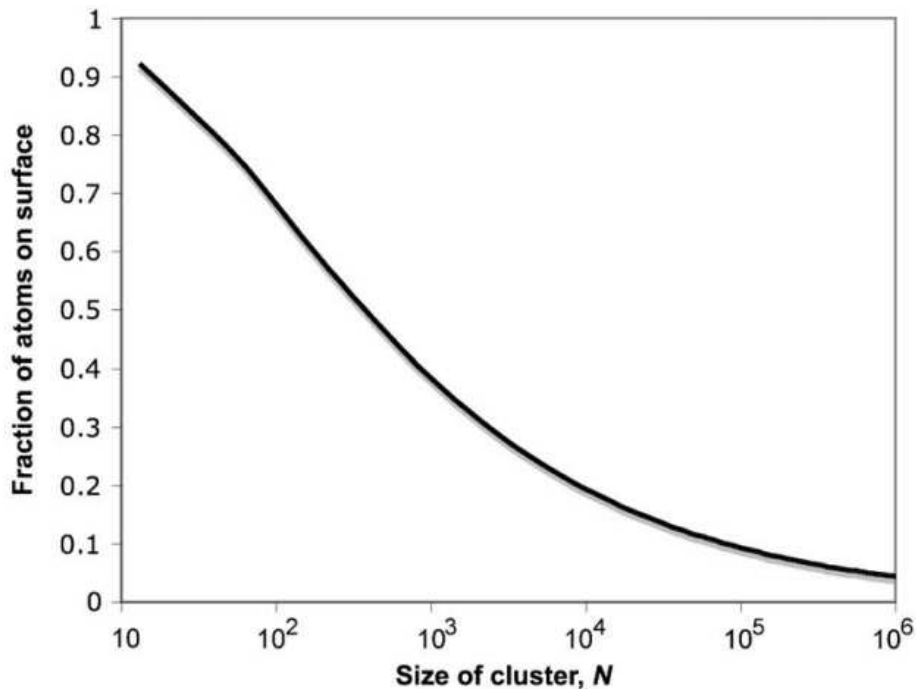
$$X = aN + bN^{2/3}, \quad (\text{C.0.2})$$

donde el primer término es la contribución del bulto y escala con el volumen del cúmulo, y el segundo término es una contribución de superficie que escala con el área superficial y representa la desviación del comportamiento del bulto. Es evidente la convergencia al bulto a medida que se incrementa el número de átomos si se toma (C.0.2) por átomo:

$$x(N) = \frac{X(N)}{N} = a + bN^{-1/3}, \quad \lim_{N \rightarrow \infty} x(N) = a. \quad (\text{C.0.3})$$

El punto de fusión de los cúmulos, por ejemplo, varía con el tamaño, presentando un decremento monótonico a medida que disminuye este último. Al llegar a números de partículas demasiado pequeños se observan comportamientos irregulares, donde un solo átomo puede hacer la diferencia [68], lo anterior debido principalmente a la naturaleza cuántica de las interacciones a esta escala [67]. En nanocúmulos de oro protegidos con tioles se ha observado recientemente que el tamaño influye en la energía de enlace y capacidad de oxidación [69].

<sup>2</sup>En física del estado sólido el radio de Wigner–Seitz está definido como el radio de una esfera cuyo volumen  $v$  es igual al volumen ocupado por un átomo en el material de bulto. Usualmente se expresa en unidades atómicas (au), que corresponden al radio de Bohr:  $1 \text{ au} = 0.05292 \text{ nm}$  [67].



**Figura C.1:** Fracción de átomos de superficie de cúmulos cubo-octahédricos de  $N$  átomos formados de una sección de una red FCC [67].

## Números mágicos

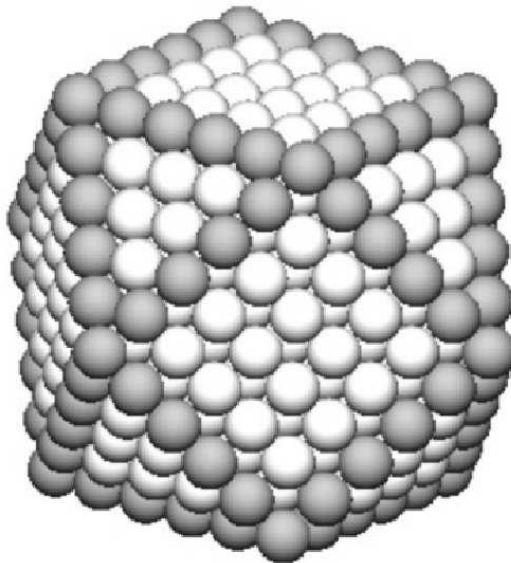
Aunque en principio deberían existir cúmulos compuestos por cualquier número de partículas, en la práctica solo se encuentran cúmulos con valores específicos de  $N$ ; así mismo cuando son producidos se observa que abundan cúmulos de tamaños concretos.

Cuando dos o más átomos se unen para formar un cúmulo, estos se acomodan de forma tal que minimicen la energía del sistema. Si existen varias formas de construir un cúmulo con una cantidad fija de átomos, la más estable será aquella en la que la energía sea mínima, así mismo en un rango de tamaños serán más estables (y por consiguiente tendrán mayor probabilidad de existir) los cúmulos que tengan una energía considerablemente menor que el resto. Al número de átomos de un cúmulo estable se le denomina *número mágico*.

Existen principalmente dos maneras de explicar por qué unos cúmulos son más estables que otros, una de ellas (que se aplica a cúmulos metálicos) considera la estructura electrónica, y la otra tan solo la geometría del cúmulo. El enfoque electrónico consiste en considerar a los electrones de valencia como si estuvieran confinados en una esfera de radio  $R$  (C.0.1) y fueran capaces de completar los niveles electrónicos de una “molécula grande”.

Se considera que los cúmulos donde se consigue llenar completamente un nivel electrónico son particularmente estables [47,67]. De esta forma, para metales monovalentes simples como el  $Na$ , este modelo predice *números mágicos electrónicos* en  $N = 2, 18, 20, 34, \dots$

La oscilación de propiedades como el potencial de ionización (la energía requerida para ionizar un cúmulo) como función del tamaño del cúmulo puede atribuirse a este modelo el cual, con algunos ajustes, ha ayudado a interpretar de manera exitosa resultados experimentales de cúmulos metálicos simples con  $N > 100$  [67].



**Figura C.2:** Cúmulo cubo-octahédrico de 561 átomos cortado de un cristal de bulto FCC, los átomos de las orillas están resaltados para mayor claridad [67].

El enfoque geométrico fue desarrollado observando precisamente a los elementos en los que no sirve el enfoque anterior: los gases raros. Consiste en unir los átomos de la forma más compacta posible, procurando maximizar el número de primeros vecinos y la energía de enlace, esto de acuerdo con lo observado en los gases nobles (salvo el helio) y algunos metales que cristalizan en bulto con estructura FCC.

En la figura C.2 se ejemplifica este enfoque. En la parte central de un cúmulo FCC hay mucha coordinación, que disminuye en los átomos de superficie. Los átomos de las facetas triangulares de la figura tienen el máximo número de vecinos en la superficie (6) y 9 en total, pero los que están en las facetas cuadradas tienen solamente 8 vecinos en total. Se ha encontrado que si se compactan todas las superficies de una estructura puede obtenerse prácticamente un cristal [67]. Los números  $N$  en los que se obtiene una de estas estructuras estables se llaman: *números mágicos geométricos* y también han resultado de utilidad para explicar la estabilidad de muchos cúmulos.

## Producción

Con el fin de estudiar las propiedades de los cúmulos en función del tamaño se busca generar experimentalmente cúmulos de tamaños precisos, para lo cual existen cuatro métodos principalmente [67]:

- *Nanopartículas prefabricadas en fase gaseosa*: Consiste en generar un vapor metálico súper-saturado que se condense en partículas. Estas pueden ser filtradas por medio de su masa y acumuladas en una trampa iónica, depositadas en una superficie, o mezcladas con otro vapor metálico para producir nanopartículas aisladas. Se trata del método más flexible para producir nanopartículas con masas específicas de prácticamente cualquier material.
- *Deposición y auto-ensamblaje en superficies*: En el caso más simple puede ser crecimiento de Volmer-Weber<sup>3</sup> en materiales con poca energía de superficie tales como el grafito, donde puede controlarse hasta cierto punto el tamaño al optimizarse la cobertura, tasa de deposición y temperatura del sustrato; la creación de puntos cuánticos semiconductores es un ejemplo de esta técnica [71, 72]. Una variante más elaborada de este método consiste en hacer el depósito en superficies con patrones naturales, de modo que se formen de manera natural “islas” de material.
- *Métodos de química húmeda*: Estos métodos pueden producir una gran variedad de nanopartículas metálicas de uno o más elementos químicos. La idea es conseguir que las nanopartículas se formen como suspensión en un solvente, el cual es depositado sobre una superficie. Luego, por medio de condiciones de evaporación controlada, las nanopartículas suspendidas se condensan en una monocapa ordenada sobre la superficie.
- *Métodos de “arriba-abajo”*: A diferencia de los métodos anteriores que buscan construir las nanopartículas “ensamblando” sus componentes, estos métodos buscan generarlas como resultado de desgastar materiales de mayor tamaño.

## Cúmulos metálicos

El término *cúmulo*<sup>4</sup> fue creado por el químico F. Albert Cotton en la década de 1960 para referirse a compuestos que contienen enlaces metal-metal. Alternativamente los cúmulos metálicos pueden definirse como un grupo de dos o más átomos metálicos donde existe una cantidad considerable de enlaces metal-metal [67].

---

<sup>3</sup>Es el método más común para crecer películas de materiales, consiste en depositar trozos de material cristalino sobre una superficie de modo que poco a poco se unan para formar una película continua [70].

<sup>4</sup>En inglés, *cluster*.



De este modo, los cúmulos metálicos son todos aquellos que están compuestos por elementos metálicos de uno o varios tipos. Estos cúmulos adquieren sus propiedades principalmente de los elementos que los forman, así como de los agentes que los protegen, y de la compresión mecánica a que están sometidos [38].

Las propiedades físicas más importantes de los cúmulos metálicos pequeños comparados con superficies planas infinitas son el potencial de ionización y la afinidad electrónica, las cuales se aproximan a la función de trabajo de la superficie a medida que el tamaño del cúmulo se incrementa [47].

# Bibliografía

- [1] L.A. Pérez, X. López-Lozano, y I.L. Garzón. *Density functional study of the cysteine adsorption on Au nanoclusters*. Eur. Phys. J. D, **52**, págs. 123–126 (2009).
- [2] X. López-Lozano, L.A. Pérez, y I.L. Garzón. *Enantiospecific Adsorption of Chiral Molecules on Chiral Gold Clusters*. Phys. Rev. Lett., **97** (233401) (2006).
- [3] W.J. Lough y I.W. Wainer (eds.). *Chirality in Natural and Applied Science*. Blackwell Science (2002).
- [4] I.E. Santizo, F. Hidalgo, L.A. Pérez, C. Noguez, y I.L. Garzón. *Intrinsic Chirality in Bare Gold Nanoclusters: The Au<sub>34</sub>- Case*. J. Phys. Chem. C, **112** (45), págs. 17533–17539 (2008).
- [5] *Chirality*. Internet. <http://www.worldlinglo.com/ma/enwiki/es/Chirality>.
- [6] A. Guijarro y M. Yus. *The Origin of Chirality in the Molecules of Life. A Revision from Awareness to the Current Theories and Perspectives of this Unsolved Problem*. The Royal Society of Chemistry (2009).
- [7] G.H. Wagnière. *On Chirality and the Universal Asymmetry*. Verlag Helvetica Chimica Acta (2007).
- [8] *Imagen de los enantiómeros de una molécula quiral*. Internet. <http://www.ehu.es/biomoleculas/moleculas/optica.htm>.
- [9] R.V. Hoffman. *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons (2004).
- [10] L.G. Wade, Jr. *ORGANIC CHEMISTRY*. Prentice Hall (2006).
- [11] R.M.A. Roque-Malherbe. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. CRC Press (2007).
- [12] J. Tóth (ed.). *ADSORPTION. Theory, Modeling, and Analysis*. Marcel Dekker, Inc (2001).

- [13] *Gas Adsorption*. Internet. [http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411L\\_f00/ads/ads\\_1.html](http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411L_f00/ads/ads_1.html).
- [14] D.M. Ruthven. *PRINCIPLES OF ADSORPTION AND ADSORPTION PROCESSES*. John Wiley & Sons (1984).
- [15] W.J. Thomas y B. Crittenden. *Adsorption Technology and Design*. Elsevier Science & Technology Books (1998).
- [16] H. Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solids*. Springer-Verlag (1993).
- [17] *Imagen del átomo de hidrógeno adsorbido cerca de un conductor perfecto*. Internet (17-II-2011). [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Physisorption\\_1.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Physisorption_1.jpg).
- [18] M.C. Desjonqueres y D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics*. Springer (1996).
- [19] “*Physisorption*”. Wikipedia. 2010. Wikipedia Foundation, Inc.. 6 Oct 2010 <<http://en.wikipedia.org/wiki/Physisorption>>.
- [20] K. Oura, V.G. Lifshits, y A.A. Saranin. *Surface Science. An Introduction*. Springer-Verlag (2003).
- [21] I.G. Kaplan. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. John Wiley & Sons (2006).
- [22] J.K. Norsko. *Chemisorption on metal surfaces*. Rep. Prog. Phys., **53**, pág. 1253 (1990).
- [23] E. Fermi. *THERMODYNAMICS*. Dover Publications, Inc. (1956).
- [24] “*Chemisorption*”. Wikipedia. 2010. Wikipedia Foundation, Inc.. 24 Dec 2010 <<http://en.wikipedia.org/wiki/Chemisorption>>.
- [25] J. Clayden, N. Greeves, y S. Warren. *ORGANIC CHEMISTRY*. Oxford University Press (2000).
- [26] C.T. Rettner y D.J. Auerbach. *Chemical Dynamics at the Gas-Surface Interface*. J. Phys. Chem., **1996** (100), págs. 13021–13033.
- [27] B.K. Singh (ed.). *PLANT AMINO ACIDS. Biochemistry and Biotechnology*. Marcel Dekker, Inc (1999).
- [28] R.L. Lundblad (ed.). *Biochemistry and Molecular Biology Compendium*. CRC Press (2007).
- [29] “*Thiol*”. Wikipedia. 2010. Wikipedia Foundation, Inc.. 26 Dec 2010 <<http://en.wikipedia.org/wiki/Thiol>>.

- [30] “Amine”. Wikipedia. 2011. Wikipedia Foundation, Inc.. 12 Feb 2011 <<http://en.wikipedia.org/wiki/Amine>>.
- [31] J. Burdge (ed.). *Chemistry*. McGraw Hill (2009).
- [32] International Union of Pure and Applied Chemistry y International Union of Biochemistry. *Nomenclature and symbolism for amino acids and peptides*. Pure & Appl. Chem., **56** (5), págs. 595–624 (1984).
- [33] *Imagen de la pepita de oro*. Internet. <http://weblogs.clarin.com/itinerarte/archives/oro1.gif>.
- [34] D.R. Lide (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC PRESS (2003-2004).
- [35] H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic, y O. Schuster. *Understanding gold chemistry through relativity*. Chem. Phys., **311**, págs. 151–161 (2005).
- [36] *Relativity in Chemistry*. Internet (2-I-2011). [http://math.ucr.edu/home/baez/physics/Relativity/SR/gold\\_color.html](http://math.ucr.edu/home/baez/physics/Relativity/SR/gold_color.html).
- [37] I.L. Garzón, K. Michaelian, M.R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejon, y E. Artacho. *Lowest Energy Structures in Gold Nanoclusters*. Phys. Rev. Lett., **81** (8), págs. 1600–1603 (1998).
- [38] R.J.C. Batista, M.S.C. Mazzoni, I.L. Garzón, M.R. Beltrán, y H. Chacham. *Electron States in a Lattice of Au Nanoparticles: The Role of Strain and Functionalization*. Phys. Rev. Lett., **96** (116802) (2006).
- [39] A. Lechtken, D. Schooss, J.R. Stairs, M.N. Blom, F. Furche, N. Morgner, O. Kostko, B. Issendorff, y M.M. Kappes. *Au<sub>34</sub><sup>-</sup>: A Chiral Gold Cluster?* Angew. Chem. Int. Ed., **2007** (46), págs. 2944–2948.
- [40] F.L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc. (2001).
- [41] L. Landau y E. Lifshitz. *CURSO ABREVIADO DE FÍSICA TEÓRICA. Libro 2. MECÁNICA CUÁNTICA*. Editorial MIR (1979).
- [42] D.J. Griffiths (ed.). *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson Prentice Hall (2005).
- [43] I.N. Levine. *Química Cuántica. 5ta edición*. Prentice Hall (2001).
- [44] M. Born y R. Oppenheimer. *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Ann. Physik, **84**, pág. 457 (1927).
- [45] D.S. Sholl y J. Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, Ltd (2009).

- [46] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd (2007).
- [47] A. Kiejna y K.F. Wojciechowski (eds.). *Metal Surface Electron Physics*. Elsevier Science (1996).
- [48] K. Ohno, K. Esfarjani, y Y. Kawazoe. *Computational Materials Science. From AB Initio to Monte Carlo Methods*. Springer-Verlag (1999).
- [49] J.P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., **1996** (77), pág. 3865.
- [50] I. G. Kaplan. *Problems in DFT with the Total Spin and Degenerate States*. International Journal of Quantum Chemistry, **107**, págs. 2595–2603 (2007).
- [51] J.C. Slater. *Atomic Shielding Constants*. Phys. Rev., **36**, págs. 57–64 (1930).
- [52] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, y D. Sánchez-Portal. *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, págs. 2745–2779 (2002).
- [53] P. Ordejón, D. Sanchez-Portal, A. Garcia, E. Artacho, J. Junquera, y J.M. Soler. *Large scale DFT calculations with SIESTA*. RIKEN Review, **29**, págs. 42–44 (2000).
- [54] E.M. Fernández, J.M. Soler, I.L. Garzón, y L.C. Balbás. *Trends in the structure and bonding of noble metal clusters*. PHYSICAL REVIEW B, **70** (165403).
- [55] N. Troullier y J.L. Martins. *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Phys. Rev. B, **1991** (43) (1993).
- [56] *Súper computadora Kan Balam*. Internet. [http://www.super.unam.mx/index.php?option=com\\_content&task=view&id=35&Itemid=66](http://www.super.unam.mx/index.php?option=com_content&task=view&id=35&Itemid=66).
- [57] T. Greber, Ž. Šljivančanin, R. Schillinger, J. Wider, y B. Hammer. *Chiral Recognition of Organic Molecules by Atomic Kinks on Surfaces*. Accepted for publication in Phys. Rev. Lett., **2005**.
- [58] *Imagen de gliceraldehido*. Internet. <http://www.unicauca.edu.co/aida/articulos/2008/11/28/Exobiologia/Exobiologia/Dulce-posibilidad-para-la-vida-extraterrestre/gliceraldehido.jpg>.
- [59] N. Komatsu. *Stereochemistry of Carbon Nanotubes*. Jpn. J. Appl. Phys, **49** (02BC01), págs. 1–3 (2010).
- [60] R.H. Petrucci (ed.). *General Chemistry: principles and modern applications*. Prentice Hall (1997).
- [61] L.N. Vaulequin y P.J. Robiquet. *The discovery of a new plant principle in Asparagus sativus*. Annales de Chimie, **57**, págs. 88–93 (1806).

- [62] *Imagen de la estructura general de un aminoácido  $\alpha$  con sustituyente R*. Internet. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:AminoAcidball.svg>.
- [63] *Amino acid*. Internet. [http://en.wikipedia.org/wiki/Amino\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Amino_acid).
- [64] Z. Ji, R. Santamaria, y I.L. Garzón. *Vibrational Circular Dichroism and IR Absorption Spectra of Amino Acids: A Density Functional Study*. J. Phys. Chem. A, **114**, págs. 3591–3601 (2010).
- [65] D.R. Lide (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC PRESS (2010).
- [66] *Imagen de oligopéptido*. Internet. <http://www.accefyn.org.co/rasmol/peptido.GIF>.
- [67] J.A. Blackman (ed.). *METALLIC NANOPARTICLES*. ELSEVIER (2009).
- [68] F. Baletto y R. Ferrando. *Structural properties of nanoclusters: energetic, thermodynamic and kinetic effects*. REVIEWS OF MODERN PHYSICS, **77**, págs. 371–423 (2005).
- [69] O. Lopez-Acevedo, K.A. Kacprzac, J. Akola, y H. Häkkinen. *Quantum size effects in ambient CO oxidation catalyzed by ligand-protected gold clusters*. Nature Chemistry, **2**, págs. 329–334 (2010).
- [70] XI International Conference on Fracture. *STRESS EVOLUTION DURING VOLMER-WEBER GROWTH OF THIN FILMS*, 5678 (2005).
- [71] C. Meissner, S. Ploch, M. Pristovsek, y M. Kneissl. *Volmer-Weber growth mode of InN quantum dots on GaN by MOVPE*. Phys. Status Solidi C, **6** (52), págs. S545–S548 (2009).
- [72] S.O. Ferreira y S.C. Ferreira Jr. *Volmer-Weber Growth of CdTe on Silicon: A One-Dimension Monte Carlo Model*. Brazilian Journal of Physics, **36** (2A), págs. 294–297 (2006).