



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
INSTITUTO DE FÍSICA

MORFOLOGÍA Y ACTIVIDAD ÓPTICA EN NANOPARTÍCULAS METÁLICAS  
PROTEGIDAS CON LIGANDOS.  
UN ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:  
FRANCISCO JAVIER HIDALGO MORENO

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. ANA CECILIA NOGUEZ GARRIDO  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
DR. IGNACIO LUIS GARZÓN SOSA - Instituto de Física  
DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA - Instituto de Física

MÉXICO, D. F. MARZO DE 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



*A mi madre y a mi familia,  
que siempre han estado a mi lado.*



# Agradecimientos

Alguna vez alguien me dijo que ser científico va más allá de una profesión: es un estilo de vida. La gente más cercana a mi sabe de los sacrificios, algunos grandes otros no tanto, que he hecho para llegar a este punto en mi formación. Tales sacrificios dejan de serlo, para volverse parte de lo cotidiano cuando el objetivo a alcanzar es claro.

Mi profundo agradecimiento a Cecilia Noguez. En unas cuantas líneas no alcanzaría a agradecerle, primeramente que me haya aceptado como parte de su grupo de trabajo. Las jornadas de discusión de resultados, de planeación de las siguientes estrategias a seguir fueron muy enriquecedoras para mi formación científica. Siempre estaré agradecido por las horas dedicadas dentro y fuera del instituto de Física. Una persona admirable y notable científica. Muchas gracias.

También tengo que agradecer a quienes integraron mi comité tutor durante mi doctorado: al Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda y al Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa. Sus comentarios y discusiones durante mi formación fueron muy enriquecedoras y siempre estaré agradecido. De igual manera a quienes conformaron mi jurado de examen: Dra. Patrizia Calaminici, Dr. Carlos Amador Bedolla, Dra. Renela Valladares y Dra. Ana María Martínez.

Mi más sincero agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México. Muchos años caminando por sus pasillos, descansando en sus prados, conviviendo en su atmósfera. Muchos amigos he hecho aquí. Sólo aquel que ha sido parte de esta comunidad sabe el orgullo que se experimenta al decir “soy de la UNAM”. El más profundo de mis agradecimientos a la universidad más importante de América Latina. Igualmente al Instituto de Física de la UNAM, que fue testigo de mis recorridos por sus corredores muchos días y otras tantas noches, durante mis estudios.

Y en seguida los demás y no por ello los de menos. A Javier, Ricardo y a todos los cuates del CETis 8 que ya no veo tan seguido pero que fueron, y son, parte importante en mi vida.

A todos los amigos de UPIBI, que a pesar de que yo soy la oveja negra del grupo, me han permitido continuar cerca de ustedes. Al Dr. Francisco de Moure (el auténtico ciudadano cero) y los brindis pendientes. A Ariadna, Ali y Ana Lilia, quienes en algún momento formaron parte del grupo de Cecilia y convivimos muchas veces. A Martín y David, los nuevos integrantes del grupo. A Eduardo (power metal), ojalá algún día me preste las llaves de la habitación del tiempo. A Daniel, que desde tu partida no ha pasado un sólo día en que no piense en ti. Y a todos los amigos que en este momento no recuerdo pero que ellos, en algún momento, se acordaron de mi.

A mi álter-ego Paco Yago, “ese el del espejo, que me vacila en cantidad”. Es cierto que en los momentos de mayor tensión siempre estuve bien acompañado de buena música, de buenos libros y de buenas personas. Sin Sabina, Cohen, Serrat, McCartney, Lennon, Harrison, Parson, Neruda, Benedetti, Saramago, Rimbaud, Baudelaire, Poe, Jameson, Walker, Daniels, Parr y muchos muchos más la existencia sería muy insípida.

Y finalmente a mi madre, a mi hermano y a mi tío. Mi puente a la humanidad.

*Por mi raza hablará el espíritu.*

25 de febrero de 2014

# Resumen

La actividad óptica y la quiralidad son propiedades físicas estrechamente relacionadas que se conocen desde hace más de 150 años. Se creía que estas propiedades eran exclusivas de moléculas orgánicas hasta hace unos años en que fue descubierta la existencia de nanopartículas metálicas protegidas con ligandos orgánicos que son ópticamente activas. Durante años se ha especulado acerca del origen de esta actividad óptica, desde ideas entorno a que la nanopartícula sea inherentemente quiral, o que es la presencia de los diferentes ligandos lo que induce esta quiralidad. Así mismo se ha observado que esta actividad óptica se incrementa conforme se aumenta el tamaño de la nanopartícula metálica, un fenómeno que de tener control sobre él, sería de una ayuda invaluable en el diseño de sensores de moléculas ópticamente activas, así como en la mejora de técnicas de análisis en muestras de baja concentración. Sin embargo, el origen de esta actividad óptica, así como distinguir los factores que intervienen en él y de qué manera lo hacen, aún no ha sido aclarado.

En un trabajo previo, desarrollamos una poderosa herramienta computacional, basada en la teoría del funcional de la densidad, capaz de calcular los espectros de dicroísmo circular. Con este código hemos podido analizar y comparar diferentes espectros experimentales y teóricos, desde pequeñas moléculas orgánicas hasta fulerenos, nanotubos de carbono y nanopartículas de oro protegidas con ligandos.

En este trabajo, a través del estudio de los espectros de dicroísmo circular, mostramos evidencia de los mecanismos asociados a la actividad óptica de esta clase de complejos. Estudiamos diferentes tamaños de nanopartícula y especie química, además de diferentes ligandos, quirales y aquirales, adsorbidos en diferentes sitios de la nanopartícula, con diferentes orientaciones y número. Esto es, un estudio amplio de primeros principios para identificar de qué manera los diferentes factores morfológicos influyen en la respuesta quiróptica de estos complejos.

Un estudio de esta magnitud no había podido llevarse a cabo anteriormente principal-



mente por una razón. La mayoría de los códigos computacionales que realizan el cálculo del dicroísmo circular se basan en una metodología que demanda un esfuerzo computacional enorme, incluso para sistemas relativamente pequeños. Gracias a la versatilidad de nuestro código, un estudio de esta magnitud ha sido posible. Esperamos que este trabajo, y las publicaciones que de él ya han surgido, contribuya al desarrollo de nuevos experimentos y futuras aplicaciones en esta área, tan potencialmente útil en el diseño de nuevos sensores y en la industria farmacéutica, así como en la mejora de espectroscopías de baja concentración.

# Summary

Optical activity and chirality are physical properties strongly related that they have been studied since 150 years ago. It was known that these properties were exclusive of organic molecules until a few years ago when optically active ligand-protected metallic nanoparticles were discovered. For many years, different possibilities have been proposed about the origin of optical activity on these kind of compounds: from metallic nanoparticle inherently chiral to an induced chirality due to ligands adsorbed on the nanoparticle. Additionally, It has been observed that optical activity is increased as the size of metallic nanoparticle does, an interesting phenomenon that may be very helpful (if we understand and control it) for chiral molecular sensor, as well as improve analysis of chiral samples at low concentration. However, the origin of optical activity on ligand-protected metallic nanoparticles, as well as understand different factors associated and their relationship have not been cleared up yet.

In a previous work, we developed a powerful computational tool based on Density Functional Theory, which obtains circular dichroism spectra of chiral compounds. Using this implementation, we have been capable to study and compare different experimental and theoretical spectra of small organic molecules, fullerenes, carbon nanotubes and ligand-protected gold nanoparticles.

In present work, studying circular dichroism spectra we shown evidence of different factors associated to optical activity exhibited by this kind of compounds. We have studied different size and chemical species of nanoparticle when different achiral and chiral ligands are adsorbed, testing different orientations of ligand and adsorption site, as well as different number of ligands adsorbed on metallic nanoparticle. This means, through first-principles calculations, we identified what morphological factors are related to optical activity as well as in which way they influence in the chiroptical response of compounds.

This extensive work has been possible because our methodology is capable to carry out circular dichroism calculations through a relative small computational effort. Other metho-

dologies are not capable to study chiroptical properties of large metallic nanoparticles, as those formed by more than 100 atoms. Due to versatility of our methodology, a work of this magnitude has been possible. We hope this work, and different publications obtained, contribute to develop new experiments, as well as future applications in this fruitful area.





# Índice general

Índice general	13
<b>I Introducción al problema y justificación</b>	<b>19</b>
1. Quiralidad y actividad óptica en la escala nanométrica	23
1.1. Quiralidad . . . . .	26
1.2. Dicroísmo circular electrónico . . . . .	28
2. Nanopartículas metálicas ópticamente activas	33
2.1. Origen de la actividad óptica en nanocúmulos metálicos protegidos con ligandos	34
2.2. Aplicaciones presentes y futuras de estructuras nanométricas quirales . . . . .	37
<b>II Fundamentos teóricos del cálculo de propiedades ópticas</b>	<b>39</b>
3. Aproximación semiclásica para el cálculo de propiedades ópticas	43
3.1. Descripción clásica del dicroísmo circular electrónico . . . . .	43
3.2. El Hamiltoniano de un sistema cuántico perturbado por radiación electromagnética . . . . .	45
3.3. Tensor molecular asociado al CD . . . . .	48
4. Cálculo numérico de las propiedades ópticas de los sistemas moleculares	53
4.1. Implementando el cálculo del espectro de CD en un código basado en DFT . . . . .	55
<b>III Metodología de solución</b>	<b>59</b>
5. Planteamiento del problema	63
5.1. Morfología y actividad óptica . . . . .	63
5.2. Descripción del problema . . . . .	65

5.3.	Simplificación del problema . . . . .	66
5.3.1.	Especie atómica de la nanopartícula. . . . .	67
5.3.2.	Simetría y quiralidad de los nanocúmulos. . . . .	68
5.3.3.	Tamaño del nanocúmulo. . . . .	68
5.3.4.	Tipo de ligando. . . . .	69
5.3.5.	Sitio donde se adsorbe el ligando y orientación. . . . .	69
5.3.6.	Número de ligandos adsorbidos. . . . .	70
	Artículo publicado: <i>Role of morphology in the enhanced optical activity of ligand-protected metal nanoparticles</i> . . . . .	71
<b>6.</b>	<b>Descripción estructural de los constituyentes</b>	<b>79</b>
6.1.	Nanocúmulos icosaedrales . . . . .	79
6.1.1.	El icosaedro de 55 átomos . . . . .	80
6.1.2.	El icosaedro de 147 y 309 átomos . . . . .	81
6.2.	Descripción estructural de los ligandos . . . . .	83
6.2.1.	El metanotiol y su base conjugada . . . . .	83
6.2.2.	La L-cisteina y su base conjugada . . . . .	83
6.2.3.	La L-penicilamina y su base conjugada . . . . .	84
6.3.	Descripción de los sitios de adsorción . . . . .	85
6.3.1.	Caso Top . . . . .	86
6.3.2.	Caso Bridge . . . . .	87
6.3.3.	Caso Hollow . . . . .	87
6.4.	Construcción de los complejos a estudiar . . . . .	88
6.5.	Parámetros empleados en los cálculos de DFT. . . . .	91

## **IV Resultados** **93**

<b>7.</b>	<b>Dependencia del sitio de adsorción y orientación del ligando en la respuesta quiróptica del complejo. El caso <math>\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3</math>.</b>	<b>97</b>
7.1.	Configuración de mínima energía y descripción estructural de los complejos .	98
7.2.	Espectros de absorción óptica y CD . . . . .	100
7.3.	Densidades de estados electrónicos . . . . .	112
7.4.	Conclusiones . . . . .	113
	Artículo publicado: <i>Optical activity of achiral ligand <math>\text{SCH}_3</math> adsorbed on achiral <math>\text{Ag}_{55}</math> clusters: relationship between adsorption site and circular dichroism</i> . . . . .	115

<b>8. Contribución de la especie metálica a la respuesta quiróptica del complejo.</b>	
<b>Comparación entre <math>\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3</math> y <math>\text{Au}_{55}\text{SCH}_3</math>.</b>	<b>125</b>
8.1. Configuración de mínima energía y descripción estructural de los complejos .	126
8.2. Espectros de absorción óptica y densidades de estados electrónicos . . . . .	132
8.3. Espectros de CD . . . . .	136
8.4. Conclusiones . . . . .	140
Artículo publicado: <i>Metallic influence on the atomic structure and optical activity of ligand-protected nanoparticles: a comparison between Ag and Au</i> . . . . .	142
<b>9. Contribución de la quiralidad intrínseca del ligando, número de ligandos y tamaño de la nanopartícula a la respuesta quiróptica del complejo.</b>	<b>153</b>
9.1. Quiralidad intrínseca del ligando: casos $\text{Ag}_{55}-\text{SCH}_3$ , $\text{Ag}_{55}-\text{Lcys}$ y $\text{Ag}_{55}-\text{Lpen}$ .	154
9.2. Número de ligandos y arreglo disimétrico: casos $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_n$ y $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_n$ con $n = 2, 3$ . . . . .	157
9.3. Tamaño del nanocúmulo: casos $\text{Ag}_n-\text{Lcys}$ con $n = 55, 147$ y $309$ . . . . .	162
<b>V Conclusiones y perspectivas</b>	<b>167</b>
<b>Apéndices</b>	<b>173</b>
<b>A. Deducción del tensor molecular <math>\tilde{G}_{\alpha\beta}(\omega)</math>.</b>	<b>175</b>
A.1. Desarrollo Multipolar del Campo Electromagnético . . . . .	175
A.2. Solución de un sistema cuántico perturbado por radiación electromagnética .	178
A.3. Obtención de la expresión analítica de dicroísmo circular . . . . .	183
A.3.1. Tensores Moleculares. . . . .	184
A.3.2. Transformación del Tensor $G'_{\alpha\beta}$ en regiones de resonancia . . . . .	188
<b>B. El método SIESTA para simulaciones <i>ab initio</i> de orden <math>N</math> para materiales</b>	<b>191</b>
<b>C. La medida de quiralidad de Hausdorff</b>	<b>195</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>199</b>





I'm alive  
and the world shines for me today.

I'm alive  
suddenly I am here today...

*ELO (1980)*

---



# Parte I

## Introducción al problema y justificación



El descubrimiento de la actividad óptica a principios del siglo XIX abrió la posibilidad de conocer una propiedad estructural que sólo aquellos sistemas que son ópticamente activos presentan: ser quirales. Esta herramienta resultó fundamental para Louis Pasteur al momento de identificar uno de los hechos más relevantes de la química orgánica: las reacciones químicas llevadas a cabo en la naturaleza no pueden ser realizadas tan fácilmente en el laboratorio. Mientras que naturalmente sintetizamos uno de los enantiómeros de cierta proteína o de cierta azúcar, en el laboratorio irremediablemente sintetizamos ambos enantiómeros generando una muestra racémica.

Las limitaciones de las herramientas experimentales necesarias para poder medir y emplear esta propiedad, así como la falta de sus fundamentos teóricos, mantuvieron a la actividad óptica como una mera curiosidad durante todo el siglo XIX y buena parte del siglo XX. Fue hasta el desarrollo de la mecánica cuántica que la comprensión teórica de este fenómeno fue alcanzado, más allá de una simple descripción estructural.

Fue hasta el desarrollo de los láseres y de toda la electrónica necesaria para realizar este tipo de espectroscopías que la actividad óptica, en su forma de dicroísmo circular, retomó el interés en la comunidad científica. Sin embargo, la falta de cálculos teóricos capaces de predecir la respuesta quiróptica de compuestos quirales hacía que las mediciones experimentales fueran muy difíciles de alcanzar. Es hasta el surgimiento de poderosas computadoras y del desarrollo de códigos computacionales capaces de resolver el problema de valores propios, existente en todo problema cuántico, que la actividad óptica y el dicroísmo circular surgen como una poderosa herramienta para la comprensión no sólo de complejas moléculas orgánicas quirales, sino de nuevos sistemas ópticamente activos, como las nanopartículas metálicas protegidas con ligandos.

En la presente sección daremos un vistazo a los conceptos fundamentales de actividad óptica y quiralidad, así como la existencia de nanopartículas de oro y plata, protegidas con ligandos, y que son ópticamente activas, una propiedad desconocida de estos sistemas hasta hace algunos años, y que abre la posibilidad de generar una metodología capaz de incrementar la señal de actividad óptica, un recurso invaluable al analizar muestras de baja concentración.



# Capítulo 1

## Quiralidad y actividad óptica en la escala nanométrica

El primer registro que se tiene de observación de actividad óptica data del año 1811 por el físico francés Dominique R. F. Arago, quien reportó diferentes tonalidades de colores de la luz del sol al atravesar un cristal de cuarzo situado entre polarizadores cruzados <sup>1</sup>[1, 2]. Arago descubrió que el plano de oscilación de una haz de luz linealmente polarizado sufría una rotación continua conforme se propagaba a lo largo del eje óptico del cristal de cuarzo utilizado. En la misma época, Jean Baptiste Biot realizó importantes contribuciones para cimentar los principios fundamentales de la actividad óptica. Biot observó el mismo efecto óptico al emplear diferentes sustancias naturales tal como el aguarrás (tanto en fase vapor como en fase líquida) o soluciones de canfor en alcohol; distinguió que la rotación del plano de oscilación del haz podía ser en los dos sentidos en que un plano puede ser rotado alrededor de un eje perpendicular, por lo que propuso la existencia de dos tipos de cuarzo, diferentes entre sí según el sentido del giro que generan al plano de polarización del haz luminoso; además, concluyó que el ángulo de rotación del plano de polarización era inversamente proporcional al cuadrado de la longitud de onda incidente para una trayectoria óptica fija a través del cristal de cuarzo. Existen muchas sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas (por ejemplo, bencilo y  $\text{NaBrO}_3$ , respectivamente) que, al igual que el cuarzo, sólo exhiben actividad óptica cuando se encuentran en forma cristalina; mientras que muchos compuestos naturales, como el azúcar o el ácido tartárico, son ópticamente activos sólo en solución o en fase líquida. En este último caso, la actividad óptica se asocia claramente a la molécula individual y no al arreglo colectivo.

---

<sup>1</sup>Una excelente revisión del desarrollo histórico de la actividad óptica puede leerse en los textos de L. D. Barron [1] y N. Berova [2].



De este modo, gracias a los trabajos de Arago y Biot se identificó la actividad óptica con la rotación del plano de polarización de un haz de luz linealmente polarizado al atravesar un determinado medio. Todo medio que exhibe actividad óptica se denomina ópticamente activo. Toda sustancia ópticamente activa se denominaría *dextrógira* (del latín *dextro* que significa *derecho*) si al mirar hacia la dirección de la fuente el plano de oscilación rota en el sentido de las manecillas del reloj, y se denominaría *levógira* (del latín *levo* que significa *izquierdo*) si al mirar hacia la dirección de la fuente el plano de oscilación rota en el sentido opuesto a las manecillas del reloj.

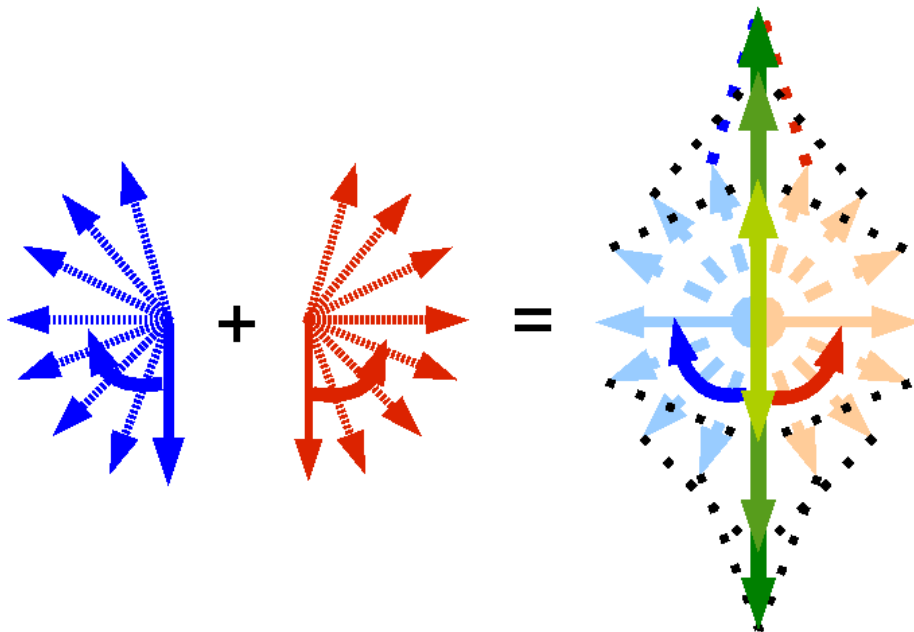


Figura 1.1: Dos haces circularmente polarizados, uno izquierdo (L) y otro derecho (R). Si ambos presentan la misma intensidad y se encuentran en fase, al superponerlos, generarán un haz linealmente polarizado.

En 1825 la actividad óptica fue explicada gracias a los trabajos de Augustin Jean Fresnel respecto a la luz circularmente polarizada. Un haz de luz linealmente polarizado puede representarse por la superposición de dos haces circularmente polarizados, uno derecho y otro izquierdo, como se muestra en la figura 1.1. Fresnel sugirió que la actividad óptica se debía a que estas dos formas de luz circularmente polarizada se propagan con diferente velocidad dentro del medio. De este modo, al atravesar dicho medio ópticamente activo, las dos polarizaciones circulares e inicialmente en fase, se desfazarían y la onda lineal resultante parecería haber girado. La diferencia en la velocidad de propagación de un haz a través de

un medio está relacionada con el índice de refracción del medio. De este modo, un material ópticamente activo exhibe *birrefringencia circular*, es decir, posee dos índices de refracción distintos, uno para luz circularmente polarizada derecha y otro para luz circularmente polarizada izquierda. Actualmente, el fenómeno de rotación del plano de polarización lineal de un haz al atravesar un material ópticamente activo se conoce como rotación óptica, más que actividad óptica, debido a que ésta última denota varios fenómenos diferentes, incluyendo la misma rotación óptica (figura 1.2). Es decir, el término *actividad óptica* engloba a todos aquellos fenómenos asociados a la respuesta diferenciada de un medio ante un haz circularmente polarizado izquierdo o derecho.

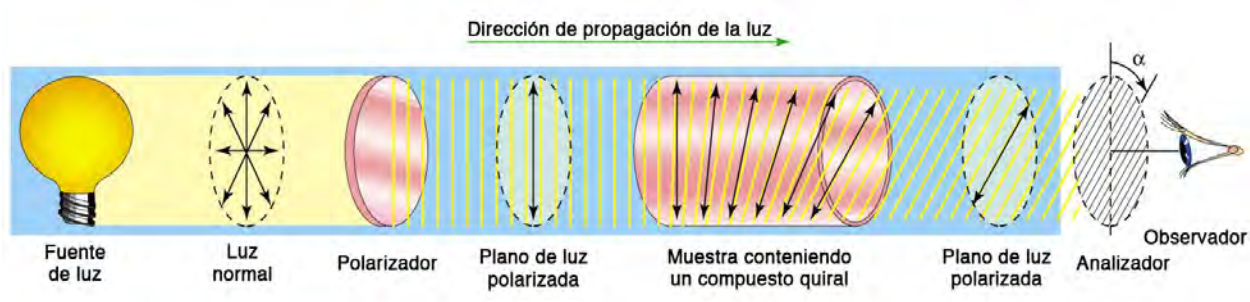


Figura 1.2: Representación esquemática de la rotación óptica. Este fenómeno era conocido como actividad óptica, aunque en la actualidad sabemos que es un caso particular de la respuesta diferente que exhiben ciertos medios ante luz circularmente polarizada. Adaptado de [3].

En 1848 Louis Pasteur llegó a nuevas y fundamentales conclusiones respecto al estudio de rotación óptica generada por ciertos compuestos orgánicos. Pasteur demostró que el ácido racémico, una forma ópticamente inactiva del ácido tartárico, está en realidad formado por una mezcla equitativa de compuestos ópticamente activos dextrógiros y levógiros. Por ello, el ácido racémico no exhibe actividad óptica, debido a que 50% de los componentes de la mezcla generan una rotación en un sentido y el otro 50% restante genera una rotación en el sentido opuesto, anulándose ambos efectos en el promedio. Pasteur también descubrió una discrepancia entre las reacciones químicas realizadas en la naturaleza y las realizadas en el laboratorio. Mientras que en el laboratorio siempre se obtiene una muestra racémica, en la naturaleza la reacción siempre produce una de las dos moléculas, según la que el proceso biológico utilice, pero no las dos. Este fenómeno se conoce como homoquiralidad biológica.

## 1.1. Quiralidad

Por lo anterior, es claro que no cualquier medio resulta ser ópticamente activo. Para ser un medio ópticamente activo, esto es, tener una respuesta diferente ante luz circularmente polarizada izquierda y derecha, el medio debe exhibir una propiedad geométrica muy particular que se denomina quiralidad<sup>2</sup>. La quiralidad no es más que una descripción de la simetría del objeto, sea una molécula, una nanoestructura o un cuerpo macroscópico. Estrictamente hablando, un objeto es quiral si carece de elementos de simetría tipo  $S_n$ <sup>3</sup>. En la mayoría de los casos, es suficiente tomar en cuenta el criterio para decir si un objeto es quiral o no, si no presenta planos de simetría de espejo ( $\sigma$ , o  $S_1$ ) o de inversión ( $i$ , o  $S_2$ )<sup>4</sup>. Como consecuencia de las propiedades de simetría anteriores, al construir la imagen espejo de un objeto quiral, no existirá conjunto de operaciones de simetría tal que sea posible hacer coincidir ambos objetos (ver figura 1.3). De aquí surge la definición hecha por Lord Kelvin a comienzos del siglo XX, quien fue el primero en utilizar el término de quiralidad en este contexto simétrico, aún válido en la actualidad: *Llamo a cualquier figura, o grupo de puntos, quiral, y digo que éstas tienen quiralidad si sus imágenes en un espejo plano, idealmente realizadas, no pueden hacerse coincidir con ellas mismas*[1].

Cuando dos compuestos químicos de composición idéntica, sólo difieren entre sí por la configuración espacial de sus componentes, se dice que son *isómeros*. Aquellos sistemas que existen en dos formas imagen espejo que no pueden ser superpuestas, esto es que son quirales como los dos tipos de cristales de cuarzo, se dice que exhiben *enantiomorfismo*. Las dos

---

<sup>2</sup>Quiralidad surge de la palabra griega *chir* que significa *mano*; de tal modo que, en su acepción más general, que un sistema manifiesta o tenga quiralidad significa que, al igual que las manos, presenta *lateralidad*, es decir, que pueda ser izquierdo o derecho.

<sup>3</sup>Una operación de simetría es una operación tal que deja al objeto sin cambio aparente. Por cada operación de simetría, existe un elemento de simetría. Existen 5 operaciones de simetría.

1. La operación identidad,  $E$ . La operación que no hace nada. Su elemento de simetría es el objeto mismo.
2. La operación de rotación de orden  $n$ ,  $C_n$ . Su elemento de simetría es el eje alrededor del cual se realiza una rotación de  $2\pi/n$ .
3. La operación de reflexión,  $\sigma$ . Su elemento de simetría es un plano espejo.
4. La operación de inversión,  $i$ . Su elemento de simetría es el centro de simetría a través del cual se lleva a cabo la inversión.
5. La operación de rotación impropia de orden  $n$ ,  $S_n$ . Su elemento de simetría es el eje a través del cual ocurre la rotación-reflexión.

Para una revisión más detallada pueden revisarse los textos de Cotton[4] o de Atkins [5].

<sup>4</sup>Una definición ya en desuso pero común en la química inorgánica, explicaba la quiralidad con base en un átomo llamado *centro quiral*, el cual se enlazaba a cuatro grupos químicos diferentes.

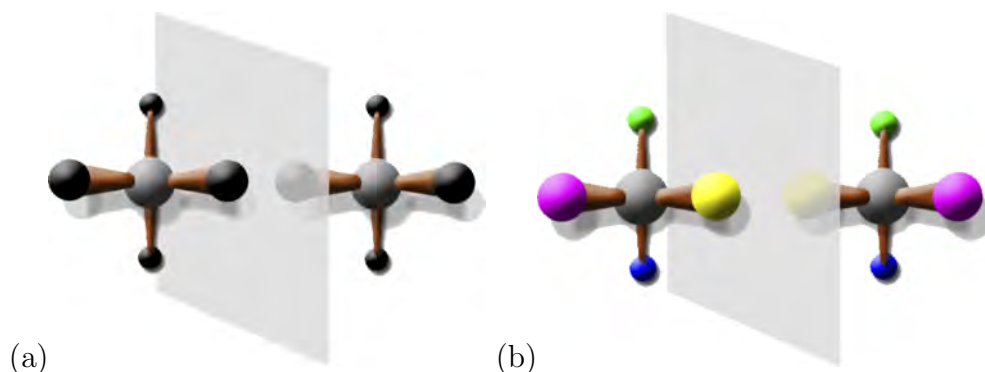


Figura 1.3: Dos arreglos geométricos con sus respectivas imágenes espejo. (a) representa un arreglo aquiral, por lo que presenta, al menos, un plano de simetría. En cambio, en (b) se representa un arreglo quiral. Mientras que en (a) existen diferentes operaciones de simetría que permiten hacer coincidir el objeto original con su imagen espejo, en (b) es imposible hacerlas coincidir exactamente.

manos del lector, un par de zapatos o un resorte helicoidal y su imagen espejo presentan enantiomorfismo. Cuando esta característica se aplica a moléculas o sistemas moleculares, como las dos formas de ácido tartárico encontradas por Pasteur, se emplea el término *enantiómero* [6] (ver figura 1.4).

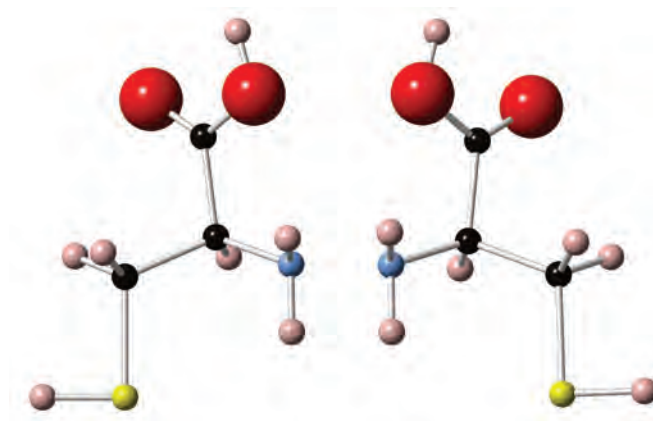


Figura 1.4: Enantiómeros de la cisteína, L-cys y D-cys.

Es claro que la quiralidad está presente a diferentes escalas de longitud. En biología, la evolución ha permitido la existencia de una quiralidad consistente y bien definida en biomoléculas, tales como aminoácidos izquierdos (L) y azúcares derechos (R) [6]. El origen de tal consistencia es un misterio. Con seguridad está estrechamente vinculada con el origen mismo de la vida. La quiralidad también es común observarla en ingeniería. Desde los torni-

llos diseñados por Arquímedes hasta las modernas turbinas, la quiralidad está involucrada en diferentes dispositivos y mecanismos. Es común desde hace siglos el diseño de tales sistemas quirales macroscópicos, como turbinas o tornillos. Sin embargo, el diseño sistematizado de estructuras nanométricas quirales apenas se está comprendiendo, y es un tema de investigación muy activo. Tales estructurales quirales son demasiado grandes para ser obtenidos mediante una síntesis molecular, o demasiado pequeños para ser obtenidos individualmente por los métodos top-down [7].

A nivel atómico, los orbitales atómicos son altamente simétricos, por lo que presentan planos espejo de simetría y centros de inversión. Sin embargo, cuando se enlazan a cuatro sustituyentes diferentes, tales simetrías se rompen. El paso crucial está en el enlace de un cuarto sustituyente en un átomo no-quiral con tres sustituyentes (*i.e.*, un centro quiral). Típicamente, en esta etapa, la aproximación del cuarto sustituyente es aleatoria debido a que el entorno químico del átomo quiral es, por definición, idéntico. Como resultado, uno obtendría una muestra racémica de ambos enantiómeros. En la síntesis de nanoestructuras uno puede imaginar un escenario similar: en la etapa crucial que se rompe los planos o centros de inversión de simetría, el entorno de la estructura proquiral debe ser idéntica. Por lo tanto, sin la presencia de un entorno quiral inicial y controlado, la síntesis será irremediablemente racémica. Por lo anterior, la formación de bioestructuras quirales en la naturaleza no es una sorpresa, puesto que la reacción química a través de enzimas y las mismas unidades estructurales son, en la mayoría de los casos, quirales desde el principio.

## 1.2. Dicroísmo circular electrónico

Desde la identificación de la quiralidad en los estudios con ácido tartálico, esta propiedad geométrica ha fascinado al mundo de la química: bajo un ambiente aquiral, los dos enantiómeros de una molécula quiral tienen propiedades químicas idénticas pero difieren en su respuesta ante luz circularmente polarizada izquierda o derecha. Debido a que los fenómenos de refracción y absorción están íntimamente relacionados [8] a través de las relaciones de Kramers-Kronig [9, 10], un medio ópticamente activo, aquel que exhibe índices de refracción izquierdo y derecho diferentes, también debería absorber de manera diferente luz circularmente polarizada izquierda y derecha. Esto fue observado por primera vez por Haidinger en 1847 en cristales de cuarzo amatista y posteriormente por Cotton en 1895 en soluciones de cobre [1, 2]. La diferencia en absorción entre un haz izquierdo y uno derecho circularmente polarizado, se observa mediante una transformación de la polarización del haz incidente

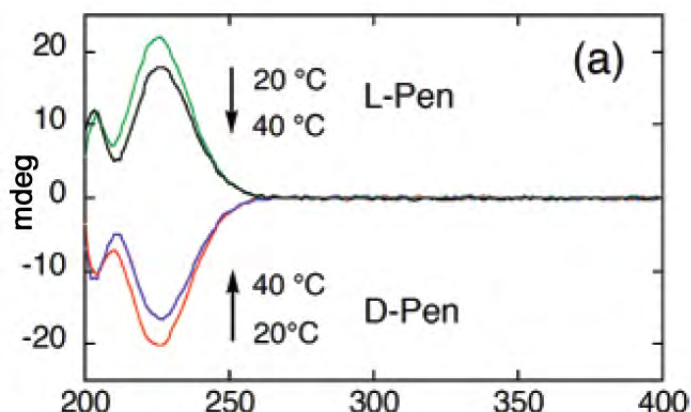


Figura 1.5: Espectros de CD de los enantiómeros L- y D-penicilamina. Ambos espectros difieren entre sí únicamente en un signo. Por ello, si ambos enantiómeros se encuentran presentes en la misma solución y en la misma proporción, se tendrá una muestra racémica que será (en el promedio) inópticamente activa. Extraído de [11].

linealmente polarizado. Si un haz de luz linealmente polarizado incide en una muestra ópticamente activa y emerge elípticamente polarizado, entonces uno de los haces circularmente polarizados, que componen al haz lineal incidente, debe ser absorbido por el medio en mayor medida que el otro. Esta diferencia de absorción entre dos haces circularmente polarizados izquierdo y derecho se denomina *dicroísmo circular* <sup>5</sup> En el capítulo 3 describimos a detalle este fenómeno óptico, ejemplificado en la figura 3.1 del mismo capítulo. Es muy común en la literatura del tema, simbolizar esta propiedad mediante sus siglas en inglés CD (*Circular Dichroism*). En este trabajo utilizaremos este acrónimo.

Al igual que en el caso de la rotación óptica, si se tiene una muestra racémica, esto es, con ambos isómeros, no podrá distinguirse el fenómeno de CD puesto que la absorción preferente de uno de los enantiómeros por una de las polarizaciones circulares, será equilibrada por el otro enantiómero que absorberá preferentemente la otra polarización (ver figura 1.5). De aquí la importancia de la pureza de la mezcla o, al menos, de un exceso enantiomérico.

A pesar de que Fresnel dio los primeros intentos teóricos para describir el origen de la actividad óptica y del CD, fue hasta el establecimiento de la mecánica cuántica donde una descripción molecular de los fenómenos ópticos, incluida la actividad óptica, pudo ser al-

<sup>5</sup>El término dicroísmo surge de la palabra griega *dikhroos* que significa dos colores. Un cristal dicroico exhibe diferentes colores según el tipo de polarización y de la longitud de onda con que se ilumine, aunque este fenómeno está más relacionado con el dicroísmo lineal que con el circular.

canzada. En la actualidad sabemos que todo fenómeno óptico está asociado a transiciones electrónicas entre estados ocupados y vacíos<sup>6</sup>. La mecánica cuántica, a través de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo [12], nos dice que la absorción lineal óptica está directamente relacionada con el valor esperado  $|\langle 0|\hat{\mu}|n\rangle|^2$ , donde  $|0\rangle$  y  $|n\rangle$  son los estados electrónicos ocupados y vacíos, respectivamente, y el operador cuántico  $\hat{\mu}$  se refiere al momento dipolar eléctrico inducido [10, 12]. Rosenfeld en 1928 [13] fue el primero en demostrar que la rotación óptica está relacionada con el operador cuántico  $\hat{\mu} \cdot \hat{m}$ , donde  $\hat{m}$  se refiere al operador de momento dipolar magnético inducido. Una descripción más detallada de ambos fenómenos ópticos se da a lo largo del capítulo 3. El texto *Quantum Chemistry* escrito por H. Eyring, J. Walter y G. E. Kimball en 1944 [14] es uno de los primeros libros que incluye una descripción cuántica de la rotación óptica y del CD. Posteriormente, en 1971 se publica el texto *The Theory of Optical Activity* escrito por D. J. Caldwell y H. Eyring, que es el primero especializado en este fenómeno óptico [15].

A pesar de que el fenómeno de actividad óptica y el CD se conoce desde hace más de 150 años, es hasta hace relativamente poco tiempo que ha surgido un enorme interés por parte de la comunidad científica en esta propiedad óptica. Este interés no es único de las áreas afines a la química y a la biología, sino también por parte de la física y ciencias relacionadas con el desarrollo de nuevos materiales. Podemos decir que existen dos principales razones por las cuales se han multiplicado los grupos de investigaciones vinculados con la actividad óptica y la quiralidad, más allá de sus aplicaciones presentes y potenciales que serán descritas en el siguiente capítulo: primero, el surgimiento de toda la electrónica a partir de la década de los años 50's así como el desarrollo y mejora de los láseres y de la óptica, ha permitido mejorar las herramientas experimentales para el estudio de las propiedades ópticas. Es decir, el perfeccionamiento de la óptica asociada a esta clase de experimentos ha permitido el estudio de fenómenos y de sistemas que antes resultaban imposibles. En segundo lugar, pero paralelo al desarrollo anterior, resulta la mejora en todos los cálculos numéricos asociados con la descripción cuántica de los sistemas. Es decir, la posibilidad de predecir las propiedades físicas de los sistemas a partir de sus descripción estructural basados únicamente en los principios de la mecánica cuántica, han llegado a ser posibles sólo gracias al desarrollo de los sistemas de cómputo actuales, capaces de procesar una enorme cantidad de cálculos que hasta hace 20 años hubieran resultado inviables.

---

<sup>6</sup>También pueden realizarse transiciones vibracionales a través de radiación electromagnética asociadas al espectro infrarrojo. De hecho existe un fenómeno equivalente al dicroísmo circular electrónico que es el dicroísmo circular vibracional (VCD, *vibrational circular dichroism*), donde las transiciones no son entre estados electrónicos sino entre estados vibracionales [1].

Si la mecánica cuántica predice que las propiedades ópticas y quirópticas<sup>7</sup> de un sistema pueden explicarse a partir de su descripción estructural, entonces el CD, como técnica espectroscópica, surge como una herramienta muy poderosa para el estudio de la descripción estructural de tales sistemas ópticamente activos, además de las demás técnicas de análisis como las diferentes microscopías y espectroscopías. Por lo anterior, gracias a la conjunción de las mejoras computacionales y experimentales es que el dicroísmo circular electrónico es una herramienta muy importante en la actualidad para estudiar sistemas quirales.

---

<sup>7</sup>Se denominan propiedades quirópticas particularmente a todas aquellas propiedades ópticas inherentes de los sistemas quirales, como el CD o la rotación óptica.





## Capítulo 2

# Nanopartículas metálicas ópticamente activas

Aunque los sistemas quirales son principalmente moléculas o arreglos orgánicos, se sabe que ciertas nanoestructuras inorgánicas como fullerenos o nanotubos son también quirales [16]. Sin embargo, se ha observado recientemente una nueva clase de materiales de escala nanométrica que exhiben actividad óptica. En particular, se han medido los espectros de CD en cúmulos y nanopartículas metálicas protegidos o pasivados con ligandos<sup>1</sup>. Los nanocúmulos metálicos protegidos con ligandos están compuestos de un núcleo metálico rodeado por un arreglo que forma una interfase cúmulo-ligando (ver figura 2.1). Tales ligandos (moléculas orgánicas que en su estructura está presente por lo general el grupo tiol) se utilizan comúnmente en la síntesis de nanopartículas metálicas para reducir su reactividad y evitar su aglomeración. Schaaff y Whetten en el año 2000 fueron los primeros en observar esta propiedad quiróptica en nanocúmulos de oro gigantes pasivados con glutatión [18]. Esta observación alcanzada gracias a la preparación controlada de tales compuestos, no sólo proporcionó evidencia de la existencia de nanomateriales novedosos ópticamente activos, sino también indicaba que los efectos quirales están presentes en la materia a escalas nanométricas.

---

<sup>1</sup>La pasivación se refiere a la formación de una película relativamente inerte, sobre la superficie de un material (frecuentemente un metal), que lo enmascara en contra de los agentes externos. Aunque la reacción entre el metal y el agente externo sea termodinámicamente factible a nivel macroscópico, la capa o película pasivante no permite que estos puedan interactuar, de tal manera que la reacción química se ve reducida o completamente impedida [17].

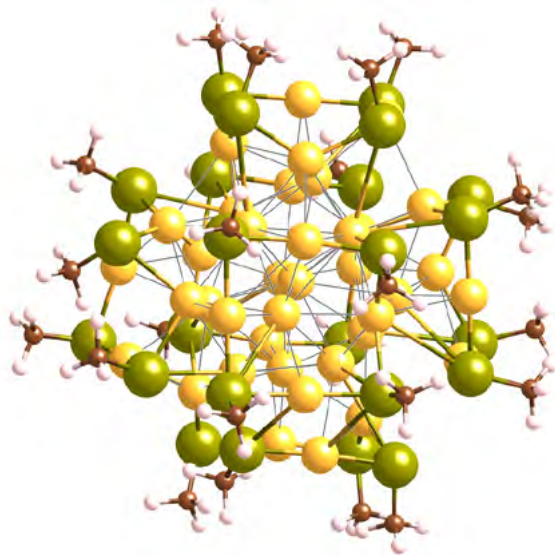


Figura 2.1: Representación de un cúmulo pasivado (o protegido) por ligandos orgánicos. En este caso se muestra el complejo  $\text{Au}_{38}-(\text{SCH}_3)_{24}$ . Extraído de [19].

## 2.1. Origen de la actividad óptica en nanocúmulos metálicos protegidos con ligandos

Se han propuesto al menos tres mecanismos diferentes para tratar de explicar la actividad óptica observada en estas clase de compuestos. A continuación las describiremos brevemente.

- **El modelo del cúmulo metálico intrínsecamente quiral.** El hecho de que se considere que los cúmulos metálicos sean por sí mismos quirales, resulta de la evidencia experimental y teórica observada. Por ejemplo, el cúmulo de  $\text{Ni}_{39}$  presenta una simetría quiral  $D_5$  [20], además que existen trabajos teóricos que muestran que nanocúmulos de oro son quirales. Por ejemplo, Garzón *et. al.*, [21] empleando algoritmos genéticos, potenciales de muchos cuerpos y cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad, encontraron que los cúmulos  $\text{Au}_{28}$  y  $\text{Au}_{55}$  puros, esto es sin pasivar, presentan configuraciones de más baja energía quirales, al igual que los nanocúmulos pasivados con metiltiol  $\text{Au}_{28}(\text{SCH}_3)_{16}$  y  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$  [21, 22]. Empleando la medida de Hausdorff para cuantificar la quiralidad de un arreglo (ver capítulo 8 y apéndice C), Garzón y colaboradores concluyen que la interacción de la capa de tioles con el cúmulo de oro podría incrementar la quiralidad de un cúmulo intrínsecamente quiral o inducir quiralidad en un cúmulo aquiral.
- **El modelo del campo disimétrico.** En 2006 Goldsmith *et. al.*, [23] publicaron un

estudio teórico que describe este modelo, el cual demuestra que la actividad óptica inducida en un cúmulo quiral pasivado con una monocapa podría surgir de un núcleo metálico aquiral perturbado por un campo electromagnético quiral o disimétrico originado por los adsorbatos. En general, este modelo implica que los estados electrónicos del cúmulo son quirales, aunque no necesariamente la estructura geométrica del cúmulo metálico lo sea. Es decir, la presencia de los adsorbatos quirales o un arreglo disimétrico de adsorbatos aquirales induce una perturbación quiral en el cúmulo metálico, haciéndolo ópticamente activo, mientras que adsorbatos aquirales dispuestos simétricamente producen perturbaciones simétricas que son ópticamente activas. Entonces, la naturaleza de la perturbación disimétrica electrostática dependiente de la distancia, influenciada tanto por la disimetría del patrón de adsorción como por los centros de asimetría puntual en los ligandos, es efectiva para inducir quiralidad incluso en el cúmulo metálico simétrico.

- **El modelo de la huella quiral.** Este modelo surge posterior al descubrimiento de que la adsorción de moléculas quirales en superficies metálicas extendidas crea un ambiente localmente quiral [24]. En general, Humblot *et. al.*, encontraron que al adsorber ácido tartárico en una superficie de níquel, como parte del proceso de relajación de la superficie, y para aminorar las tensiones ejercidas en la estructura, son destruídos todos los planos de simetría de la superficie generando un ambiente quiral local.

Posteriormente al descubrimiento de Schaaff y Whetten [18], fue confirmado por diferentes grupos que otros cúmulos metálicos formados por diferentes metales como oro, plata o paladio y protegidos con diferentes ligandos, tanto quirales como aquirales, mostraban ser ópticamente activos [25–29]. Diferentes grupos han tratado de explicar el origen tal actividad óptica [19, 21, 23, 30–37] a partir de los mecanismos descritos en el párrafo anterior. Por un lado, se han propuesto configuraciones quirales atómicas para los cúmulos puros y protegidos  $\text{Au}_{38}$ ,  $\text{Au}_{28}$  y  $\text{Au}_{34}^-$  que muestran una intensa actividad óptica debido a la fuerte distorsión de la parte metálica del compuesto [21, 30]. De hecho, en nuestro trabajo previo de maestría estudiamos la actividad óptica de los cúmulos puros  $\text{Au}_{34}^-$  [30] y protegidos  $\text{Au}_{38}-(\text{SCH}_3)_{24}$  [19]. Por otro lado, la alta simetría del cúmulo  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  protegido con diferentes ligandos (R) [32, 33] igualmente muestra una alta actividad óptica. Para este caso particular, un estudio teórico concluyó que la señal de CD no sólo proviene de la distorsión estructural del cúmulo metálico, sino también del campo disimétrico creado por los ligandos, el cual no sólo induce cierta quiralidad, sino también incrementa la señal de CD que proviene de la ligera distorsión estructural del cúmulo metálico de modo que ambos mecanismos actúan conjuntamente [35]. También se encontró en dicho trabajo que la actividad óptica se debe

principalmente a la geometría total quiral del compuesto organometálico e independiente de si los ligandos adsorbidos son quirales o no [35, 38]. Esta predicción teórica ha sido confirmada recientemente por la enantioseparación y medición de los espectros de CD de cúmulos de Au<sub>38</sub> protegidos por ligandos aquirales [36].

Un comportamiento similar se ha observado en la actividad óptica y en el aumento de la señal de CD cuando se emplean nanopartículas plata en lugar de oro [37, 39–42]. Biomoléculas quirales conjugadas con nanopartículas de plata grandes ( $\sim 23$  nm de tamaño) muestran señales de CD características [39], al igual que en el caso de los nanocúmulos de oro protegidos. Por ejemplo, biomoléculas que contienen el grupo tiol, tales como cisteína, glutatión o penicilamina, al ser puestas en solución con nanopartículas de plata, producen señales de CD en la región de 240–400 nm (que equivale a 3–5 eV). En particular, la cisteína interactúa de alguna manera con las nanopartículas de plata para generar nuevos arreglos conformacionales, generando señales de CD características en la región de absorción óptica de la plata. Igualmente, se ha reportado que en solución existe una concentración crítica de moléculas de cisteína, donde las mismas características de CD se observan pero que decrecen conforme se sobrepasa cierta cantidad de cisteína en la solución. La L-cisteína mezclada con nanopartículas grandes de plata forman un complejo quiral; este nuevo complejo no sólo exhibe un espectro de CD diferente al de sus componentes, sino también una intensidad en el CD dependiente del tiempo [40]. Además, nanopartículas de plata puestas en solución con L-GS bimanano<sup>2</sup> no sólo muestran un aumento en la señal de CD, sino también un aumento en la absorción óptica [41], de tal modo que reportan que el aumento de ambas señales está fuertemente relacionado con el tamaño de la nanopartícula. Por ello, la posibilidad de obtener espectros de CD aumentados, en analogía al fenómeno de dispersión Raman aumentada por la superficie SERS (surface-enhanced Raman scattering) [42] ha llamado la atención debido a que el CD tiene una moderada sensibilidad, lo cual dificulta el análisis de moléculas quirales a bajas concentraciones y/o a un reducido exceso enantiomérico. Sin embargo, se ha sugerido la posibilidad de que complejos quirales formados por nanopartículas metálicas pudieran generar una intensa actividad óptica en la región del visible [37]. Por ello, el estudio de la actividad óptica en compuestos de plata, e igualmente en oro, no sólo podría resultar relevante dentro de la nanociencia y de la nanotecnología, sino también abre la posibilidad de nuevas herramientas espectroscópicas para sistemas quirales.

---

<sup>2</sup>Bimano (*bimane* en inglés), es un compuesto químico heterocíclico que forma el núcleo de una clase de tinturas fluorescentes conocidos como tinturas de bimanano [17].

## 2.2. Aplicaciones presentes y futuras de estructuras nanométricas quirales

Desde el descubrimiento de la actividad óptica natural por Arago<sup>3</sup> hace dos siglos, físicos, químicos, biólogos e investigadores en materiales han encontrado fascinante el estudio de esta propiedad, principalmente por su inherente relación con su descripción geométrica y de simetría. A pesar de la sencillez de su definición, la quiralidad es importante en física, química y biología.

Las propiedades de los nanomateriales han sido extensamente estudiadas y aún continúan siendo objeto de importantes investigaciones y posibles aplicaciones [43–47]. Sin embargo, estudios similares respecto a las propiedades específicas asociadas a la quiralidad están todavía en una etapa de exploración. Por ejemplo, respecto a las propiedades mecánicas, se esperaría que los resortes helicoidales a escala nanométrica tuvieran las mismas propiedades elásticas que sus contrapartes mecánicas, lo cual ayudaría al diseño de nanomecanismos [7, 48]. De igual manera, si una corriente eléctrica pudiera circular en un arreglo helicoidal a escala nanométrica, podríamos hablar de un solenoide nanométrico, que produciría efectos de campo magnético similares a los observados en sus equivalentes macroscópicos (tomando en cuenta por supuesto los importantes efectos cuánticos asociados a los tamaños nanométricos) [7]. Por otro lado, es claro que bajo un ambiente aquiral, la síntesis de compuestos quirales generará una muestra racémica, por lo que resulta fundamental el mejoramiento de las técnicas de catálisis asimétricas, las cuales tendrían intrínsecamente un ambiente quiral que favoreciera la generación de uno de los enantiómeros [49]. En la actualidad sabemos que compuestos naturales esenciales para la vida, como proteínas, aminoácidos, azúcares, hormonas, vitaminas, antibióticos, drogas y fármacos son quirales y, por lo tanto, ópticamente activos [2, 6]. Esta es la principal razón por la que la quiralidad y la actividad óptica juegan un rol fundamental en bioquímica y en farmacología, así como en la industria de alimentos.

Igualmente, ya se han reportado distintas aplicaciones respecto a nanotecnología quiral, esto es, dispositivos de escala nanométrica basados en su quiralidad intrínseca. Por mencionar los más sencillos, se tienen [7, 48]:

- Interruptores moleculares, que se refieren a una molécula que puede alternar reversible-

---

<sup>3</sup>Existen fenómenos de actividad óptica inducidos que cualquier sistema, incluso aquirales, pueden exhibir. Tal comportamiento se debe a una disimetría impuesta, como la que podría generar la aplicación de un campo magnético en una muestra inópticamente activa que es atravesada por un haz linealmente polarizado. Este efecto se conoce como efecto Faraday y genera una actividad óptica artificial [1, 8].

mente entre dos estados estables a través de un estímulo externo. Tales interruptores pueden ser fotoquímicos, quirópticos, o incluso de temperatura, los cuales mejorarían todo el desarrollo de sensores.

- Motores moleculares, que se refieren a determinadas moléculas que pueden mantenerse en movimiento unidireccional en respuesta a un estímulo externo para realizar un trabajo mecánico. Los requerimientos para un motor molecular incluyen un movimiento rotatorio repetitivo, consumo de energía y rotación unidireccional. La quiralidad intrínseca de la molécula podría proporcionar el elemento de asimetría necesario para producir un trabajo útil.
- Autoensamblaje, que se refiere a la organización autónoma de componentes en patrones o estructuras sin intervención humana [50]. Este autoensamblaje es importante en procesos biológicos y es la estrategia más eficiente para alcanzar dispositivos electrónicos. La disposición espacial puede ser conducida a través de centros quirales que los elementos que lo conformen, tales como supramoléculas.

Igualmente, y como hemos mencionado, existe la posibilidad de que la señal de CD generadas por moléculas quirales pueda ser aumentada a través de su conjunción con nanopartículas metálicas. Esto no sólo mejoraría toda la tecnología de sensores disponibles hasta el momento, sino también ayudaría a los estudios asociados al CD de tales moléculas orgánicas, puesto que para realizarlos se requieren muestras de determinada concentración que en ocasiones resulta sumamente difícil de alcanzar. De este modo, con la posibilidad de aumentar la señal de CD a partir de la conjunción con nanopartículas metálicas, se vislumbraría una mejora importante en las técnicas de espectroscopía tradicionales para sistemas quirales.

## Parte II

# Fundamentos teóricos del cálculo de propiedades ópticas





Hemos descrito en la sección anterior la importancia del estudio del CD en nanopartículas metálicas pasivadas con moléculas orgánicas. Para realizar esta tarea, en el trabajo de tesis para la obtención de grado de maestría en ciencias (Física) [51] desarrollamos una modificación a un código basado en primeros principios para calcular los espectros de CD. Tal modificación fue, en su momento, validada al comparar nuestros espectros con otros basados en otras metodologías, como teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT, *time-dependent Density Functional Theory*) o cálculos semiempíricos autoconsistentes. También comparamos nuestros resultados con diferentes espectros experimentales reportados, principalmente en fulerenos. En todos los casos obtuvimos una excelente concordancia.

En el citado trabajo anterior, desarrollamos toda la base teórica requerida para el cálculo del CD, la cual ya fue publicada [52]. Las comparaciones con espectros experimentales y diferentes cálculos fueron igualmente ya fueron publicadas [52, 53], así como las aplicaciones a diferentes nanocúmulos de oro puros [30] y protegidos [19]. Consideramos que no es el objetivo de este trabajo describir con lujo de detalle, como fue realizado ahí, el formalismo del cálculo de esta propiedad óptica, así como tampoco la validación de nuestra metodología. Por lo anterior, en esta sección daremos una descripción general, pero suficiente, de la aproximación semiclásica a través de la cual calculamos los espectros de CD. Igualmente, discutimos la expresión necesaria para su cálculo dentro del esquema de la teoría del funcional de la densidad, y que se incluyó en el código computacional SIESTA, que resuelve la estructura electrónica del estado base, y que como veremos, es capaz de obtener el cálculo del espectro de CD. La base teórica del cálculo de la estructura electrónica pueden revisarse en diferentes textos [5, 54, 55], mientras que las generalidades del código SIESTA pueden revisarse en el apéndice B, con el objetivo de no perder continuidad en el punto central de nuestro trabajo, que es el estudio de los espectros de CD en nanopartículas metálicas protegidas con ligandos.



# Capítulo 3

## Aproximación semiclásica para el cálculo de propiedades ópticas

### 3.1. Descripción clásica del dicroísmo circular electrónico

Hemos descrito en la sección 1.1 que la actividad óptica es la capacidad de una sustancia para rotar el plano de polarización de luz linealmente polarizada cuando ésta pasa a través de dicha sustancia. Es sabido, a través del desarrollo ondulatorio del electromagnetismo, que la luz linealmente polarizada puede entenderse como la superposición de luz circularmente polarizada izquierda (L) y derecha (R)<sup>1</sup>. De tal modo que, la radiación electromagnética definida a través de un campo eléctrico oscilante en el tiempo, puede escribirse matemáticamente en su forma linealmente polarizada como [9]:

$$E_{\alpha/\beta} = \mathbf{E}_R \pm \mathbf{E}_L = E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \{(\hat{n}_\alpha + i\hat{n}_\beta) \pm (\hat{n}_\alpha - i\hat{n}_\beta)\}, \quad (3.1.1)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  denotan coordenadas cartesianas,  $E_0$  es la amplitud del campo electromagnético incidente con vector de onda  $\mathbf{k}$  y frecuencia  $\omega$ , y  $\hat{n}$  el vector unitario que denota la dirección de la amplitud del campo electromagnético  $E_0$ . Cuando la luz pasa a través de un medio absorbente ópticamente activo, los componentes quirales que lo constituyen absorben de modo diferente la luz circularmente polarizada L y R. Este fenómeno, como dijimos en la sección 1.1 es conocido como dicroísmo circular electrónico (CD), y se define como la

---

<sup>1</sup>Utilizaremos los índices L para denotar la polarización izquierda y R para la derecha, acorde con las palabras en inglés *left* y *right*.

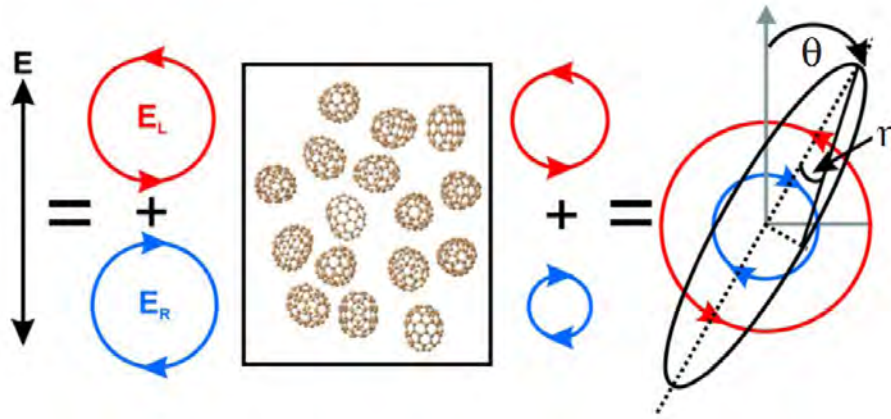


Figura 3.1: Un haz linealmente polarizado atraviesa un medio ópticamente activo. Si el medio rota el plano de polarización del haz, se dice que exhibe rotación óptica. Si además, absorbe de manera diferenciada las componentes L y R de polarización circular, la polarización lineal inicial será destruida, emergiendo como una polarización elíptica.  $\theta$  se refiere al nuevo ángulo del plano de polarización y  $\eta$  denota la elipticidad del haz. Extraído de [52].

diferencia en los índices de absorción entre la luz circularmente polarizada L y R, esto es:

$$\Delta A(\omega) = \kappa_L(\omega) - \kappa_R(\omega), \quad (3.1.2)$$

siendo  $\kappa_L(\omega)$  y  $\kappa_R(\omega)$  los correspondientes índices de absorción a luz polarizada izquierda (L) y derecha (R). Entonces, el campo electromagnético circularmente polarizado L(R), después de atravesar el medio absorbente, emerge como:

$$E_{L(R)}(\omega) = E_0 e^{-2\pi\kappa_{L(R)}(\omega)l/\lambda}, \quad (3.1.3)$$

donde  $l$  es la longitud del camino óptico que recorre el haz, y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente. Debido a que  $\kappa_L(\omega) \neq \kappa_R(\omega)$  para un medio absorbente ópticamente activo, si un haz linealmente polarizado atraviesa un medio de este tipo, la polarización lineal se destruye emergiendo el haz con una polarización elíptica, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.1.

Es posible definir una cantidad que determine el grado de polarización elíptica de un haz. Esta cantidad se denomina elipticidad, y se denota como  $\eta(\omega)$ , y se define a través de los ejes menor y mayor de la elipse generada por el campo electromagnético proyectada en el

plano perpendicular al vector de propagación de la luz que emerge (figure 3.1), esto es:

$$\tan \eta(\omega) = \frac{E_R(\omega) - E_L(\omega)}{E_R(\omega) + E_L(\omega)} = \tanh \left\{ \frac{\pi l}{\lambda} [\kappa_L(\omega) - \kappa_R(\omega)] \right\}. \quad (3.1.4)$$

Dado que para ángulos pequeños,  $\tanh \theta \approx \theta$ , entonces para elipticidades pequeñas, la definición (3.1.4) se reduce a

$$\eta(\omega) \approx \frac{\pi l}{\lambda} [\kappa_L(\omega) - \kappa_R(\omega)]. \quad (3.1.5)$$

Comparando ecuaciones (3.1.5) y (3.1.2) observamos que el CD es proporcional a la elipticidad.

En un sistema compuesto de  $N$  partículas por unidad de volumen, es preferible describir las características de absorción óptica del sistema respecto a la propia concentración  $C$  de las moléculas quirales. Por ello, es común hablar del coeficiente de extinción molar  $\varepsilon$ . A partir de la definición:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon C l}, \quad (3.1.6)$$

e igualando con la expresión (3.1.3), teniendo en cuenta que  $I = |E|^2$ , obtenemos:

$$4\pi\kappa(\omega) = 2.303\lambda C\varepsilon(\omega), \quad (3.1.7)$$

con  $\lambda$  expresada en centímetros. Es común observar que en los artículos referentes al CD, éste se reporta en términos de la diferencia de los coeficientes de extinción molar L y R, esto es

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_L(\omega) - \varepsilon_R(\omega), \quad (3.1.8)$$

expresado en litros mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, la cual es una cantidad independiente de la concentración específica de la muestra.

## 3.2. El Hamiltoniano de un sistema cuántico perturbado por radiación electromagnética

Para caracterizar y conocer completamente los espectros de CD de un muestra de entidades (moléculas o nanopartículas) quirales ópticamente activas, es necesario encontrar la cantidad macroscópica expresada en la ecuación (3.1.8) a partir de cálculos mecánico cuánticos. Rosenfeld [13], hace ya varios años dio los primeros pasos en la descripción cuántica

de la actividad óptica. Posteriormente Eyring [14], Caldwell [15], Buckingham [56] y Barron [1] contribuyeron de manera importante en su cimentación. En el siguiente desarrollo, seguiremos la descripción dada por Lawrence D. Barron en su excelente texto [1], dando un desarrollo breve, pero completo, del cálculo del CD a partir de la aproximación semiclásica.

El Hamiltoniano  $\hat{H}$  de un sistema cuántico perturbado por un potencial vectorial electromagnético  $\mathbf{A}$ , bajo la aproximación adiabática, puede escribirse como:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_i [\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}]^2 + \sum_i V_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + I + \sum_i e\phi(\mathbf{r}_i, t), \quad (3.2.1)$$

donde  $\mathbf{p}$  es el operador de momento lineal,  $e$  y  $m$  representan la carga y la masa en reposo del electrón respectivamente, los índices  $i$  y  $j$  se suman sobre los  $N$  electrones del sistema,  $V_i(\mathbf{r}_i)$  es la energía potencial del  $i$ -ésimo electrón dentro del campo generado por todos los núcleos iónicos, el tercer término del lado derecho de la igualdad representa la interacción coulombiana electrón-electrón,  $I$  representa la interacción entre los núcleos iónicos y el último término representa la interacción entre los electrones y el campo escalar externo  $\phi(\mathbf{r}_i, t)$ . Desarrollando el término  $[\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}]^2$  y empleando la norma de Coulomb, esto es  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , el Hamiltoniano (3.2.1) puede expresarse como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (3.2.2)$$

siendo  $\hat{H}_0$  el Hamiltoniano no perturbado, dado por:

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \sum_i V_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + I, \quad (3.2.3)$$

y  $\hat{H}'$  denota la parte perturbativa dada por

$$\hat{H}' = -\frac{e}{m} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{2m} e^2 |\mathbf{A}|^2 + \sum_i e\phi(\mathbf{r}_i, t). \quad (3.2.4)$$

Barron y Gray [57], aprovechando la libertad de elección de norma, demostraron que el término perturbativo (3.2.4) puede expresarse como un desarrollo multipolar de la forma

$$\hat{H}' = e[\phi]_0 - \mu_\alpha[E_\alpha]_0 - \frac{1}{3}\Theta_{\alpha\beta}[E_{\alpha\beta}]_0 - m_\alpha[B_\alpha]_0 + \dots, \quad (3.2.5)$$

donde  $E_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha E_\beta$  y el subíndice 0 indica que el campo o el gradiente son considerados en

el origen;  $\mu_\alpha$  y  $\Theta_{\alpha\beta}$  son el momento dipolar<sup>2</sup> y cuadrupolar eléctrico respectivamente, y  $m_\alpha$  el momento dipolar magnético. Como veremos más adelante, el CD está definido a través de los momentos dipolares eléctrico y magnéticos, que se definen como:

$$\begin{aligned}\mu_\alpha &= \int r_\alpha \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \\ m_\gamma &= \frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \int r_\alpha J_\beta(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r},\end{aligned}\quad (3.2.6)$$

para una densidad de carga  $\rho(\mathbf{r})$  y una densidad de corriente  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ , siendo  $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  el tensor totalmente antisimétrico. Estas definiciones se pueden reescribir para el caso de cargas discretas, como es en esta situación la del electrón, de modo que el operador de momento dipolar eléctrico y magnético se definen como:

$$\hat{\mu} = e\mathbf{r}, \quad \text{y} \quad \hat{m} = \frac{e}{2m} \mathbf{r} \times \mathbf{p}. \quad (3.2.7)$$

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, que es necesario emplear puesto que la perturbación es en sí misma dependiente del tiempo, establece que:

$$\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle, \quad (3.2.8)$$

que para el Hamiltoniano de la forma (3.2.2), se reescribe como

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_0 \right) |\psi\rangle = \hat{H}' |\psi\rangle, \quad (3.2.9)$$

donde  $|\psi\rangle$  son las eigenfunciones del sistema perturbado que, en general, son dependientes del tiempo. Por la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo [12], es posible construir las eigenfunciones  $|\psi\rangle$  a partir de las eigenfunciones  $|\psi(0)\rangle$  del Hamiltoniano no perturbado  $\hat{H}_0$ , esto es:

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |\psi_j(0)\rangle e^{-i\omega_j t}, \quad (3.2.10)$$

siendo  $c_j$  los coeficientes asociados a la combinación lineal de las eigenfunciones del estado no perturbado y son en general dependientes del tiempo;  $\omega_j = W_j/\hbar$  con  $W_j$  el eigenvalor de la eigenfunción  $|\psi_j(0)\rangle$ . Las eigenfunciones del Hamiltoniano no perturbado también son conocidas como las eigenfunciones del estado base.

---

<sup>2</sup>En la mayoría de los textos de Teoría Electromagnética, es común denotar al momento dipolar eléctrico, o polarización, como  $\mathbf{p}$  [9]. Sin embargo, en este trabajo, hemos decidido denotarlo como  $\mu$  acorde con el texto de Barron [1] y con la intención de no confundir con el operador cuántico de momento lineal  $\mathbf{p}$ .



### 3.3. Tensor molecular asociado al CD

Si las funciones de onda  $|\psi\rangle$  del sistema perturbado son conocidas, entonces la mecánica cuántica nos dice que, en principio, podemos conocer todas las propiedades físicas asociadas al sistema. Esto es, podemos conocer el valor esperado del momento dipolar eléctrico inducido a través de:

$$\langle \hat{\mu} \rangle = \langle \psi | \hat{\mu} | \psi \rangle, \quad (3.3.1)$$

siendo  $|\psi\rangle$  la combinación lineal de las eigenfunciones del estado base definida en (3.2.10). Se puede demostrar que el valor esperado (3.3.1) puede expresarse como una expansión en los campos eléctricos y magnéticos incidentes, donde cada término de la expansión se asocia a algún tensor molecular asociado al sistema [1, 51]. De hecho cualquier valor esperado asociado a las propiedades moleculares, como el momento dipolar magnético inducido  $\langle \hat{m} \rangle$  puede expresarse mediante una contribución de diferentes tensores. Rosenfeld demostró que  $\langle \hat{\mu} \rangle$  podía expresarse de la siguiente manera [1, 13, 15, 51]:

$$\langle \hat{\mu}(\omega) \rangle = \alpha(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \beta(\omega) \frac{\partial \mathbf{B}(\omega)}{\partial t}, \quad (3.3.2)$$

tomando en cuenta los primeros términos de la expansión en campos eléctricos y magnéticos  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  respectivamente.  $\alpha(\omega)$  es el bien conocido tensor que denota la polarizabilidad dipolar [9], cuya parte imaginaria está relacionada con la absorción lineal de luz [1, 14, 15]. Por otro lado,  $\beta(\omega)$  es un tensor relacionado con la rotación específica, que genera las intensidades rotacionales (*rotational strengths*), términos asociados directamente a los sistemas ópticamente activos [1, 13, 15].

La cantidad macroscópica relacionada con el CD, esto es  $\Delta\varepsilon$ , que expresa la diferencia en los coeficientes de extinción molar de un sistema de  $N$  moléculas quirales aleatoriamente orientadas y que están bajo la acción de un campo electromagnético externo, esta relacionada con la intensidad rotacional en términos del tensor  $\beta(\omega)$  como [1, 51]:

$$\Delta\varepsilon(\omega) = \frac{0.1343 \times 10^{-5}}{3300} \beta(\omega) \tilde{\nu}^2, \quad (3.3.3)$$

siendo  $\tilde{\nu}$  el número de onda expresado en  $\text{cm}^{-1}$ , y además

$$\beta(\omega) = -\frac{1}{3\omega} \text{Tr} \left\{ \text{Re} \left[ \tilde{G}_{\alpha\beta}(\omega) \right] \right\}, \quad (3.3.4)$$

el cual tiene unidades de  $a_0^4$  siendo  $a_0$  el radio de Bohr (en unidades atómicas),  $\text{Tr}\{\}$  y  $\text{Re}\{\}$

denotan la traza de la parte real del tensor complejo  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$  respectivamente, definido como

$$\tilde{G}_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle \langle n | \hat{m}_\beta | 0 \rangle}{\omega_{n0} - \omega - i\gamma_{n0}} + \frac{\langle 0 | \hat{m}_\beta | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_\alpha | 0 \rangle}{\omega_{n0} + \omega + i\gamma_{n0}} \right\}. \quad (3.3.5)$$

Los elementos de matriz  $\langle 0 | \hat{\mu}_\alpha | n \rangle$  y  $\langle n | \hat{m}_\beta | 0 \rangle$  corresponden a las transiciones desde el estado base  $|0\rangle$  con energía  $\hbar\omega_0$  al estado excitado  $|n\rangle$  con energía  $\hbar\omega_n$ , donde  $|n\rangle$  y  $|0\rangle$  son las eigenfunciones del Hamiltoniano no perturbado (del estado base),  $\omega_{n0} = \omega_n - \omega_0$ , y  $\gamma_{n0}$  es el término de amortiguamiento necesario cuando se trabaja en regiones de resonancia. De no existir este término de amortiguamiento, y si la frecuencia incidente de la radiación electromagnética  $\omega$  coincide con la energía de transición entre estados  $\omega_{n0}$ , en la expresión (3.3.5) se obtendría una divergencia.

Es necesario discutir varios puntos asociados a las ecuaciones anteriores.

1. Las ecuaciones (3.3.3) y (3.3.4) relacionan la cantidad macroscópica medible en el laboratorio,  $\Delta\varepsilon(\omega)$ , con la descripción cuántica del tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$  asociado al CD.
2. El razón de la traza del tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$  es fundamental para relacionar adecuadamente la descripción cuántica con las cantidades macroscópicas medibles. La traza para estos sistemas isotrópicos garantiza que se está promediando en todas las orientaciones posibles de la molécula quiral, precisamente la situación que se tiene durante el experimento: una muestra de entidades orientadas aleatoriamente.
3. La deducción de las ecuaciones (3.3.3), (3.3.4) y (3.3.5) no es inmediata. Requiere extensos desarrollos en la expansión multipolar y de encontrar los coeficientes de  $c_j$  asociados a las funciones de ondas perturbadas descritas en la ecuación (3.2.10). Una vez encontrados estos, y con la posibilidad de obtener el momento dipolar eléctrico inducido  $\langle \hat{\mu} \rangle$ , es posible encontrar el campo eléctrico dispersado. A través de los parámetros de Stokes y con la descripción del campo incidente y dispersado es posible obtener la elipticidad de la radiación total y finalmente relacionarla a través de la expresión (3.1.5). La deducción de todo este desarrollo fue realizado en nuestro trabajo previo para la obtención del grado de Maestría [51]. En la figura 3.2 tratamos de resumir esquemáticamente la deducción de tales ecuaciones, mientras que en el apéndice A realizamos la deducción del tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$ .
4. Surge la pregunta inmediata respecto al tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$ : ¿porqué es este tensor el que describe el CD? Como explicamos párrafos arriba, el valor esperado del momento dipolar

eléctrico inducido  $\langle \hat{\mu} \rangle$  esta conformado por diferentes contribuciones [1, 15], de tal manera que en la ecuación (3.3.2) sólo estamos incluyendo los dos primeros términos, que son los que contribuyen de manera más importante. Sin embargo, al aplicar el operador de paridad<sup>3</sup>  $\hat{P}$  [12] a los diferentes tensores moleculares de la expansión multipolar, es precisamente el tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$  el que resulta ser el primero antisimétrico, es decir

$$\hat{P}\tilde{G}_{\alpha\beta} = -\tilde{G}_{\alpha\beta}, \quad (3.3.7)$$

mientras que el tensor  $\alpha(\omega)$  resulta simétrico, es decir  $\hat{P}\alpha(\omega) = \alpha(\omega)$ . Esta característica del tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$  ante paridad es fundamental, ya que al aplicar el mismo operador de paridad  $\hat{P}$  a entidades quirales, resulta que el enantiómero izquierdo (L) se transforma en el enantiómero derecho (R), esto es:

$$\hat{P}L = -L = R; \quad (3.3.8)$$

que equivale a la operación de inversión de simetría. Por lo tanto, la antisimetría ante paridad del tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$  está en concordancia con la antisimetría estructural de las entidades quirales.

De esta manera, si conocemos las funciones del estado base del sistema, mediante la aproximación descrita, es posible el cálculo de los espectros de CD. En el siguiente capítulo describiremos cómo se incluyeron las ecuaciones (3.3.3), (3.3.4) y (3.3.5) en un código computacional que calcula la estructura electrónica de sistemas moleculares.

---

<sup>3</sup>Recordemos que el operador de paridad  $\hat{P}$  se define como;

$$\hat{P}|\Psi(\mathbf{r})\rangle = |\Psi(-\mathbf{r})\rangle = \begin{cases} +|\Psi(\mathbf{r})\rangle; & \text{par o simétrica;} \\ -|\Psi(\mathbf{r})\rangle; & \text{impar o antisimétrica;} \end{cases} \quad (3.3.6)$$

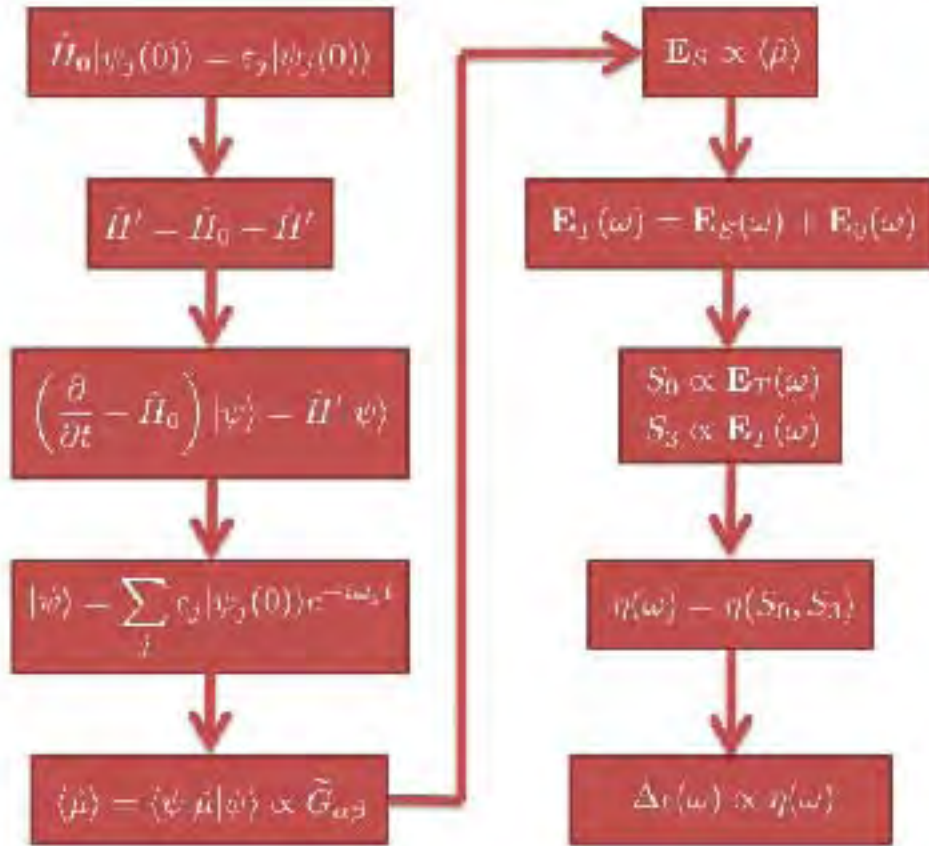


Figura 3.2: Descripción esquemática del cálculo de las expresiones (3.3.3), (3.3.4) y (3.3.5).  $\mathbf{E}_T$ ,  $\mathbf{E}_S$  y  $\mathbf{E}_0$  se refieren al campo eléctrico total, dispersado e inicial, respectivamente.  $S_0$  y  $S_3$  son los parámetros de Stokes, el primero especifica la intensidad total de la radiación, mientras que el segundo representa la preferencia del haz por la componente circularmente polarizada L o R [1, 9, 51].



## Capítulo 4

# Cálculo numérico de las propiedades ópticas de los sistemas moleculares

Por lo descrito en el capítulo anterior, para obtener el cálculo semiclásico del espectro de CD es necesario, no sólo el conocimiento de la descripción estructural del sistema a estudiar, sino también contar con la descripción de sus estados base y excitados. Aunque en los últimos años se han alcanzado progresos notables en el cálculo numérico de sistemas moleculares resulta aún complicado, a expensas de sacrificar una buena precisión, la obtención del espectro de CD a través de cálculos de primeros principios. La principal razón de este impedimento, está relacionada con los enormes recursos computacionales necesarios para realizar las optimizaciones estructurales, los cálculos de la estructura electrónica, así como el cuantificación de las propiedades quirópticas.

En los últimos años, la teoría del funcional de la densidad (DFT)<sup>1</sup> figura como una de las metodologías computacionales más importantes para resolver el problema de estructura electrónica, tanto en sistemas finitos (moléculas y nanoestructuras) como en sistemas periódicos (sólidos y superficies). Recordemos que el principal factor que impide la solución exacta del problema electrónico, es el incluir el término que involucra las interacciones de muchos cuerpos. En diferentes textos se discute ampliamente este problema [5, 54, 55], describiendo a la vez las bases generales de la metodología de DFT. DFT es una teoría *ab initio* o de *primeros principios*<sup>2</sup> que resuelve de manera exacta, al menos en principio, el problema electrónico, a diferencia de otras metodologías como la de *enlace fuerte* (Tight-binding) o tipo Hartree-Fock [54, 55]. La versatilidad y enorme potencial de aplicaciones de DFT yace

---

<sup>1</sup>DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory.

<sup>2</sup>Una metodología *ab initio* o de *primeros principios* se refiere a que no incluye parámetros empíricos de ajuste basados en observaciones experimentales.

en el hecho de que su principal variable cuántica es la densidad electrónica, reduciendo el problema de muchos cuerpos a un problema tipo *one-electron* (de un electrón), reuniendo todos los efectos de muchos cuerpos en un sólo término, denominado de intercambio-correlación. En los inicios de esta metodología, se creía que sólo podía modelar propiedades relacionadas directamente con el estado base, tales como la energía de cohesión, la estructura cristalina de equilibrio, la densidad de carga, etc. Por lo tanto, propiedades físicas y químicas asociadas a estados excitados, como lo es toda propiedad óptica, no podría ser modelada a través de esta metodología.

Sin embargo, existen dos maneras posibles de estudiar este tipo de propiedades que involucran estados excitados dentro del esquema de DFT. Una, consiste en extender la teoría resolviendo las ecuaciones correspondientes dependientes del tiempo, lo cual conlleva a incluir la variable temporal en la densidad electrónica, al igual que en el término de intercambio-correlación, y en general dentro de la descripción de toda propiedad física. Esta extensión de la metodología de DFT, se conoce como teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT)<sup>3</sup> [54, 55, 58, 59]. Aunque esta extensión es exacta y debería conducir a una mejor precisión en este tipo de propiedades, emergen dos principales dificultades que reducen su enormemente su versatilidad. Primero, mientras que el término de intercambio-correlación está bien estudiado e implementado dentro del esquema de DFT, esto no es del todo cierto bajo el esquema de TDDFT, conduciendo a errores en el término que involucra las interacciones de muchos cuerpos, y por ello reduciendo la precisión en los cálculos. Segundo, debido a que la metodología de TDDFT incluye explícitamente la variable temporal, se incrementa el esfuerzo y requerimientos computacionales, limitando drásticamente el tamaño de los sistemas posibles a estudiar. En otras palabras, aunque los efectos de muchos cuerpos pudieran ser incluidos dentro de una buena precisión, la enorme demanda computacional limita la variedad de sistemas a analizar, prohibiendo el estudio de sistemas muy grandes, esto es, conformados con cientos de átomos. Por ejemplo, bajo la metodología de TDDFT han sido reportados estudios de propiedades ópticas en nanocúmulos pequeños de plata [60], otros pasivados con moléculas aromáticas tanto de oro como de plata [61–63], sistemas muy pequeños que en estos trabajos no rebasan los 50 átomos metálicos.

La segunda metodología para estudiar propiedades físicas relacionadas con estados excitados, es precisamente la desarrollada en el capítulo anterior: escribir el Hamiltoniano como un término no perturbado y otro perturbativo, encontrando la solución de tal Hamiltoniano a partir de las eigenfunciones del estado base, evitando la dependencia explícita temporal.

---

<sup>3</sup>TDDFT, por sus siglas en inglés, time-dependent Density Functional Theory.

Bajo esta aproximación, todas las ventajas del esquema de DFT están disponibles, i.e. los ya probados funcionales de intercambio-correlación, la reducción del esfuerzo computacional y por lo tanto, la posibilidad de incrementar el tamaño de los sistemas a estudiar. La principal desventaja de esta aproximación radica en que los estados excitados son subestimados respecto a los verdaderos valores, una característica bien conocida en el esquema de DFT. Sin embargo, esto no impide el análisis de tendencias y comportamientos dentro de un cierto intervalo de energía.

Dicho lo anterior, podemos describir cómo se implementa el cálculo del CD dentro de un código basado en DFT dentro de la aproximación semiclásica, esto es, considerando un término perturbativo dependiente del tiempo.

## 4.1. Implementando el cálculo del espectro de CD en un código basado en DFT

El cálculo de los espectros de CD se realizan a través de las ecuaciones, (3.3.3), (3.3.4) y (3.3.5). Dado que requerimos la traza de la parte real del tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$  entonces:

$$\text{Tr} \left\{ \text{Re} \left[ \tilde{G}_{\alpha\beta} \right] \right\} = \sum_{\alpha} \text{Re} \left[ \tilde{G}_{\alpha\alpha} \right]; \quad (4.1.1)$$

y como el tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$  depende de las componentes cartesianas de los momentos dipolares eléctricos y magnéticos, como se observa en la ecuación (3.3.5), entonces al aplicar la traza del tensor, estos operadores coinciden en la coordenada cartesiana. Por lo tanto:

$$\hat{\mu}_{\alpha} = \sum_i e r_{i\alpha}, \quad (4.1.2)$$

$$\hat{m}_{\alpha} = \frac{e}{2m} \sum_i (\mathbf{r} \times \mathbf{p})_{i\alpha} = \frac{e}{2m} \sum_i (r_{i\beta} p_{i\gamma} - r_{i\gamma} p_{i\beta}), \quad (4.1.3)$$

donde  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{p}$  son los operadores de posición y momento respectivamente, mientras que el subíndice  $i$  denota los orbitales atómicos asociados. Al evaluar los elementos de matriz



$\langle 0|\hat{m}_\alpha|n\rangle$  necesarios, podemos reescribirlos como:

$$\begin{aligned}\langle 0|\hat{m}_\alpha|n\rangle &= \frac{e}{2m}\langle 0|(r_{i\beta}p_{i\gamma} - r_{i\gamma}p_{i\beta})|n\rangle \\ &= \frac{e}{2m}\langle 0|r_{i\beta}p_{i\gamma}|n\rangle - \langle 0|r_{i\gamma}p_{i\beta}|n\rangle \\ &= \frac{e}{2m}\sum_u \{\langle 0|r_{i\beta}|u\rangle\langle u|p_{i\gamma}|n\rangle - \langle 0|r_{i\gamma}|u\rangle\langle u|p_{i\beta}|n\rangle\};\end{aligned}\quad (4.1.4)$$

donde se ha empleado la propiedad de completéz  $\sum_u |u\rangle\langle u| = \mathbf{1}$  [12]. Sabiendo que el conmutador  $[r_\alpha, \hat{H}]$  [12]:

$$\begin{aligned}[r_\alpha, \hat{H}] &= \frac{i\hbar p_\alpha}{m}; \Rightarrow \\ p_\alpha &= -\frac{im}{\hbar}[r_\alpha, \hat{H}],\end{aligned}\quad (4.1.5)$$

entonces

$$\begin{aligned}\langle u|p_\alpha|n\rangle &= -\frac{im}{\hbar}\langle u|[r_\alpha, \hat{H}]|n\rangle, \\ &= -\frac{im}{\hbar}[\langle u|r_\alpha\hat{H}|n\rangle - \langle u|\hat{H}r_\alpha|n\rangle], \\ &= -\frac{im}{\hbar}[W_n\langle u|r_\alpha|n\rangle - W_u\langle u|r_\alpha|n\rangle],\end{aligned}\quad (4.1.6)$$

simplificándose a

$$\langle u|p_\alpha|n\rangle = -\frac{im}{\hbar}W_{nu}\langle u|r_\alpha|n\rangle, \quad (4.1.7)$$

donde  $W_{nu} = \hbar\omega_{nu} = \hbar(\omega_n - \omega_u)$ . Reescribiendo la ecuación (4.1.3) a través de las expresiones (4.1.4) y (4.1.7), obtenemos:

$$m_\alpha = \frac{e}{2m}\sum_{n \neq 0, u} \left\{ \langle 0|r_\beta|u\rangle \left[ -\frac{im}{\hbar}W_{nu}\langle u|r_\gamma|j\rangle \right] - \langle 0|r_\gamma|u\rangle \left[ -\frac{im}{\hbar}W_{nu}\langle u|r_\beta|j\rangle \right] \right\}, \quad (4.1.8)$$

que se reduce a

$$m_\alpha = -\frac{ie}{2\hbar}\sum_{0, u, n} W_{nu} \{ \langle 0|r_\beta|u\rangle\langle u|r_\gamma|n\rangle - \langle 0|r_\gamma|u\rangle\langle u|r_\beta|n\rangle \}. \quad (4.1.9)$$

Finalmente, la traza de la parte real del tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}(\omega)$  se escribe como:

$$\text{Re} \left[ \tilde{G}_{\alpha\alpha}(\omega) \right] = \frac{e^2}{2\hbar} \sum_{n \neq 0, u} \gamma_{n0} \left[ \frac{\omega_{0u} R'_{\alpha\alpha}}{(\omega_{n0} - \omega)^2 + \gamma_{n0}^2} - \frac{\omega_{un} R''_{\alpha\alpha}}{(\omega_{n0} + \omega)^2 + \gamma_{n0}^2} \right]; \quad (4.1.10)$$

donde

$$\begin{aligned} R'_{\alpha\alpha} &= \langle 0|r_\alpha|n \rangle [\langle n|r_\beta|u \rangle \langle u|r_\gamma|0 \rangle - \langle n|r_\gamma|u \rangle \langle u|r_\beta|0 \rangle], \\ R''_{\alpha\alpha} &= [\langle 0|r_\beta|u \rangle \langle u|r_\gamma|n \rangle - \langle 0|r_\gamma|u \rangle \langle u|r_\beta|n \rangle] \langle n|r_\alpha|0 \rangle. \end{aligned} \quad (4.1.11)$$

Entonces, a través de las ecuaciones (3.3.3), (3.3.4), (4.1.10) y (4.1.11) se obtiene el cálculo del CD. Este desarrollo fue implementado dentro del código computacional SIESTA [54, 55, 64], el cual es un código versátil basado en DFT que desarrolla los cálculos *ab initio* de estructura electrónica de moléculas y sistemas periódicos. Un resumen de las características de este código se describen en el apéndice B.

Como hemos mencionado, esta aproximación y su implementación dentro del código SIESTA fue parte del trabajo de tesis de Maestría [51] y que ya ha sido publicado [52]. Para validar nuestra metodología, además de verificar que dos enantiómeros exhiben el mismo espectro de CD excepto por un signo y que una molécula aquiral exhibe un espectro nulo, comparamos nuestros cálculos con diferentes espectros experimentales y teóricos. En particular, estudiamos el caso de 3 fulerenos ópticamente activos: el C<sub>76</sub>, el C<sub>78</sub> [52] y el C<sub>84</sub> [53]. Al comparar nuestros resultados con los espectros experimentales, observamos una excelente concordancia en la forma e intensidad de los espectros de CD. Respecto a los cálculos teóricos, la versatilidad de nuestra metodología permite mayor detalle en la forma de los espectros, con una demanda computacional relativamente baja si comparamos con la requerida por otras metodologías como TDDFT. Una vez que nuestra metodología fue validada, estudiamos la actividad óptica de nanocúmulos de oro puros y pasivados [19, 30].



## Parte III

# Metodología de solución



En la parte 1 de este trabajo hemos discutido la importancia de estudiar sistemas quirales para posibles aplicaciones. La principal herramienta para analizar tales sistemas radica en los espectros de CD, la respuesta óptica a su inherente simetría quiral. En particular, resultan interesantes para su estudio aquellos complejos ópticamente activos que surgen al poner en solución nanopartículas metálicas aquirales con moléculas orgánicas, tanto aquirales como quirales. Que las moléculas orgánicas sean adsorbidas por la nanopartícula metálica genera un nuevo complejo, con características estructurales y ópticas diferentes a las de sus constituyentes. Además, la evidencia experimental de un aumento en la señal de CD de moléculas orgánicas ópticamente activas al ponerlas en solución con nanopartículas de plata, plantea muchas posibilidades de aplicaciones futuras. Sin embargo, una descripción teórica al respecto aun no se ha alcanzado. Así mismo, en la Parte 2 hemos descrito cómo a través de una metodología basada en la Teoría del Funcional de la Densidad independiente del tiempo, y considerando la radiación electromagnética una perturbación dependiente del tiempo, es posible el cálculo de los espectros de CD.

En la presente parte, planteamos formalmente el problema del origen de la actividad óptica de nanopartículas metálicas protegidas con ligandos, describimos los principales parámetros estructurales que tomaremos en cuenta y la manera en que los hemos considerado en las estructuras a estudiar para simplificar el problema. Esta simplificación resulta crucial para la reducción del esfuerzo computacional y de los sistemas a estudiar, así como para un mejor análisis de los datos obtenidos.

No es objetivo de este trabajo caracterizar o definir la configuración absoluta de un sistema quiral determinado, sino comprender a través del cálculo del espectro de CD y de absorción óptica, cuál es su relación con las diferentes características estructurales asociadas a la adsorción entre nanopartículas metálicas y moléculas orgánicas. Nuestro estudio puede ayudar a la mejor aplicación y aprovechamiento de estos complejos, principalmente en el aumento de la señal de CD de moléculas orgánicas quirales.



# Capítulo 5

## Planteamiento del problema

A pesar de que en los años recientes se han estudiado intensamente ciertos casos particulares de nanopartículas de oro y plata pasivadas con diferentes ligandos a través de sus espectros de CD con el objetivo de comprender su configuración absoluta [65], la relación entre las características estructurales de las nanopartículas pasivadas y su actividad óptica generada apenas comienza a ser discutida [38]. Por ello, un estudio al respecto de la manera en que las variables estructurales contribuyen en la actividad óptica del complejo, así como en qué medida lo hacen, resulta fundamental para futuras y potenciales aplicaciones. Un estudio como tal, no ha sido realizado hasta ahora, por lo que es objetivo de este trabajo dar los primeros pasos al respecto.

### 5.1. Morfología y actividad óptica

Previamente al desarrollo del presente trabajo publicamos un artículo en donde discutimos a grandes rasgos el papel de la morfología en la actividad óptica generada por nanopartículas metálicas protegidas con ligandos. No es nuestra intención describir en su totalidad los resultados discutidos ahí, pero sí es necesario mencionar algunas conclusiones alcanzadas, que marcan las directrices del trabajo realizado. Al final del presente capítulo incluimos tal artículo.

La principal característica de la materia a escala nanométrica es que sus propiedades físicas dependen fuertemente de su tamaño y de su forma, esto es, en general de la morfología que exhiben. La actividad óptica no está exenta de esta característica. Como fue discutido en el capítulo 2, se ha observado que nanopartículas metálicas protegidas con ligandos tienen una excepcional actividad óptica que contrasta con la exhibida por sus componentes, tanto



los ligandos como las nanopartículas. Por ello, se ha sugerido que esta clase de complejos quirales podrían ofrecer la posibilidad de crear una intensa actividad óptica en la región del visible, de tal modo que la geometría y la composición del complejo resultan cruciales para aumentar y entender la señal de CD [18, 26, 35, 37, 65].

Gracias a los progresos alcanzados en la síntesis y caracterización de esta clase de complejos, así como de resultados teóricos basados en cálculos de primeros principios, se ha concluido lo siguiente:

1. Se ha observado que empleando diferentes ligandos en nanopartículas de diferente especie metálica, como oro, plata y paladio, el complejo es ópticamente activo exhibiendo esta propiedad una estrecha dependencia en su composición [18, 26–28, 35, 37, 53, 65–67].
2. En el caso de nanopartículas de oro, se ha observado que la adsorción de ligandos distorsiona la nanopartícula metálica, lo que está directamente relacionado con la intensidad del espectro de CD, de tal manera que a menores distorsiones del núcleo metálico se observa una intensidad menor del espectro de CD [19, 35].
3. La incorporación de los ligandos en torno a la nanopartícula metálica crea un campo disimétrico que induce cierta quiralidad en las transiciones electrónicas, lo cual resulta en un incremento en la intensidad de la actividad óptica proveniente del núcleo metálico. Tal aumento en la intensidad de la actividad óptica es similar si se emplean ligandos quirales o aquirales [35].

En general, se distinguen dos mecanismos diferentes capaces de generar e incrementar la actividad óptica en estos complejos: uno, procedente de un núcleo metálico intrínsecamente quiral; el otro, asociado a una quiralidad inducida por un campo disimétrico debido a la adsorción de los ligandos. Sin embargo, no es posible distinguir o separar ambos mecanismos para los sistemas hasta ahora estudiados. Por ello, es necesario realizar una exploración detallada de la manera en que la actividad óptica de esta clase de complejos depende de posibles factores estructurales asociados a la nanopartícula metálica y al ligando, así como a la simetría final exhibida una vez que la adsorción de uno o varios ligandos se ha llevado a cabo. Este es el propósito central del presente trabajo.

## 5.2. Descripción del problema

Cuando nanopartículas metálicas se ponen en solución con determinados ligandos, éstos son adsorbidos pasivando las nanopartículas. Las nanopartículas metálicas protegidas con ligandos emergen con nuevas características estructurales asociadas estrechamente con la adsorción química llevada a cabo. Dado que las propiedades ópticas exhibidas por estos complejos, están intrínsecamente vinculadas con la descripción electrónica del complejo, y ésta a su vez con la descripción estructural (ver capítulo 3 y 4), es necesario identificar cuáles factores contribuyen en mayor medida en la actividad óptica observada en estas nanopartículas protegidas con ligandos y de qué manera lo hacen. Podemos clasificar tales factores en tres grupos principalmente.

1. **Factores asociados a la muestra.** Incluimos en este grupo aquellos factores relacionados más estrechamente con la muestra final que con los constituyentes que lo forman y que sí influyen en la respuesta óptica. H. Yao *et. al.* [11], mostraron que la señal de dicroísmo circular en nanopartículas protegidas con ligandos depende de la temperatura de la muestra, mientras que la absorción óptica es prácticamente independiente. Igualmente, la concentración en solución de estos sistemas ópticamente activos, así como el tipo de solvente utilizado<sup>1</sup>, influyen de manera importante en el espectro de dicroísmo circular. Sin embargo, a lo largo de este trabajo no tomaremos en cuenta variaciones importantes en ninguno de estos factores. Esto es, consideraremos que todos los cálculos se realizan a una misma temperatura, la cual se incluirá en los espectros de dicroísmo circular y de absorción óptica a través de un suavizado de los puntos mediante una curva gaussiana. Respecto al solvente, en nuestros cálculos de CD y de absorción óptica, no se considerará su contribución. A través de primeros principios, resulta complicado incluir tales efectos del solvente. Con respecto a la concentración de elementos ópticamente activos, la situación experimental es más delicada, ya que la propia síntesis de los sistemas podría generar una muestra racémica y exhibir no el espectro de un sólo enantiómero, sino a lo más el generado sólo por un exceso enantiomérico, lo cual influye directamente en la intensidad del espectro de CD. Más aún, en el caso particular de las nanopartículas metálicas protegidas con ligandos, la concentración de tales complejos ópticamente activos resulta complicado de determinar. En nuestro trabajo, con el fin de reducir el problema de la concentración en solución, nuestros espectros de CD calculados serán expresados en unidades que denotan una descripción intensiva por lo que es independiente de la concentración. Por otro lado, consideramos en las diferentes simulaciones que la concentración es relativamente ba-

---

<sup>1</sup>Comúnmente se utiliza agua o tolueno.

ja para que no existan interacciones entre los elementos ópticamente activos, pero lo suficientemente alta para que sea observada la actividad óptica, por lo que se dice que la muestra está lo suficientemente diluída.

2. **Factores inherentes a los constituyentes.** En este grupo se encuentran los factores de morfología asociados tanto a la nanopartícula metálica como al ligando, los cuales resultan fundamentales en el desarrollo del presente trabajo. Consideraremos los siguientes:

- a) especie atómica de la que están formadas;
- b) tamaño, lo cual directamente relaciona el número de átomos;
- c) simetría y quiralidad inherentes.

3. **Factores asociados a la adsorción.** En este grupo se incluyen los factores relacionados con la adsorción del ligando sobre la nanopartícula y que describen en esencia el complejo a estudiar, por lo que también son fundamentales en el desarrollo del presente trabajo. Consideraremos los siguientes:

- a) sitio donde se lleva a cabo la adsorción en la nanopartícula;
- b) orientación del ligando una vez adsorbido;
- c) número de ligandos adsorbidos.

Es claro que existen muchos factores vinculados con la actividad óptica generada en estos complejos. Describamos cómo tomaremos en cuenta tanto los factores inherentes a los constituyentes como los asociados a la adsorción en las simulaciones realizadas, con el objetivo de comprender cómo contribuyen en la generación de la actividad óptica.

### 5.3. Simplificación del problema

Como se describió en la sección anterior, existen muchos factores relacionados con la actividad óptica que deben ser considerados. Sin embargo, resultaría imposible, e innecesario en algunos casos, tomar en cuenta todas las combinaciones posibles entre estos factores, por lo que a continuación describiremos los límites considerados para cada uno de ellos en la realización de este trabajo. En la figura 5.1 se resumen éstos. En las siguientes secciones y en el siguiente capítulo se describen cómo se tomaron en cuenta estos factores.

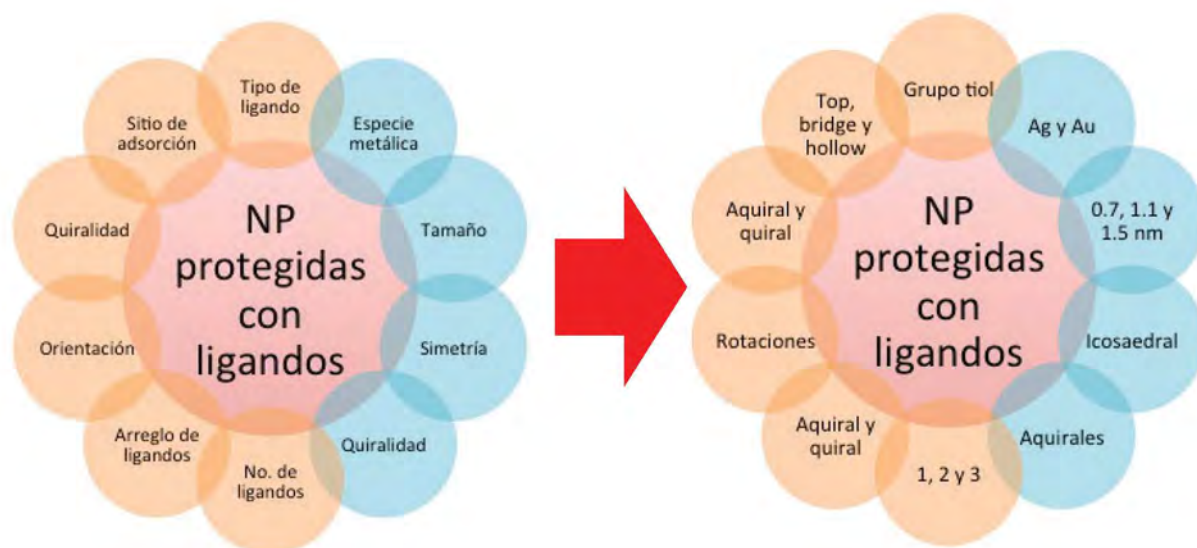


Figura 5.1: Variables estructurales de las nanopartículas metálicas protegidas con ligandos que podrían estar directamente relacionadas con la actividad óptica del complejo. Los círculos naranjas representan variables asociados a la molécula, mientras que los azules a la nanopartícula. A la izquierda se muestran los factores generales tomados en cuenta, mientras que a la derecha los respectivos valores considerados en este trabajo.

### 5.3.1. Especie atómica de la nanopartícula.

Como describimos en el capítulo 2, muchas nanopartículas de diferentes especies químicas como oro, plata, cobre y paladio, han podido ser sintetizadas en los últimos años. La intensa actividad óptica observada por Schaaff y Whetten [18] que dio origen a la fuerte investigación en actividad óptica en nanopartículas metálicas fue justamente usando nanopartículas de oro; mientras que el aumento en la señal CD de moléculas orgánicas quirales ha sido observada cuando tales moléculas orgánicas quirales han sido puestas en solución con nanopartículas de plata [39–41]. Por lo anterior, en este trabajo estudiaremos los casos de nanopartículas de oro y plata para distinguir de qué manera influye la especie atómica en la actividad óptica del complejo. Plata ( $Z=47$ ) y oro ( $Z=79$ ) son considerados metales nobles por su baja reactividad en bulto. Ambos presentan en sus últimas capas orbitales  $s$  y  $d$ , sin embargo, los efectos relativistas son más importantes en el oro que en plata como ya se conoce [68]. Veremos cómo influyen tales diferencias de especie atómica en los espectros de CD.

### 5.3.2. Simetría y quiralidad de los nanocúmulos.

Tanto oro como plata exhiben en bulto una red cristalina tipo fcc. Por ello, desde que se ha conseguido sintetizar nanocúmulos y nanopartículas de oro y plata, se ha especulado que las diferentes simetrías que pueden presentar son fracciones representativas de este tipo de arreglo cristalino, por ejemplo, octaedros, decaedros, cubooctaedros y otras simetrías relacionadas. Esto ha sido corroborado al medir los espectros de CD de la síntesis de nanopartículas de plata y observar que son ópticamente inactivos [39, 41]. Aunque el hecho que la síntesis de nanopartículas metálicas puras sea ópticamente inactiva no exime de la posibilidad que sus constituyentes sean ópticamente activos pero que se sintetice una muestra racémica. Este es un factor que no tomaremos en cuenta en nuestro trabajo. Por ello, a lo largo de este trabajo, únicamente utilizaremos nanocúmulos aquirales.

Existe evidencia teórica y experimental de que para ciertos tamaños, los nanocúmulos de oro presentan arreglos amorfos o quirales [21, 30, 67, 69], por lo que serían ópticamente activos. Debido a que el incluir una quiralidad intrínseca del nanocúmulo complicaría radicalmente el estudio, para el caso de oro también consideraremos únicamente una simetría icosaedral. Así podremos distinguir de qué manera contribuye la especie atómica al mantener la misma simetría (y tamaño, como veremos más adelante) entre nanocúmulos de plata y oro. Por lo tanto, en este trabajo utilizaremos nanocúmulos que exhiben una simetría icosaedral [70]. Al hacer esta elección reducimos los posibles orígenes de la actividad óptica. Como discutimos al principio de la presente parte, no es intención de este trabajo estudiar la configuración más estable para cierto tamaño o número de átomos de determinado nanocúmulo, sino tratar de identificar los posibles orígenes de su actividad óptica.

### 5.3.3. Tamaño del nanocúmulo.

La evidencia experimental muestra que la intensidad del espectro de dicroísmo está relacionada con el tamaño de los nanocúmulos empleados [18, 41]. Por ello, es fundamental para este trabajo el observar la respuesta quiróptica de los complejos empleando diferentes tamaños del nanocúmulo, pero conservando la misma simetría entre ellos, al igual que la especie atómica de la que están formados. Así, en este trabajo utilizaremos tres tamaños diferentes de nanocúmulos de plata con simetría icosaedral formadas con 55, 147 y 309 átomos. Tales nanocúmulos exhiben un tamaño de 0.7, 1.1 y 1.5 nm respectivamente, definido a través de la mayor distancia observada entre átomos. Consideramos que si es posible distinguir algún efecto asociado al tamaño en la respuesta quiróptica, será posible a través del

estudio de estos tres tamaños.

Es necesario hacer énfasis que el estudio del tamaño se hizo únicamente en plata. Consideramos que la contribución de la especie atómica de la que están formadas los nanocúmulos basta realizarla a un sólo tamaño, mientras que la contribución del tamaño puede realizarse con una sola especie atómica. También es necesario remarcar que es justo en este estudio la parte más complicada computacionalmente. Conforme incrementamos el número de átomos la demanda computacional crece notablemente, haciendo prácticamente imposible un estudio de esta naturaleza.

#### 5.3.4. Tipo de ligando.

Experimentalmente, para pasivar las nanopartículas de oro se han utilizado diferentes tipos de ligandos, como glutatión, cisteína y penicilamina, todos ellos quirales. Igualmente se han utilizados este tipo de ligandos para incrementar su señal de dicroísmo circular mediante nanopartículas de plata. Los ligandos anteriormente mencionados tienen en común que en su estructura está presente el grupo tiol<sup>2</sup>, el cual presenta una alta afinidad química con los átomos metálicos de la nanopartícula. Por lo tanto, en presencia de la nanopartícula metálica, el átomo de azufre libera el átomo de hidrógeno que lo pasiva, formando un enlace químico con los átomos metálicos de la nanopartícula. Bajo esta idea, en este trabajo, utilizaremos tres diferentes ligandos: el metanotiol ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) que es aquiral, el enantiómero izquierdo de la cisteína (L-cys,  $\text{CH}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ ) y el enantiómero izquierdo de la penicilamina (Lpen,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ).

#### 5.3.5. Sitio donde se adsorbe el ligando y orientación.

Resulta fundamental en el estudio del problema, conocer cuál es la configuración de mínima energía de un ligando adsorbido en nanocúmulo metálico. Por ello, en este trabajo estudiaremos los casos cuando el átomo de azufre se enlaza a través de uno, dos y tres átomos de la superficie de la nanopartícula y a diferentes orientaciones del ligando, y así conocer cuál de éstas configuraciones minimiza la energía total del complejo que es, a su vez, la forma

---

<sup>2</sup>Un tiol es un grupo funcional formado por un átomo de azufre y un átomo de hidrógeno ( $-\text{SH}$ ). En general, la forma desprotonada  $\text{RS}^-$  es químicamente más reactiva que la forma tiol protonada  $\text{RSH}$ . Por ejemplo, el metiltiol ( $\text{CH}_3\text{S}^-$ ) resulta más reactivo que su forma protonada, el metanotiol ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ). La desprotonación se refiere a la cesión de un catión hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) por parte de una molécula, formando la respectiva base conjugada.

más estable en que se adsorbe el ligando. Además, al ser el CD una propiedad altamente sensible a la configuración estructural, en este trabajo estudiaremos cómo afecta al espectro al cambiar el sitio de adsorción y la orientación del ligando.

### 5.3.6. Número de ligandos adsorbidos.

Se ha reportado que al aumentar el tamaño de las nanopartículas metálicas que son protegidas con ligandos, el espectro de CD aumenta [18, 41]. Sin embargo, no es claro si este fenómeno está asociado estrictamente a una mayor cantidad de átomos de la nanopartícula o si, en cambio, se debe a que un mayor número de ligandos se adsorben en la nanopartícula, aumentando el efecto. Por otro lado, se ha reportado que el espectro de CD de nanocúmulos de oro protegidos con ligandos es independiente si el ligando es aquiral o quiral [35, 36, 38], mientras que la orientación de los ligandos en la superficie del nanocúmulo sí afecta el espectro de CD del complejo [35, 38]. Por ello, en este trabajo consideramos necesario explorar de qué manera influye en el espectro de CD el número de ligandos adsorbidos, así como el arreglo que forman.

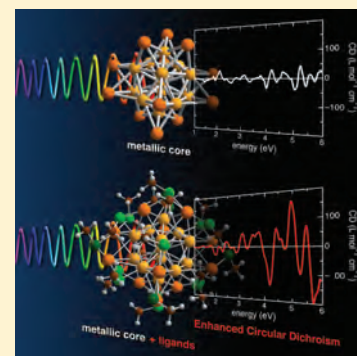
Como hemos visto, hay demasiadas variables que pueden estar asociadas a la actividad óptica de los nanocúmulos protegidos con ligandos. En la sección 6.4 describiremos los casos estudiados en este trabajo mientras que los resultados obtenidos serán discutidos y reportados en los capítulos siguientes.

# Role of Morphology in the Enhanced Optical Activity of Ligand-Protected Metal Nanoparticles

Cecilia Noguez,\* Ariadna Sánchez-Castillo, and Francisco Hidalgo

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, México D.F. 01000, México

**ABSTRACT:** In recent years, much research has been dedicated to understand and predict the interaction of light with nanostructures, which exhibit a wide variety of interesting physical properties that can be tailored by altering their size, morphology, composition, and environment. One emerging area in nanoscience is the phenomenon where the optical activity can be influenced and enhanced due to the presence of metal nanoparticles, with possible technological implications in sensing and labeling chiral molecules, asymmetric catalysis, pharmacology, toxicology, among other applications. In this Perspective article, we talk about the theoretical aspects of this phenomenon and the relationship between morphology and the optical activity enhancement in ligand-protected metal nanoparticles.



The interest in the optical properties of nanoparticles (NPs) arises from the large morphology-dependent physical properties of these systems. These properties have technological implications in photonics, as nanoengineered substrates on Raman scattering and fluorescence, in chemical and biosensing applications, in drug delivery, and in photothermal destruction of cancer cells and pathogenic bacteria, among other applications.<sup>1–5</sup> Additionally, the optical signature of NPs is widely used as a characterization tool.<sup>6,7</sup> The latter is also interesting because optical spectroscopies offer nondestructive characterization, which is employed to perform in situ and real time measurements, providing statistical properties of the whole sample during and after preparation.

**It has been observed that ligand-protected metal nanoparticles (LPNPs) have exceptional optical activity that contrasts those of the components.**

One interesting spectroscopic technique that measures the optical activity of chiral systems, as well as their interaction, is circular dichroism (CD). Optical activity is the physical phenomenon associated with the rotation of linearly polarized light when it propagates through chiral systems.<sup>8</sup> CD measures slight differences in extinction between left and right circularly polarized light existing in chiral molecules. Because most molecules

relevant for life are chiral, chirality plays a major role in biochemistry and pharmacology, and today, it is important in nanoscience and nanotechnology.<sup>9,10</sup> For instance, chiral nanoscale materials are used for asymmetric catalysis, chiral recognition, enantiomeric analysis, enantioselective separation, and also as molecular devices,<sup>11–13</sup> besides the fact that chiral nanoparticles like fullerenes and carbon nanotubes are common in nature.<sup>14</sup> However, CD has a moderate sensitivity, which hampers the analysis of chiral molecules at low concentrations. On the other hand, it has been observed that ligand-protected metal nanoparticles (LPNPs) have exceptional optical activity that contrasts those of the components, ligands and nanoparticles.<sup>15,16</sup> Therefore, it has been suggested that chiral NP complexes could offer the possibility to create strong optical activity in the visible region, where the geometry and composition of the LPNPs are crucial to enhance and understand CD signals.<sup>17–19</sup>

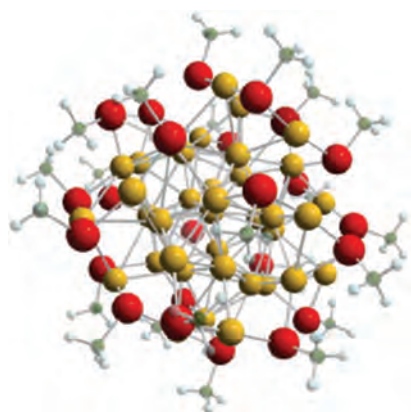
Optical activity has been observed in a new class of metallic materials at the nanometric scale. Specifically, CD signals have been measured in LPNPs when chiral ligands were used.<sup>16</sup> LPNPs are composed of a metallic cluster or NP core surrounded by organic molecules or organometallic compounds. Figure 1 shows a schematic atomic model of these compounds. During the last 15 years, considerable progress has been achieved to synthesize and characterize these novel nanomaterials. Additionally, there have been published several reports confirming the observation of optical activity using distinct chiral adsorbates as protecting ligands of Au, Ag, Pd, and FePd NPs, where the behavior depends on the composition of the NP.<sup>13–24</sup> A key

**Received:** December 10, 2010

**Accepted:** April 8, 2011

**Published:** April 15, 2011





**Figure 1.** Schematic atomic model of a metallic nanoparticle of  $\text{Au}_{38}$  surrounded by methyl thiols. Au atoms are in yellow; S, red; C, green; and H white.

piece of information to look into the origin of the optical activity displayed by LPNPs is the CD spectrum of the isolated ligand adsorbates. As most of this type of molecules, they only absorb light and, therefore, have nonzero CD values in the ultraviolet region. Then, according to the experimental observations, the location and strength of the optical activity suggests that the electronic structure of the metallic core would be highly sensitive to the chiral environment imposed by the ligands or, even more, an inherently chiral metallic NP, or probably both mechanisms would be responsible for the nonzero values measured for the CD spectra.<sup>15</sup> Within this context, CD enhancements that are not due to changes in the molecular absorption coefficient have been observed, but they could be assigned to a kind of metal NP-assisted phenomenon.<sup>18</sup> The mechanisms that correspond to such CD signals are still unknown but depend on the size, morphology, and composition of the metallic NP, as well as on the chirality, location, and orientation of the ligands and on the specific assembly of the metal NPs.<sup>25,26</sup>

Besides the significance of these observations, only few theoretical studies have been performed using state of the art quantum mechanical calculations to understand the origin of the optical activity of LPNPs and the possible CD signal enhancement mechanisms. In this Perspective, we discuss recent theoretical/computational work aimed to elucidate the origin of this exceptional optical activity shown by LPNPs, considering the relationship between morphology and CD. In particular, we discuss recent results proposed to distinguished among the two different mechanisms that have been formulated to explain the optical activity in chiral ligand-protected metal nanoparticles. The first one assumes a chiral metallic core, whereas the second one proposes an achiral core, with chirality induced by a dissymmetric field.

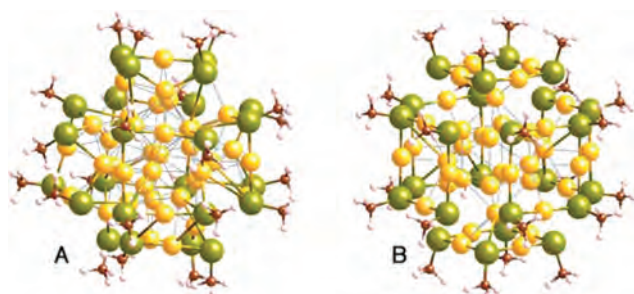
It is well-known that the electronic and optical properties of clusters and nanoparticles depend on the symmetry of the geometric structure of the system, as well as its morphology, and on the surface structure and bonding. Before the observation of the intense optical activity in *L*-glutathione-protected gold cluster compounds,<sup>16</sup> it was found or assumed that the structures of metallic clusters and nanoparticles were based on fragments of the bulk crystal lattice or symmetrically adjoined or twinned combinations of them (e.g., fcc-derived octahedral or truncated pentagonal decahedra). In particular, for thiol-protected Au nanocrystals with sizes in the range of 20–200 atoms, there

was strong evidence favoring truncated decahedral structures, with symmetrically compact metal cores, slightly dilated by the weakly binding adsorbate groups. These considerations ruled out the possibility of topologically interesting structures, such as those having a helical or chiral character. To investigate the existence of chiral or helical structures in small gold clusters and provide support for the intrinsically chiral cluster core mechanism as being responsible for the optical activity observed in the glutathione-protected gold cluster compounds, reliable theoretical calculations, using state of the art methodologies, were required. Garzón and co-workers gave the first steps in that direction by combining genetic algorithms and many-body potentials (to perform global cluster structural optimizations) and density functional theory (DFT) calculations (to confirm the energy ordering of cluster isomers).<sup>27</sup> After a systematic search of energetically stable gold cluster structures of different sizes, chiral configurations were obtained as the lowest-energy isomers of bare, unprotected ( $\text{Au}_{28}$  and  $\text{Au}_{55}$ ) and methylthiol-protected [ $\text{Au}_{28}(\text{SCH}_3)_{16}$  and  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ ] gold nanoclusters.<sup>27,28</sup> Those results indicated that the largest CD responses could be expected to arise from more distorted chiral clusters.<sup>29</sup>

Within the possible mechanisms that could explain the optical activity observed in chiral ligand-protected gold nanoclusters, one has also been mentioned that assumes a nonchiral or achiral core with chirality induced by chiral adsorption patterns or with chiral ligands in achiral adsorption patterns.<sup>20,30</sup> A theoretical study that describes the so-called dissymmetrical field model demonstrates that the induced optical activity in chiral monolayer-protected clusters could arise from symmetric (achiral) metal cores perturbed by a dissymmetric or chiral field originating from the adsorbates.<sup>30</sup> This model implies that the electronic states of the nanocluster core are chiral, yet the lattice geometries of these cores need not be geometrically distorted by the chiral adsorbates. In other words, chiral adsorbates or dissymmetrically placed achiral adsorbates induce a chiral perturbation on the core, making it optically active, whereas symmetric achiral adsorbates or symmetric arrangements result in symmetric perturbations and are thus optically inactive.<sup>30</sup> Thus, the nature of the distance-dependent dissymmetric electrostatic perturbation, influenced by both the dissymmetry of the adsorption pattern and the centers of point asymmetry on the ligands (chiral ligands), is effective in inducing chirality even in a symmetric metal core. The dissymmetric field model predicts that the largest chiral image charges and CD responses are expected to arise from chiral adsorbates with the largest surface coverage and charge magnitude, smallest distance to the surface, and maximally dissymmetric adsorption pattern.<sup>30</sup>

To gain some insight into the optical activity shown by LPNP, time-perturbed DFT for the electronic, optical, and chiroptical properties of the optical activity in thiolated ( $-\text{SR}$ )-protected neutral  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  and the anionic  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  nanoclusters was performed.<sup>17,31,32</sup> Here, we analyze the main conclusions of these results to discuss the role of the metallic core and ligands in the optical activity by considering different parameters, such as the size of the metallic NP, as well as different morphologies, the chirality of the ligands, and their orientations. Then, at the end of the paper, we discuss future issues of this emerging area and challenges for theory and simulations.

In the case of  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ , two completely different metallic structures were analyzed to gain insights into the relevance of the metallic cluster morphology in the optical activity.<sup>31</sup> The first compound had a metallic cluster with low symmetry and, thus,



**Figure 2.** Atomic structure of gold LPNPs A and B according to refs 28, 33, and 27. Au, yellow; S, olive green; C, brown; H white. Adapted from ref 31.

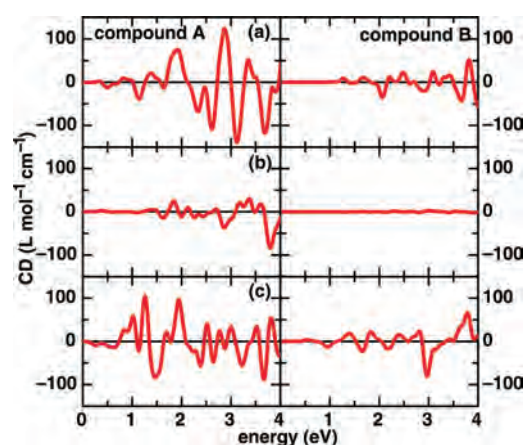
chiral morphology, and the second one came from a high-symmetry metallic cluster. These structures were surrounded by 24 thiol units, where methylthiols ( $R_{\text{meth}} = \text{CH}_3$ ) were used, which are nonchiral molecules. It was found that the distortion of the metallic cluster is directly related to the intensity of the spectra, such that lower distortion (or high symmetry) shows a less intense CD, as we explain below. To arrive at such a conclusion, the contributions to the total CD spectra from the isolated building parts of the nanoparticle, namely, the core atoms, shell atoms, and ligand molecules, were analyzed separately.<sup>31</sup> The results support the proposal of an intrinsically or ligand-induced chiral metallic core as mainly responsible for the optical activity.<sup>29</sup>

The two different structures for the  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ , compound A of lowest symmetry and thus chiral and compound B

**The distortion of the metallic cluster is directly related to the intensity of the spectra, such that lower distortion (or high symmetry) shows a less intense CD.**

coming from a high-symmetry cluster, with sizes similar to those of experimental compounds (1–1.5 nm), are shown in Figure 2. Compound A was obtained by Garzón and collaborators<sup>28</sup> by relaxing the nonchiral  $\text{Au}_{38}$  cluster with  $O_h$  symmetry, which interacted with 24 molecules of  $\text{SCH}_3$  on the three-atom hollow sites of the faces of the bare NP. They found that the most stable thiol-passivated NP was chiral. Compound B was obtained by Häkkinen and collaborators<sup>33</sup> and consists of a core of 14 gold atoms with cubic structure with one Au atom in each corner plus six other Au atoms, each one sitting atop of the center of each cubic face. The core is protected with a shell formed by 24 gold-thiolated molecules, which are arranged in six tetramers of  $(\text{AuSCH}_3)_4$ .<sup>33</sup> Both structural models were found using the DFT generalized-gradient approximation (GGA) within the same level of approximation, where they were found to be very close in energy, with the chiral structure A favored by 0.5 eV.<sup>33</sup>

Figure 3a shows the CD of compounds A and B in the left and right top panels, respectively. The calculated CD spectra show features that allowed us to distinguish between these two different compounds. The optical activity of compound A is



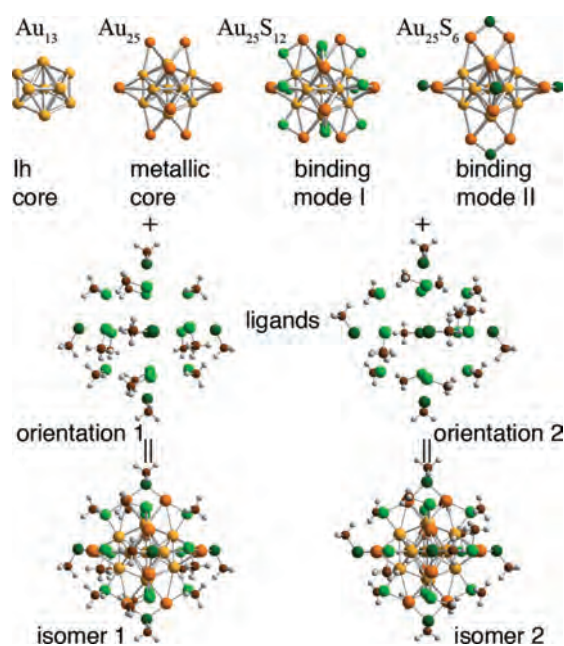
**Figure 3.** CD spectra of compounds A and B in the top panels (a), left and right, respectively. Panels (b) and (c) show the corresponding CD spectra of both compounds for their different building parts, gold core ( $\text{Au}_{14}$ ) and metallic cluster ( $\text{Au}_{38}$ ), both without ligands. A Gaussian broadening of 0.15 eV was employed in all curves. Adapted from ref 31.

more evident than that for B, possibly due to the strong structural distortion in the LPNP upon thiol passivation that induces chirality in an achiral bare cluster.<sup>27,28</sup> CD of compound A shows more negative and positive peaks in the range of interest than the one of compound B, which is also less intense. While for A the more intense peaks are between 2.0 and 3.2 eV, for B, they are above 3.5 eV. To understand the difference of both spectra, the CD for their different isolated metallic building parts are shown separately. As we mentioned, both compounds consist of a core of 14 gold atoms surrounded by a shell of 24 gold atoms. In Figure 3b, the CD from the 14 Au atoms in the core of both LPNPs is shown. The core of compound B, with cubic symmetry, does not show any optical activity, while the core of compound A shows CD from 1.5 eV, and its intensity increases as the photon energy does. The CD intensity coming just from the disorder core in A is smaller as compared with the total signal of the whole LPNP observed in Figure 3a. In Figure 3c, the CD from all Au atoms, the 14 Au atoms in the core, plus the outer shell with 24 Au atoms is shown. Now, both compounds show optical activity, with the one for the disorder LPNP, compound A, being more intense and richer in peak structure. By comparing panels (a) and (c), we can observe the influence of the ligands, which open the optical gap and modify the CD line shape but do not modify the overall intensity.

The results described above for  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$  show that the distortion of the geometry in the metallic cluster is directly related to the intensity of the CD signal as the signal is increased with higher distortion. The intensity of the CD signal of just the metallic cluster is similar to the total CD signal of the LPNP,  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ . On the other hand, significant optical activity has been observed experimentally in protected clusters where the metallic core possess higher symmetry than the intense signal observed in the CD spectra of the anionic  $[\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}]^-$  particle.<sup>34</sup> Because the metallic part of  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  is highly symmetrical, it was thought that in this case, the ligands could play a crucial role in the displayed optical activity.

In the case of the  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  anionic protected cluster, the atomic structure of the metallic core and S atoms was determined experimentally,<sup>35–37</sup> and an accurate comparison with theoretical results has been done.<sup>17,38</sup> As shown in Figure 4, this LPNP



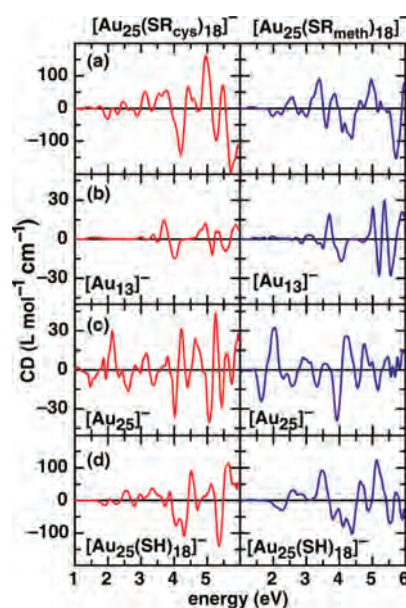


**Figure 4.** Atomic model of the  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$  cluster composed of an icosahedral  $\text{Au}_{13}$  core (Au atoms in yellow), plus 12 external Au atoms (in orange), plus six staple motifs formed by  $-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-$  structures, which give rise to two distinct binding modes I and II. The S atoms forming binding mode I are in dark green, while S atoms in mode II are in light green. Finally, we show two different orientations of the protecting ligands, which give rise to different isomers. S atoms (light and dark green) are displayed twice, in the upper and middle atomic structures, to facilitate the description. However, only one set of S atoms should be taken into account. Adapted from ref 17.

is composed of an icosahedral (Ih) core  $\text{Au}_{13}$  capped with 12 external gold atoms to form the metallic core of 25 Au atoms and the ligands, which adopt a bridging bonding mode forming six “staple” motifs ( $-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-$ ).<sup>38</sup> Twelve of the  $-\text{SR}$  ligands are connected with one external Au atom and one Au atom that belongs to the icosahedral core forming what is called the  $\text{Au}-\text{S}-\text{Au}$  binding mode I.<sup>37</sup> On the other hand, the six V-shaped  $\text{Au}-\text{S}-\text{Au}$  binding modes II are composed each one by a pair of external Au atoms bridged by one  $-\text{SR}$  ligand, as shown in Figure 4.

Exploiting the fact that the morphology of the metallic core of this NP is well known, the optical activity of the  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$  was studied theoretically by considering two different kind of thiols to protect the  $\text{Au}_{25}$  metallic cluster, the chiral ligand cysteine ( $\text{R}_{\text{cys}} = \text{C}_{\beta}\text{H}-\text{C}_{\alpha}\text{H}(\text{NH})_2-\text{COOH}$ ) and the nonchiral methylthiolated ligand ( $\text{R}_{\text{meth}} = \text{CH}_3$ ).<sup>17</sup> Also, different ligand orientations were analyzed to understand the influence of the ligand motif on the optical activity. In this case, it was found that the optical activity is mainly due to the overall chiral geometry of the relaxed cluster structures and independent of whether the ligands are chiral or not. However, the incorporation of the ligands creates a dissymmetric field that induces chiral character in the electronic transitions, which results in an enhancement in the intensity of the optical activity signal from the metallic core. In addition, it was found that the CD intensity depends on the orientation of the thiolate ligands forming the cluster protecting layer, but the line shape is quite independent.

The calculated CD spectra of the complete LPNPs with either ligand  $\text{R}_{\text{cys}}$  or  $\text{R}_{\text{meth}}$  are shown in the left and right panels of



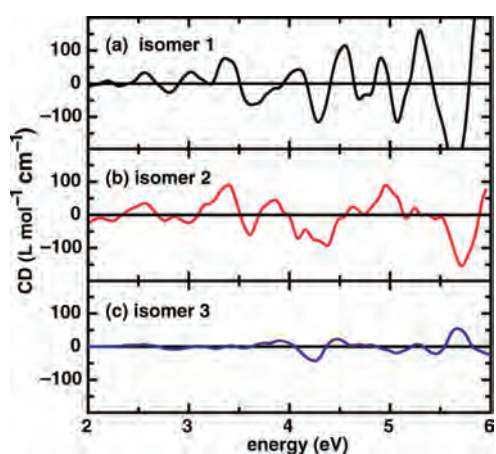
**Figure 5.** Circular dichroism of (a)  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ , (b) the icosahedral core of the  $\text{Au}_{13}$  cluster, (c) two capped  $\text{Au}_{25}$  clusters, and (d)  $[\text{Au}_{25}(\text{SH})_{18}]^{-}$ . The left panels correspond to LPNP protected with  $\text{R} = \text{R}_{\text{cys}}$  and the right panel is for LPNP protected with  $\text{R} = \text{R}_{\text{meth}}$ . Adapted from ref 17.

Figure 5a, respectively. In both cases, the orientation of the ligands corresponds to isomer 1 displayed on the left-hand side of

**The incorporation of the ligands creates a dissymmetric field that induces a chiral character in the electronic transitions, which results in an enhancement in the intensity of the optical activity signal from the metallic core.**

Figure 4. Good agreement between the line shape of the calculated CD spectrum of the  $[\text{Au}_{25}(\text{SR}_{\text{cys}})_{18}]^{-}$  cluster with that one measured<sup>34</sup> for the glutathione-capped  $[\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}]^{-}$  was recently reported.<sup>17</sup> Although the nonchiral  $\text{R}_{\text{meth}}$  ligands were not reported in the experiments, useful information of the system was obtained by comparing the CD results for these and the chiral  $\text{R}_{\text{cys}}$  ligands. For instance, the CD signal of the LPNP using the chiral ligand is about 50% more intense at energies above 4 eV than the one where the nonchiral ligands are used. The main reason is because chiral ligands have nonzero CD at those energies and higher, while nonchiral ligands have zero CD at all energies. Also, both CD spectra are similar for energies smaller than 3 eV because the electronic transitions at those energies mostly belong to the metallic core, particularly to the Au atoms in the icosahedral core.<sup>17</sup>

Again, to better understand the difference of both spectra, the CDs for their different building parts were calculated separately;



**Figure 6.** Calculated CD spectra of three isomers of  $[\text{Au}_{25}(\text{SR}_{\text{meth}})_{18}]^{-}$ , where the  $-\text{CH}_3$  groups are oriented in different ways.

the isolated icosahedral core ( $\text{Au}_{13}$ ) and the isolated metallic core ( $\text{Au}_{25}$ ) are shown in Figure 5b and c, respectively. These CD signals of just the metallic parts have maximum and minimum intensities between  $-30$  and  $+30 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  for both ligands. This represents a relatively small contribution to the total CD signal of the LPNP, in agreement with the fact that for smaller distortion, the CD signal is small. Compared with the calculated CD for both  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  compounds A and B and their corresponding metallic cores, it is found that the  $\text{Au}_{13}$  and  $\text{Au}_{25}$  CD signals are also small, mainly due to the small structural distortion. Nevertheless, when hydrogen-saturated sulfur atoms (SH) are incorporated into the structure, the intensity of both CD spectra increases about four times with respect to the isolated metallic clusters ( $\text{Au}_{25}$ ), as can be seen in Figure 5d. This enhancement in the CD intensity suggests that the incorporation of the thiols creates a dissymmetric field that induces a chiral character in the electronic transitions involving the 24 Au atoms. This observation is supported by the fact that a similar enhancement is obtained for both chiral and nonchiral ligands,  $\text{R}_{\text{meth}}$  and  $\text{R}_{\text{cys}}$ , as well as for SH groups, as shown in the left and right panels of Figure 5a and d. Therefore, it was concluded that the optical activity measured in  $[\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}]^{-}$  includes the slight structural distortion of the two-shell metallic core, as well as the induction of a dissymmetric field generated by the ligand groups composing the protecting layers, independently of the chiral character of the molecules.

It was also predicted that the CD line shape of  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$  can be highly sensitive to the orientation of the thiolate ligands forming the cluster-protecting layer and thus to the stability of the thiolate–Au binding modes.<sup>17</sup> To explore the influence of ligand configuration on the CD spectra, three isomers with

**Similar enhancement is obtained  
for both chiral and nonchiral  
ligands.**

nonchiral ligands ( $[\text{Au}_{25}(\text{SR}_{\text{meth}})_{18}]^{-}$ ), where the only difference among these isomers is the orientation of the ligands, were considered. In Figure 4, the ligand orientations of isomers 1 and 2

are shown, and a third orientation with higher symmetry was considered for isomer 3 (not shown here). The energy difference between isomers is smaller than 0.20 eV. The CD spectra of these three isomers are plotted in Figure 6. Notice that the general behavior of the CD spectra is similar in all cases, but the intensity is very sensitive to the orientation of the  $-\text{CH}_3$  groups. The latter shows that the orientation of the ligand could be more important than the chirality of the ligands themselves.

The study of ligand-protected NPs that shows the extraordinary optical activity described here provides important challenges for theory/simulation models and has repercussions in sensing chiral molecules and in applications in asymmetric catalysis. Here, we have examined some recent results where the CD of thiolated ( $-\text{SR}$ )-protected neutral  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  and anionic  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$  nanoparticles was calculated. It was shown that the distortion of the geometry in the metallic cluster is directly related to the intensity of the CD signal. It was also observed that a weak CD signal, due to the slight distortion of the cluster core, can be enhanced several times by the presence of the ligands, independently of the chirality of the ligands. Similar enhancements were obtained for ligands with different chirality, in particular, for the nonchiral  $\text{R}_{\text{meth}}$  and the chiral  $\text{R}_{\text{cys}}$  ligands, as well as for SH groups. Additionally, the CD intensity is very sensitive to the orientation of the R groups. These results suggest that CD signals of given molecules can be substantially modified and intensified by using metallic NPs or that the CD signal coming from a small distorted metallic cluster can be enhanced by the presence of the ligands.

In this Perspective, we have discussed the role of morphology in the different mechanisms involved in the extraordinary optical activity displayed by ligand-protected metallic nanoparticles. These results show the possibility to enhance CD signals exhibited by chiral molecules by using metallic nanoparticles or those exhibited by chiral metallic nanoparticles by using ligands. Two different mechanisms were identified from first-principles calculations; the first one assumes a chiral metallic core, whereas the second one proposes an achiral core, with chirality induced by a dissymmetric field. Thus, the two mechanisms cannot be differentiated, but they act concurrently and seem to depend on the size and shape of the metallic nanoparticle, as well as on the location and orientation of the ligands. In this sense, further studies should be performed to clarify the specific contributions of all of the possible mechanisms that can enhance the optical activity to exploit potential applications in, for example, the characterization at low concentrations of chiral molecules and their interactions for sensing catalysis based on asymmetric processes and other exciting applications in chiral nanotechnology. Therefore, it is necessary to study the specific contributions of each mechanism, including the possibility to enhance CD signals by using surface plasmon resonances. It is expected that this information will motivate further experimental and theoretical studies using metallic nanoparticles in this emerging area. Whether the goal is to use nanostructures for new approaches to solving problems in chiral technology or to use molecular chirality to engineer useful properties in nanoscale materials, this area is fruitful and exciting and is certain to continue to attract interest for the years to come.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*E-mail: cecilia@fisica.unam.mx.



## BIOGRAPHIES

**Cecilia Noguez** obtained her doctorate in Physics at the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) in 1995, working on the physical properties of low-dimensional structures. She spent 1 year at the University of Rome Tor Vergata in Italy, studying the optical response of surfaces, and then was a postdoctoral researcher at the Department of Physics and Astronomy at Ohio University, working on silicon clusters. In 1996, she joined the Institute of Physics at UNAM, where she has been a Professor of Physics since 2005. Some of her current research focuses on the surface plasmon resonances of metal nanoparticles and the optical activity of chiral nanoparticles and their applications (see <http://www.fisica.unam.mx/cecilia>).

**Ariadna Sánchez-Castillo** is a postdoctoral researcher in the Noguez group at UNAM. She obtained her Ph.D. in Materials Science (2008) from the Institute of Physics, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla in México. Her research interests are chiral nanoparticles and carbon nanotubes.

**Francisco Hidalgo** is a graduate student in the Noguez group at the Institute of Physics at UNAM. He obtained his B.S. in Physical Engineering (2004) from Universidad Autónoma Metropolitana in México and his M.S. in Physics (2009) from UNAM. His research interests are noble metal nanoparticles and optical activity.

## ACKNOWLEDGMENT

We thank our collaborators and past group members for their wonderful contributions, in particular, Prof. Ignacio L. Garzón. The Department of Chemistry at Northwestern University and especially Prof. George C. Schatz are thanked for facilitating the writing of this Perspective by hosting a sabbatical visit (C.N.). The sabbatical leave was supported in part by a grant from the U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Award Numbers DE-SC0004752 and by UNAM-DGAPA. We also thank CONACyT and UNAM-DGAPA (PAPIIT IN106408). We thank the UNAM-DGCTIC Supercomputer Center for valuable computer resources.

## REFERENCES

- (1) Huang, X.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2115–2120.
- (2) Jain, P. K.; Lee, K. S.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7238–7248.
- (3) Zhang, J. Z.; Noguez, C. Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. *Plasmonics* **2008**, *3*, 127–150.
- (4) Clarke, M. L.; Chou, S. G.; Hwang, J. Monitoring Photothermally Excited Nanoparticles via Multimodal Microscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1743–1748.
- (5) Zhang, J. Z. Biomedical Applications of Shape-Controlled Plasmonic Nanostructures: A Case Study of Hollow Gold Nanospheres for Photothermal Ablation Therapy of Cancer. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 686–695.
- (6) Tao, A.; Sinsermsuksakul, P.; Yang, P. Polyhedral Silver Nanocrystals with Distinct Scattering Signatures. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4597–4601.
- (7) Sherry, L. J.; Jin, R. C.; Mirkin, C. A.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Triangular Nanoprisms. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2060–2065.
- (8) Barron, L. *Molecular light scattering and optical activity*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2004.
- (9) Zhang, J.; Albelda, M. T.; Liu, Y.; Canary, J. W. Chiral Nanotechnology. *Chirality* **2005**, *17*, 404–420.
- (10) Zhu, M.; Qian, H.; Jin, R. Thiolate-Protected Au<sub>24</sub>-(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>20</sub> Nanoclusters: Superatoms or Not? *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1003–1007.
- (11) Barbaro, P.; Dal Santo, V.; Liguori, F. Emerging Strategies in Sustainable Fine-Chemical Synthesis: Asymmetric Catalysis by Metal Nanoparticles. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8391–8402.
- (12) Kang, Y.-J.; Oh, J.-W.; Kim, Y.-R.; Kim, J. S.; Kim, H. Chiral Gold Nanoparticle-Based Electrochemical Sensor for Enantioselective Recognition of 3,4-Dihydroxyphenylalanine. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5665–5667.
- (13) Shukla, N.; Bartel, M. A.; Gellman, A. J. Enantioselective Separation on Chiral Au Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8575–8580.
- (14) Hidalgo, F.; Noguez, C. Optically Active Nanoparticles: Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Metal Nanoparticles. *Phys. Status Solidi B* **2010**, *247*, 1889–1897.
- (15) Noguez, C.; Garzón, I. L. Optically Active Metal Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 757–771 and references therein.
- (16) Schaaff, T. G.; Whetten, R. L. Giant Gold Glutathione Cluster Compounds: Intense Optical Activity in Metal-Based Transitions. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2630–2641.
- (17) Sánchez-Castillo, A.; Noguez, C.; Garzón, I. L. On the Origin of the Optical Activity Displayed by Chiral-Ligand-Protected Metallic Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1504–1505.
- (18) Govorov, A. O.; Fan, Z.; Hernandez, P.; Slocik, J. M.; Naik, R. R. Theory of Circular Dichroism of Nanomaterials Comprising Chiral Molecules and Nanocrystals: Plasmon Enhancement, Dipole Interactions, and Dielectric Effects. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1374–1382.
- (19) Molotsky, T.; Tamarin, T.; Ben Moshe, A.; Markovich, G.; Kotlyar, A. B. Synthesis of Chiral Silver Clusters on a DNA Template. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15951–15954.
- (20) Yao, H. Optically Active Gold Nanoclusters. *Curr. Nanosci.* **2008**, *4*, 92–97.
- (21) Gautier, C.; Bürgi, T. Chiral Gold Nanoparticles. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 483–492.
- (22) Andreiadis, E. S.; Vitale, M. R.; Mezailles, N.; Le Goff, X.; Le Floch, P.; Toullec, P. Y.; Michelet, V. Chiral Undecagold Clusters: Synthesis, Characterization and Investigation in Catalysis. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10608–10616.
- (23) Yao, H.; Nishida, N.; Kimura, K. Conformational Study of Chiral Penicillamine Ligand on Optically Active Silver Nanoclusters with IR and VCD Spectroscopy. *Chem. Phys.* **2010**, *368*, 28–37.
- (24) Mori, K.; Kondo, Y.; Yamashita, H. Synthesis and Characterization of FePd Magnetic Nanoparticles Modified with Chiral BINAP Ligand as a Recoverable Catalyst Vehicle for the Asymmetric Coupling Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8949–8954.
- (25) Nan, J.; Yan, X.-P. A Circular Dichroism Probe for L-Cysteine Based on the Self-Assembly of Chiral Complex Nanoparticles. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 423–427.
- (26) Qi, H.; Shopsowitz, K. E.; Hamad, W. Y.; MacLachlan, M. J. Chiral Nematic Assemblies of Silver Nanoparticles in Mesoporous Silica Thin Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3728–3731.
- (27) Garzón, I. L.; Reyes-Nava, J. A.; Rodríguez-Hernández, J. I.; Sigal, I.; Beltrán, M. R.; Michaelian, K. Chirality in Bare and Passivated Gold Nanoclusters. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 073403.
- (28) Garzón, I. L.; Beltrán, M. R.; González, G.; Gutiérrez-González, I.; Michaelian, K.; Reyes-Nava, J.; Rodríguez-Hernández, J. Chirality, Defects, and Disorder in Gold Clusters. *Eur. Phys. J. D* **2003**, *24*, 105–109.
- (29) Román-Velázquez, C. E.; Noguez, C.; Garzón, I. L. Circular Dichroism Simulated Spectra of Chiral Gold Nanoclusters: A Dipole Approximation. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12035–12038.
- (30) Goldsmith, M.-R.; George, C. B.; Zuber, G.; Naaman, R.; Waldeck, D. H.; Wipf, P.; Beratan, D. N. The Chiroptical Signature of

Achiral Metal Clusters Induced by Dissymmetric Adsorbates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 63–67.

(31) Hidalgo, F.; Sánchez-Castillo, A.; Garzón, I. L.; Noguez, C. First-Principles Calculations of Circular Dichroism of Ligand-Protected Gold Nanoparticles. *Eur. Phys. J. D* **2009**, *52*, 179–182.

(32) Hidalgo, F.; Sánchez-Castillo, A.; Noguez, C. Efficient First-Principles Method for Calculating the Circular Dichroism of Nanostructures. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 075438.

(33) Häkkinen, H.; Walter, M.; Grönbeck, H. Divide and Protect: Capping Gold Nanoclusters with Molecular Gold-Thiolate Rings. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9927–9931.

(34) Tsukuda, T.; Tsunoyama, H.; Negishi, Y. Systematic Synthesis of Monolayer-Protected Gold Clusters with Well-Defined Chemical Compositions. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2008; p 373.

(35) Heaven, M. W.; Dass, A.; White, P. S.; Holt, K. M.; Murray, R. W. Crystal Structure of the Gold Nanoparticle  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754–3755.

(36) Zhu, M.; Aikens, C. M.; Hollander, F. J.; Schatz, G. C.; Jin, R. Correlating the Crystal Structure of a Thiol-Protected  $\text{Au}_{25}$  Cluster and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883–5885.

(37) Wu, Z.; Gayathri, C.; Gil, R. R.; Jin, R. Probing the Structure and Charge State of Glutathione-Capped  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  Clusters by NMR and Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6535–6542.

(38) Akola, J.; Walter, M.; Whetten, R. L.; Häkkinen, H.; Grönbeck, H. On the Structure of Thiolate-Protected  $\text{Au}_{25}$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3756–3757.



# Capítulo 6

## Descripción estructural de los constituyentes

A lo largo de este trabajo, por simplicidad utilizaremos únicamente nanocúmulos metálicos de simetría icosaedral. Respecto a los ligandos, utilizaremos uno aquiral, SHCH<sub>3</sub>, y dos quirales L-cys y L-pen. Dado que la respuesta óptica y quiróptica está estrechamente relacionada con la simetría total del complejo, es necesario describir la simetría que presenta cada uno de los constituyentes, y de esta manera discutir posteriormente la quiralidad que exhibirá el complejo una vez que la adsorción del ligando sea considerada.

### 6.1. Nanocúmulos icosaedrales

El icosaedro es uno de los cinco sólidos platónicos, también llamados poliedros regulares. Por un poliedro regular entendemos aquel cuyas caras son todas algún polígono regular (i.e., triángulos equiláteros, cuadrados, pentágonos regulares, hexágonos, etc.) y además equivalentes todas ellas, cuyos vértices y aristas son todas equivalentes. Por equivalente queremos decir que son intercambiables a través de operaciones de simetría [4].

El icosaedro tiene 20 caras, 12 vértices y 30 aristas, como se muestra en la figura 6.1(a) y (b) bajo dos orientaciones diferentes. De todos los elementos de simetría que presenta, los más importantes para este trabajo son sus planos de simetría. Son 15 y son planos perpendiculares a caras totalmente opuestas del icosaedro, que igualmente contienen aristas totalmente opuestas [4]. En la figura 6.1(c) se muestran los 5 planos de simetría que coinciden en un vértice. Tales planos de simetría existen independientemente del tamaño del icosaedro. Por ello, es necesario describir estructuralmente los átomos que conforman a tales nanocúmulos



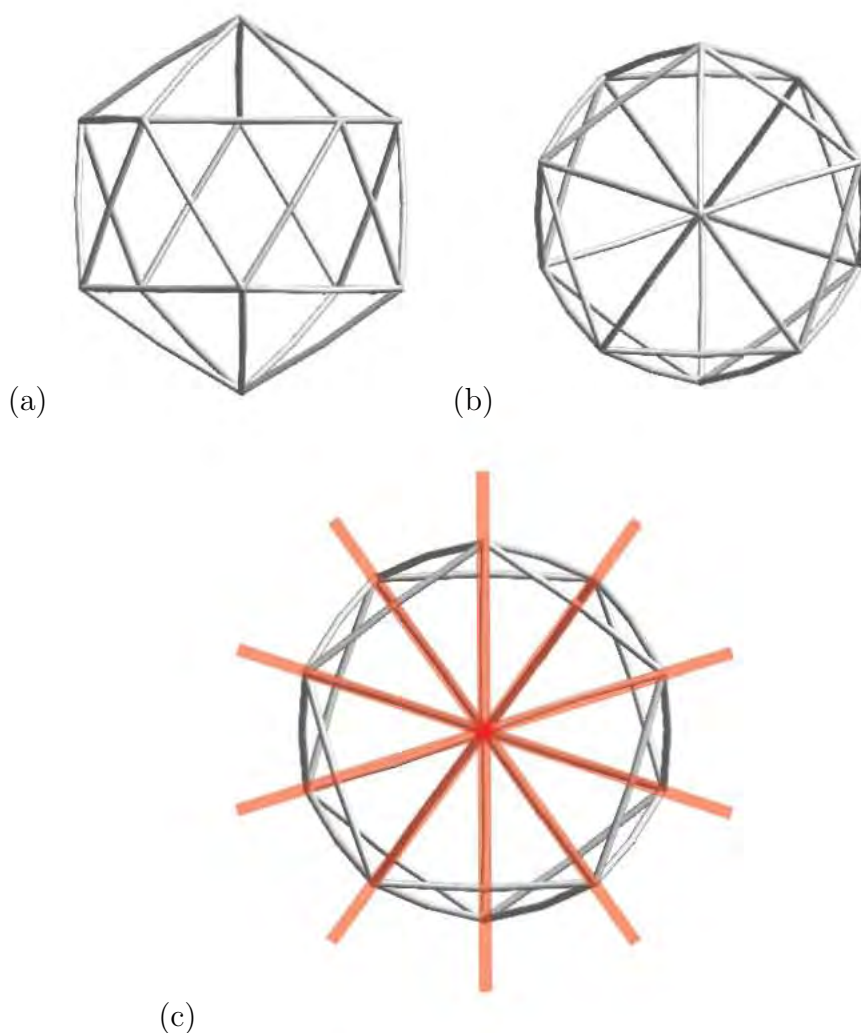


Figura 6.1: En (a) y (b) se muestran dos perfiles del icosaedro. En (c) se observan 5 de sus 15 planos de simetría que coinciden en un vértice del icosaedro. Los 10 restantes se construyen de manera equivalente.

icosaedrales para la descripción de los sitios de adsorción que estudiaremos en este trabajo.

### 6.1.1. El icosaedro de 55 átomos

Este es el tamaño de icosaedro que utilizamos principalmente a lo largo de este trabajo. Lo empleamos en el estudio de la relación del CD con el sitio de adsorción y la orientación del ligando (ver Capítulo 7), así como con la contribución de la especie metálica del nanocúmulo (ver Capítulo 8). Igualmente en la discusión del número de ligandos y su orientación al igual que en el estudio del tamaño (ver Capítulo 9).

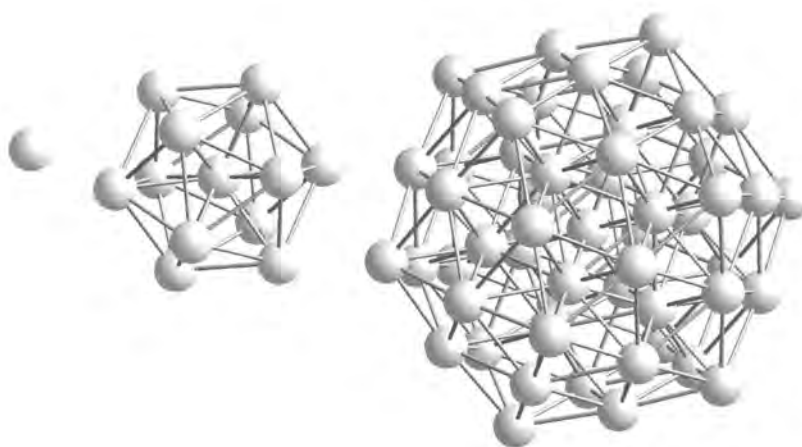


Figura 6.2: Descripción estructural del nanocúmulo icosaedro  $X_{55}$ . Un átomo central (izquierda), rodeado por 12 átomos forman el icosaedro  $X_{13}$  (centro). La capa externa formada por 42 átomos completa el icosaedro  $X_{55}$  (derecha).

El icosaedro de 55 átomos ( $X_{55}$ , siendo  $X = \text{Ag}, \text{Au}$ ) está formado por un átomo central, que coincide con su centro geométrico, 12 átomos en una primer capa interna que forman el icosaedro de 13 átomos y 42 átomos en la capa externa, como se muestra en la figura 6.2. Sus caras (siendo las 20 equivalentes) están formadas por 6 átomos, mientras que sus aristas (siendo las 30 equivalentes) están formadas por 3 átomos. Los átomos de la capa externa, esto es los que forman la superficie del nanocúmulo, se pueden identificar en dos grupos según su número de coordinación: los átomos *vértice* con número de coordinación 6 (12 en total en el nanocúmulo) y los átomos *arista* con número de coordinación 8 (30 en total en el nanocúmulo). Todos los átomos internos, que identificaremos como *core*, exhiben número de coordinación 12. Recordemos que este arreglo es idéntico entre el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  y el  $\text{Au}_{55}$ , excepto por sus longitudes de enlace. Esto será discutido a detalle en el capítulo 8.

### 6.1.2. El icosaedro de 147 y 309 átomos

El icosaedro de 147 átomos presenta 10 átomos en cada una de sus caras y 4 átomos en cada una de sus aristas. Se forma al construir la siguiente capa externa a partir del icosaedro de 55 átomos, la cual está formada por 92 átomos, de los cuales 12 son átomos *vértice* con número de coordinación 6, 60 átomos *arista* con número de coordinación 8 y 20 átomos *cara* que coinciden con el centro de la faceta con número de coordinación 9.

El icosaedro de 309 átomos presenta 15 átomos en cada una de sus caras y 5 átomos en cada una de sus aristas. Se forma al construir la siguiente capa externa a partir del icosaedro de 147 átomos, la cual está formada por 162 átomos, de los cuales, 12 son átomos *vértice* con número de coordinación 6, 90 átomos *arista* con número de coordinación 8 y 60 átomos *cara* con número de coordinación 9.

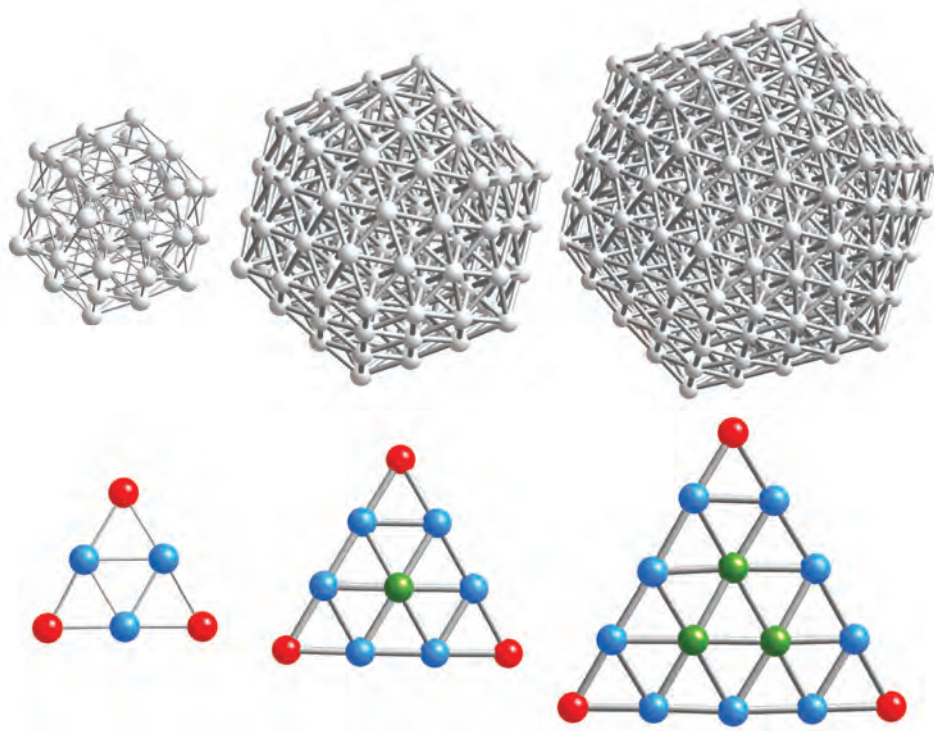


Figura 6.3: En la fila superior se muestran los tres tamaños de nanocúmulos icosaedrales empleados en este trabajo.  $X_{55}$ ,  $X_{147}$  y  $X_{309}$ . En la fila inferior se muestra una faceta para cada tamaño.

En la parte superior de la figura 6.3 se comparan los tres diferentes nanocúmulos  $X_{55}$ ,  $X_{147}$  y  $X_{308}$  icosaedrales. Por simplicidad, en la parte inferior de la misma figura se muestra una faceta de cada uno de los tres nanocúmulos. En rojo, azul y verde se denotan los átomos de la superficie denominados *vértice*, *arista* y *cara*. De esta manera, podemos identificar los átomos de la superficie y la manera en que podría llevarse a cabo la adsorción de los ligandos sobre ellos. En la sección 6.3 describiremos a detalle este factor fundamental en nuestro trabajo.

## 6.2. Descripción estructural de los ligandos

### 6.2.1. El metanotiol y su base conjugada

El metanotiol, también conocido como metilmercaptano, es un gas incoloro. Es un compuesto natural que se encuentra en sangre y cerebro de humanos y otros animales, así como en tejidos vegetales, siendo su fórmula química  $\text{CH}_3\text{SH}$  [17]. Es un compuesto que se ha usado ampliamente para pasivar nanopartículas de oro [35, 38, 65, 71], así como para el estudio de su adsorción en superficies de oro [71] y plata [72].

El metanotiol exhibe un plano de simetría, formado por los átomos  $\text{H-S-C-H}$ , esto es, presenta una simetría aquiral por lo que es ópticamente inactivo (ver Figura 6.4(a)). Cuando ocurre el proceso de desprotonación, es decir, que el átomo de hidrógeno asociado al azufre se libera obteniéndose su base conjugada, el ión  $\text{CH}_3\text{S}^-$  ahora presenta tres planos de simetría, cada uno formado por el enlace  $\text{S-C}$  y cada uno de los 3 átomos H del metil, y un eje de rotación propio  $C_3$ , que atraviesa justamente el enlace  $\text{S-C}$ , que evidencia una simetría aquiral, por lo que igualmente es inópticamente activo (figura 6.4(b)).

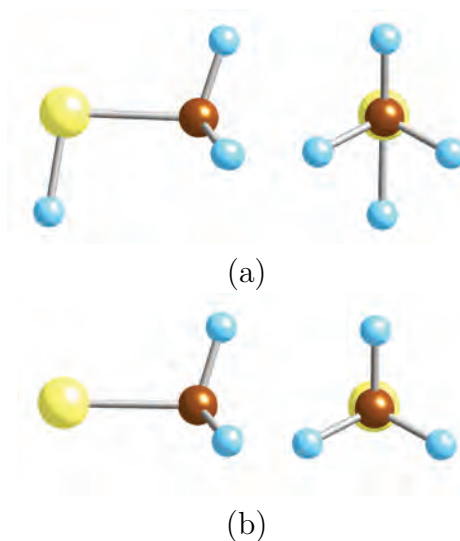


Figura 6.4: (a) El metanotiol  $\text{SHCH}_3$  y (b) su forma desprotonada  $\text{SCH}_3^-$ . En amarillo, café y azul se denotan azufre, carbono e hidrógeno.

### 6.2.2. La L-cisteína y su base conjugada

La cisteína es un  $\alpha$ -aminoácido con fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ . Se trata de un aminoácido no esencial, lo que significa que puede ser sintetizado por los humanos [17].

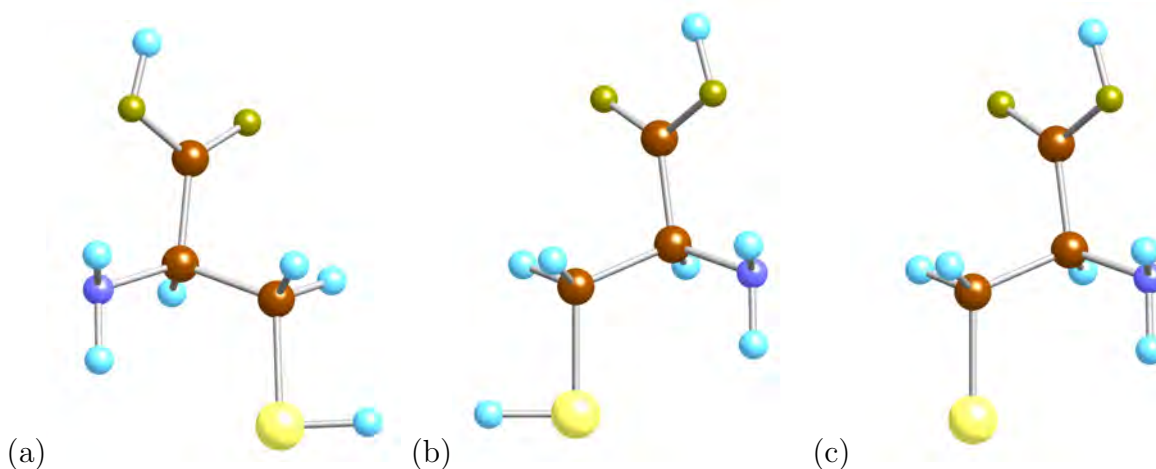


Figura 6.5: (a) La Dcys, (b) la Lcys y (c) su forma desprotonada Lcys<sup>-</sup>. En amarillo, café, morado, verde y azul se denotan azufre, carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno.

El grupo tiol, existente en su estructura, es susceptible a la oxidación para dar lugar a puentes disulfuros derivados que tienen un importante papel estructural en muchas proteínas. Al igual que el metanotiol, este aminoácido se ha usado ampliamente en la pasivación de nanopartículas metálicas [35, 38, 65, 71].

La cisteína, al ser un compuesto quiral, exhibe el enantiómero izquierdo denotado como L-cys, y el enantiómero derecho denotado como D-cys, como se muestran en las figuras 6.5(a) y (b). En este trabajo, sólo usaremos el enantiómero izquierdo. Este compuesto, al ser quiral, no exhibe ningún plano de simetría, por lo que es ópticamente activo. En su forma desprotonada, el ión L-cys<sup>-</sup> conserva su simetría quiral (ver Figura 6.5(c)). Al ser un molécula quiral, se ha estudiado su actividad óptica al ser puesta en solución con nanopartículas metálicas [28, 39, 40].

### 6.2.3. La L-penicilamina y su base conjugada

La penicilamina es un producto de degradación de la penicilina. Su fórmula química es C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S. Mientras que el enantiómero derecho (Dpen) tiene usos farmacéuticos, el enantiómero izquierdo (Lpen) resulta tóxico pues inhibe la acción de la piridoxina [17], compuesto esencial de la vitamina B6.

Este compuesto, al ser quiral, no exhibe ningún plano de simetría por lo que es ópticamente activo. En la figura 6.6(a) y (b) se muestran sus enantiómeros derecho e izquierdo, así como en (c) su forma desprotonada. Al igual que la cisteína, en su estructura química

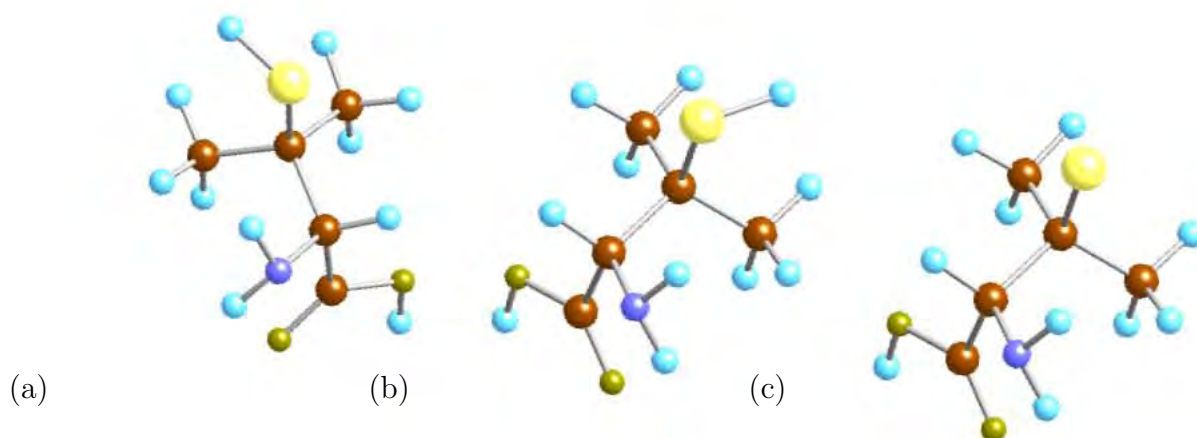


Figura 6.6: (a) La Dpen, (b) la Lpen y (c) su forma desprotonada  $Lpen^-$ . En amarillo, café, morado, verde y azul se denotan azufre, carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno.

contiene al grupo tiol.

### 6.3. Descripción de los sitios de adsorción

Una vez elegido tanto el nanocúmulo metálico como el ligando a utilizar, el complejo a construir estará definido por el número de ligandos a adsorber y el sitio donde éstos serán adsorbidos, así como por su orientación. Como fue descrito en la sección 6.1.1, el tamaño de nanopartícula que más se emplea en este trabajo es el  $X_{55}$ . Por lo tanto, los sitios de adsorción que describiremos a continuación corresponden a este tamaño. Aunque estos sitios de adsorción también son válidos para los tamaños de 147 y 309 átomos, no describiremos los sitios de adsorción exclusivos de estos casos, como son aquellos que involucran a los átomos *cara* (de número de coordinación 9), ya que no fueron estudiados.

Se ha comentado que los ligandos que hemos considerado en este trabajo, presentan en su estructura el grupo tiol, que tiene una alta afinidad electrónica con los átomos metálicos del nanocúmulo, formándose un enlace químico entre el átomo de azufre y los átomos metálicos superficiales del nanocúmulo donde se lleva a cabo la adsorción. El principal problema que surge al considerar esta clase de complejos, consiste precisamente en distinguir cuál es el sitio en la superficie de la nanopartícula donde la adsorción del ligando es favorecida. Por ello, es necesario hacer un estudio detallado que distinga, de todas las configuraciones posibles, cuál presenta la configuración de más baja energía y que, con ello, fomente la adsorción del ligando. No discutiremos en este trabajo si la adsorción de la cisteína se lleva a cabo exclusivamente a través del átomo de azufre o si también vincula al grupo amino, como ha



sido reportado para el caso de nanocúmulos de oro pasivados con L-cys [49]. En este trabajo consideraremos que todas las adsorciones se llevan a cabo únicamente a través del átomo de azufre.

Entonces, la adsorción del ligando puede ocurrir de tres maneras: entre uno (caso top), dos (caso bridge) o tres (caso hollow) átomos de la superficie. Aunque se han reportado la existencia de otros casos en nanopartículas de oro [71], en este trabajo únicamente estudiaremos los tres casos anteriores. Dado que los átomos de la superficie del nanocúmulo icosaedroal pueden distinguirse según su número de coordinación en tipo *vértice* (6) y *arista* (8) (ver sección 6.1.1), cada sitio de adsorción tiene dos posibles arreglos.

### 6.3.1. Caso Top

Esta adsorción ocurre entre el grupo tiol y un átomo de la superficie del nanocúmulo metálico. Así puede ocurrir el enlace con un átomo *vértice* o un *arista*. Para el primer caso, que denominaremos caso top–vertex (ver figura 6.7(a)) existen 12 arreglos equivalentes (uno por cada vértice) y para el segundo, el top–edge (ver figura 6.7(b)), 30.

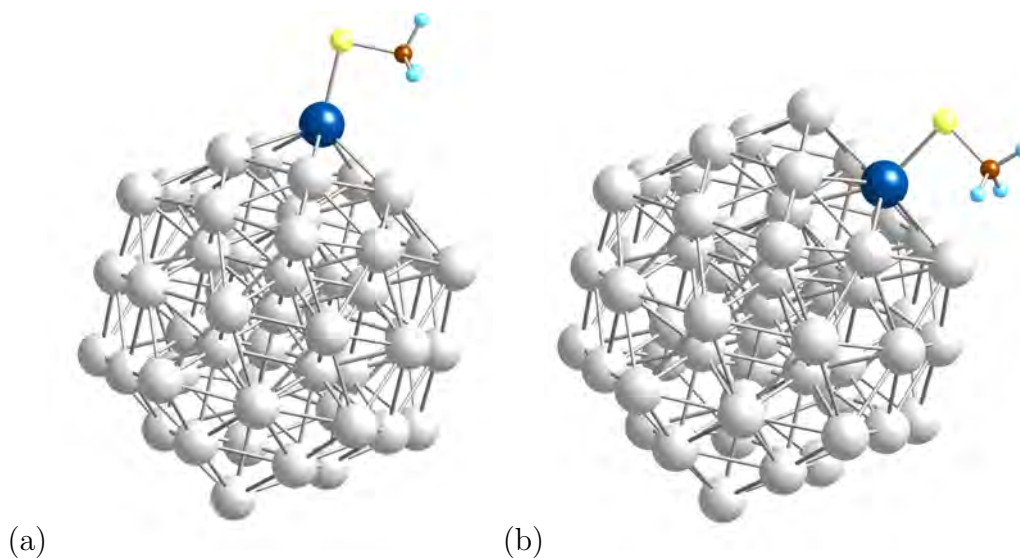


Figura 6.7: Los dos tipos de adsorción sobre un átomo de la superficie del nanocúmulo metálico. (a) es una configuración top–vertex y (b) es una configuración top–edge. En color azul oscuro se denota el átomo metálico top donde se enlaza el ligando.

### 6.3.2. Caso Bridge

En este caso, el grupo tiol se puede enlazar entre dos átomos vecinos de la superficie metálica. Estos pueden ser dos átomos del mismo número de coordinación o de diferente. Si los átomos son de diferente número de coordinación (6 y 8), el sitio de adsorción se forma entre átomos contiguos de la misma arista. En este caso, existen dos sitios equivalentes por cada arista, lo que hace un total de 60 sitios que denominaremos bridge–edge (ver figura 6.8(a)). No existen átomos vecinos con igual número de coordinación 6, únicamente con número de coordinación 8, que es entre aristas de la misma faceta. A este sitio lo llamaremos bridge–face (ver figura 6.8(b)), existiendo 3 sitios equivalentes por cada faceta, haciendo un total de 60.

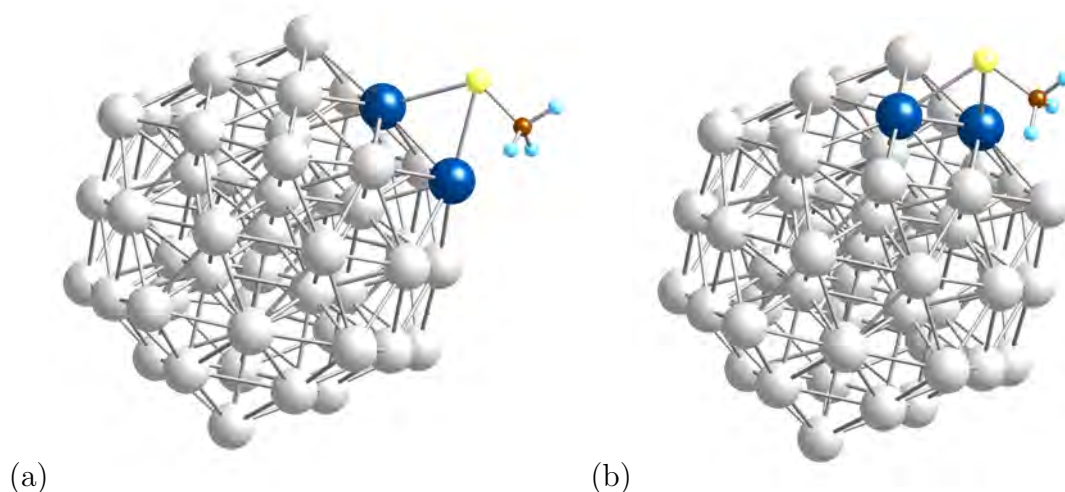


Figura 6.8: Los dos tipos de adsorción entre dos átomos de la superficie del nanocúmulo metálico. (a) es una configuración bridge–edge y (b) es una configuración bridge–face. En color azul oscuro se denotan los átomos metálicos que forman el enlace bridge con el ligando.

### 6.3.3. Caso Hollow

Tres átomos vecinos que pertenezcan a la misma faceta forman este sitio de adsorción. Si los tres presentan el mismo número de coordinación 8, entonces el sitio de adsorción, que denominaremos hollow–face (ver figura 6.9(a)) se encuentra en el centro de la faceta (para el caso del icosaedro de 55 átomos), existiendo un sitio equivalente por cada faceta, 20 en total. El otro arreglo posible es que uno de los átomos que formen la terna sea de número de coordinación 6, entonces el sitio de adsorción se encuentra cercano a un vértice, por lo que



llamaremos a este sitio hollow–vertex (ver figura 6.9(b)), existiendo 3 sitios equivalentes en cada faceta, siendo 60 en total.

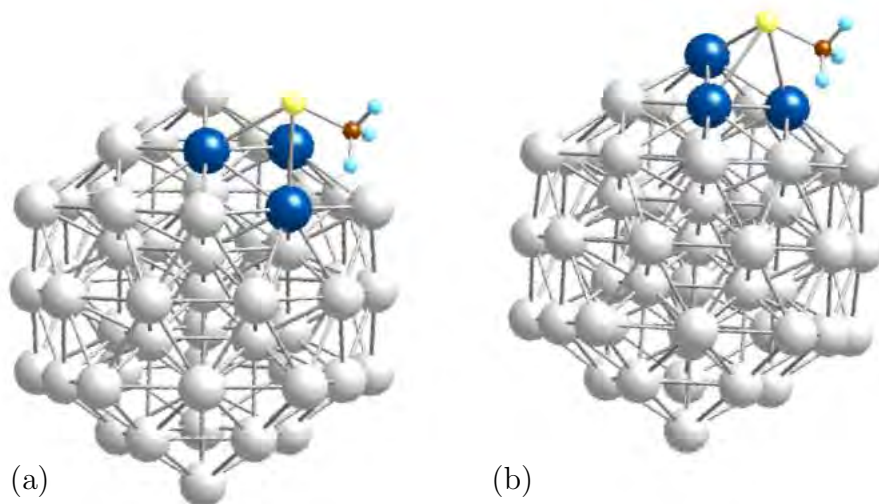


Figura 6.9: Los dos tipos de adsorción entre tres átomos de la superficie del nanocúmulo metálico. (a) es una configuración hollow–face y (b) es una configuración hollow–vertex. En color azul oscuro se denotan los átomos metálicos que forman el enlace hollow con el ligando.

Es necesario señalar que independientemente del ligando empleado o el número de éstos adsorbido, la descripción de estos sitios de adsorción es válida. Con todas estas ideas estructurales, daremos a continuación una descripción general de los arreglos que estudiaremos para relacionar sus características estructurales con el espectro de CD que generen.

## 6.4. Construcción de los complejos a estudiar

Una vez que el sitio de adsorción ha sido definido (ver sección 6.3), el ligando se enlaza al nanocúmulo metálico de la siguiente manera. Primeramente, se retira del ligando el átomo de hidrógeno que pasiva al átomo de azufre, pues, como se ha dicho previamente, esta forma desprotonada es más reactiva que su forma neutra. Posteriormente, se construye un eje, que llamaremos de adsorción, que cruza el centro geométrico del nanocúmulo y el sitio de adsorción definido. El átomo de azufre del ligando se hace coincidir con el eje de adsorción, de modo que el centro geométrico de la nanopartícula, el sitio de adsorción y el átomo de azufre estén alineados (ver figura 6.10(a)). Para todos los casos, el ángulo formado entre el sitio de adsorción, el átomo de azufre y el átomo de carbono es aproximadamente  $95^\circ$ ; mientras

que la longitud de enlace entre el átomo metálico y el átomo de azufre del ligando es de 2.5 Å, en concordancia con cálculos previos de DFT en nanopartículas pequeñas de plata con diferentes moléculas que presentan el grupo tiol [61], aunque la misma longitud de enlace inicial se utiliza para los casos de oro. Con el complejo construido con las características anteriores, es necesario considerar diferentes orientaciones del ligando. Esto lo conseguimos construyendo diferentes complejos con idéntica posición del nanocúmulo y el átomo de azufre, para el sitio de adsorción definido, pero generando diferentes rotaciones alrededor del eje de adsorción (ver figura 6.10(b)). Nuestra metodología permite realizar rotaciones con pasos de  $\pi/180$  para considerar todas las rotaciones posibles alrededor del eje de adsorción. Cabe mencionar que debido a la alta simetría de la nanopartícula, muchas de estas orientaciones son equivalentes entre sí, siendo suficiente estudiar en un rango menor a  $\pi/2$ , dependiendo del sitio de adsorción. De esta manera, tomamos en cuenta en nuestro estudio este grado de libertad tipo azimutal. Estas son, en general, las condiciones iniciales de nuestros complejos. Finalmente, estos complejos construidos se relajan a través de una dinámica molecular para alcanzar la configuración de mínima energía, lo cual ayuda a identificar cuál es la configuración que favorece la adsorción del ligando. La descripción de la dinámica molecular, así como los parámetros empleados en la simulación dentro del esquema de DFT son descritas en la sección 6.5.

Es necesario mencionar que los grados de libertad tomados en cuenta en la construcción de las coordenadas iniciales de los complejos fueron únicamente, el sitio donde se enlaza el ligando y la rotación alrededor del eje de adsorción (azimutal). Sin embargo, otros grados de libertad, como la rotación polar del ligando alrededor del eje de adsorción, rotaciones del ligando alrededor de algún eje interno propio o la longitud de enlace entre el átomo metálico y el átomo de azufre del ligando no fueron consideradas como variables independientes. Sin embargo, al realizar la dinámica molecular y permitir que todos los átomos puedan adoptar la posición que minimiza la energía total del complejo, sí se están tomando en cuenta todos los grados de libertad. De tal manera que, como se discutirá más adelante para cada caso particular, las configuraciones de mínima energía observan ciertas modificaciones en sus longitudes de enlace, en la orientación del ligando y en diferentes parámetros respecto a las condiciones iniciales.

Finalmente, enumeremos a grandes rasgos los sistemas a los que estudiaremos su respuesta quiróptica.

1. El complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$ : para este sistema estudiamos los seis diferentes sitios de adsorción así como diferentes orientaciones posibles del ligando. Estos resultados se

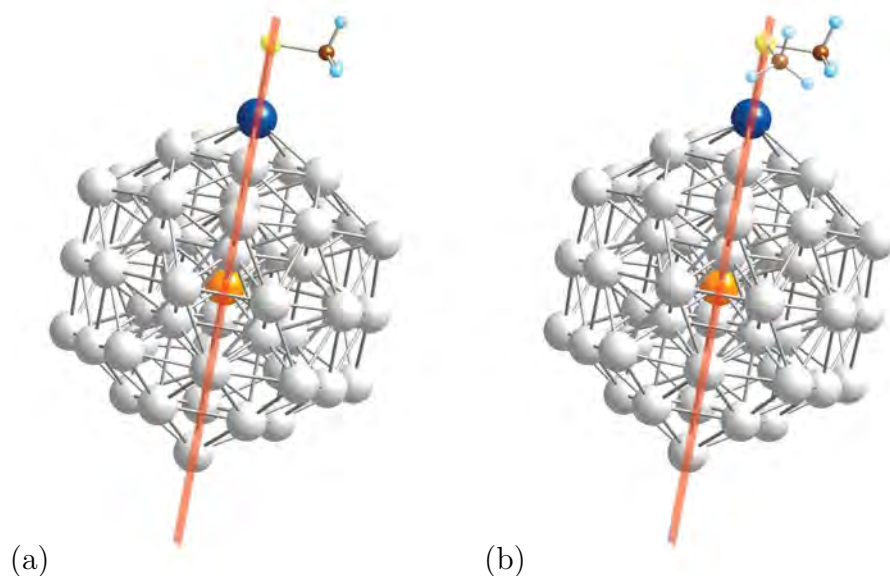


Figura 6.10: (a) Sobre el eje de adsorción, definido como aquel que atraviesa el centro de masa del nanocúmulo y el sitio de adsorción, se posiciona el ligando de modo que el átomo de azufre esté alineado sobre este eje. (b) Una vez realizada la adsorción, se realizan rotaciones del ligando alrededor del eje de adsorción para estudiar diferentes orientaciones. En la figura se ejemplifica esto en el caso top-vertex.

discuten en el capítulo 7;

2. El complejo  $\text{Au}_{55}\text{-SCH}_3$ : para este sistema estudiamos los sitios de adsorción top y bridge únicamente, así como diferentes orientaciones del ligando; además, se compara con los resultados del complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  y así identificar las contribuciones de la especie metálica a la respuesta quiróptica. Estos resultados se discuten en el capítulo 8.
3. El complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-Lcys}$  y  $\text{Ag}_{55}\text{-Lpen}$ : para este sistema estudiamos el sitio de adsorción bridge-face únicamente; además se comparan con los resultados del complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$ , y así identificar las modificaciones de la respuesta quiróptica cuando se adsorbe un ligando inherentemente quiral. Estos resultados se discuten en el capítulo 9.
4. Los complejos  $\text{Ag}_{55}\text{-(SCH}_3)_2$ ,  $\text{Ag}_{55}\text{-(L-cys)}_2$ ,  $\text{Ag}_{55}\text{-(SCH}_3)_3$  y  $\text{Ag}_{55}\text{-(L-cys)}_3$ : para estos sistemas estudiamos únicamente el sitio bridge-face, además se comparan los resultados entre estos sistemas y con  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  y  $\text{Ag}_{55}\text{-Lcys}$ , y así identificar las modificaciones a la respuesta quiróptica cuando hay más de un ligando en el nanocúmulo. Estos resultados se discuten en el capítulo 9.

5. Los complejos  $\text{Ag}_{147}\text{-Lcys}$  y  $\text{Ag}_{309}\text{-Lcys}$ : para este sistema estudiamos únicamente el sitio de adsorción bridge–face, además se comparan los resultados entre sí y con el complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-Lcys}$ , y así identificar la influencia del tamaño del nanocúmulo metálico en la respuesta quiróptica de los complejos al emplear un ligando inherentemente quiral. Estos resultados se discuten en el capítulo 9.

## 6.5. Parámetros empleados en los cálculos de DFT.

Ya que los diferentes complejos a estudiar han sido construidos, cada uno se somete a una relajación estructural para obtener su configuración de mínima energía. Una vez alcanzada la configuración de mínima energía, se calculan los espectros de CD y de absorción óptica a través del código SIESTA. Los parámetros empleados en la simulación de DFT se describen a continuación:

- Aproximación del gradiente generalizado (GGA) en su forma de Perdew-Burke, Ernzerhof (PBE) como funcional de intercambio-correlación;
- Pseudopotenciales que conservan la norma en su forma relativista (*scalar-relativistic*);
- Un conjunto base doble- $\zeta$  polarizada de orbitales atómicos numéricos;
- Un proceso de dinámica molecular basado en el método de Broyden a temperatura de 0 K sin constricciones permitiendo relajar las fuerzas atómicas hasta una tolerancia de 0.01 eV/Å;
- Una multiplicidad de spin de cero.

Todos estos parámetros ya han sido probados en cálculos previos de nanocúmulos de plata [70] y de nanocúmulos de oro protegidos con ligandos [19]. Es necesario recalcar que no es objetivo de este trabajo encontrar la configuración absoluta de mínima energía para los diferentes arreglos estudiados aquí. Por ello, un estudio completo de la superficie de potencial para cada arreglo, buscando distinguir el mínimo absoluto, no se realizó. Sin embargo, consideramos que nuestro estudio es suficiente para observar tendencias en la manera en que se lleva a cabo la adsorción de los ligandos en la nanopartícula metálica, y con ello, poder discutir la actividad óptica asociada al complejo.



**Parte IV**

**Resultados**



Hemos llegado a la parte medular de nuestro trabajo. Con la metodología descrita en los capítulos 3 y 4 y la simplificación del problema del origen de la actividad óptica en nanopartículas protegidas con ligandos discutida en los capítulos 5 y 6, realizamos los cálculos de los espectros de CD de diferentes configuraciones con el fin de elucidar su origen.

En el capítulo 7 estudiamos el caso del complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  donde discutimos la relación entre los espectros de CD y el sitio donde se adsorbe el ligando, así como el papel que juega la orientación de éste en la quiralidad del complejo. En el capítulo 8 comparamos los complejos  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  y  $\text{Au}_{55}\text{-SCH}_3$  con el fin de entender la contribución de la especie metálica de la nanopartícula en la actividad óptica del complejo, observando que el mecanismo que origina la actividad óptica es diferente entre estas especies metálicas. En el capítulo 9 discutimos los casos en que se adsorbe uno o más de un ligando inherentemente quiral en nanocúmulos de plata, así como la contribución del tamaño de la nanopartícula metálica a la respuesta quiróptica del complejo.

Es de subrayar que el número de complejos estudiados fue mucho mayor que los descritos aquí. Junto con el estudio de tamaño que hicimos (por ejemplo al trabajar con el nanocúmulo formado por 309 átomos), mostramos la versatilidad de nuestro código para realizar esta clase de estudios. Bajo la metodología de TDDFT, la técnica actualmente socorrida para el cálculo de CD, este trabajo se hubiera limitado bastante, sino es que un estudio de tamaño similar al que aquí presentamos hubiera sido prácticamente imposible.





## Capítulo 7

# Dependencia del sitio de adsorción y orientación del ligando en la respuesta quiróptica del complejo. El caso $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$ .

Como primer paso, en este capítulo estudiaremos la actividad óptica generada por el complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  en diferentes sitios de adsorción. Tanto el nanocúmulo de plata como el ligando resultan, en lo individual, aquirales y ópticamente inactivos. Sin embargo, como mostraremos más adelante, dependiendo del sitio donde el ligando se adsorba al nanocúmulo y de su orientación, el complejo puede resultar ópticamente activo o no. Estos resultados ya han sido publicados [73]. Por ello, muchas de las figuras se han extraído del mismo artículo. Al final del capítulo se anexa éste como tal.

Para ello, primeramente discutiremos las condiciones estructurales iniciales de los diferentes complejos a estudiar. Con los parámetros descritos en la sección 6.5, obtendremos las configuraciones de mínima energía para los 6 sitios de adsorción top, bridge y hollow descritos en la sección 6.3, empleando diferentes orientaciones del ligando alrededor del eje de adsorción en cada sitio. Una vez conseguido esto, calculamos los espectros de absorción óptica y de CD a través de la metodología descrita en el capítulo 4, discutiendo los espectros obtenidos. Posteriormente comparamos las densidades de estados electrónicos de los átomos del complejo, para cada caso estudiado, y así comprender la contribución electrónica en los espectros de absorción óptica y de CD.

## 7.1. Configuración de mínima energía y descripción estructural de los complejos

Las configuraciones iniciales del complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$ , para los seis diferentes sitios de adsorción, fueron mostradas en las figuras 6.7, 6.8 y 6.9. Además, para cada sitio de adsorción estudiado, se construyeron diferentes complejos en que la orientación del  $\text{CH}_3$  cambiaba respecto al eje de adsorción. De entre todos los casos estudiados, la configuración de más baja energía se obtuvo para el caso bridge–face, mientras que la configuración con la energía más alta (y con ello, la más inestable), resultó ser el caso top–vertex, mostrando una diferencia de energías entre ambos casos de  $\Delta E = 0.964$  eV.

Tabla 7.1: **Diferencias de Energía.**  $\Delta E$  representa la diferencia respecto a la configuración de más baja energía, la bridge–face, mientras que  $\delta E_{max}$  representa la máxima desviación observada para cada caso, respecto a su valor de más baja energía.

Caso	$\Delta E$ (eV)	$\delta E_{max}$ (eV)
top–vertex	0.964	0.009
top–edge	0.698	0.042
bridge–edge	0.130	0.570
bridge–face	0.000	0.112
hollow–vertex	0.002	0.172
hollow–face	0.001	0.148

La Tabla 7.1 muestra las diferencias de energía ( $\Delta E$ ) entre los isómeros de más baja energía para cada sitio de adsorción y el caso bridge–face de más baja energía. Se puede apreciar que ambos casos hollow están muy cercanos en energía respecto a la configuración bridge–face más estable. Esto se debe a que las configuraciones hollow, experimentan un drástico cambio en la posición del  $\text{SCH}_3$  bajo la dinámica molecular correspondiente, alcanzando como configuración más estable una tipo bridge–face. Debido a que las configuraciones hollow más estables son muy similares a los casos bridge, la actividad óptica y los espectros de absorción óptica son prácticamente idénticos entre sí. Por ello, en las siguientes discusiones no se hará referencia a los casos hollows. Sin embargo, existen ligeros efectos que serán discutidos posteriormente.

Ya que hemos tomado en cuenta diferentes orientaciones del  $\text{SCH}_3$  alrededor del eje de ad-

sorción, podemos describir si existe una dependencia en la energía total del complejo respecto a este grado de libertad para cada sitio de adsorción. La Tabla 7.1 expresa esta dependencia a través del término  $\delta E_{max}$ . Éste representa la máxima variación de la energía debido a las diferentes orientaciones. De la Tabla 7.1, se puede observar que ambos casos top muestran valores muy pequeños de  $\delta E_{max}$ , respecto a los demás. Esto significa que la orientación del  $\text{CH}_3$  no juega un papel importante en la configuración top de más baja energía. Sin embargo, esta orientación resulta fundamental para su actividad óptica, como se discutirá posteriormente. Para los casos bridge y hollow,  $\delta E_{max}$  es notablemente mayor, lo que significa que la estabilidad de estas configuraciones depende fuertemente de la orientación de la molécula. Como consecuencia de esta fuerte dependencia, encontramos que existen arreglos que, bajo diferentes orientaciones del  $\text{CH}_3$ , resultan inestables tanto para casos top como bridge.

Tabla 7.2: Comparación entre los valores iniciales/finales de la longitud de enlace Ag–S y el ángulo Ag–S–C.

Caso	Ag–S (Å)	Ag–S–C (deg)
top–vertex	2.50 / 2.38	91.0 / 103.7
top–edge	2.50 / 2.39	91.0 / 105.4
bridge–edge	2.89; 2.89 / 2.50; 2.50	115.0; 67.0 / 106.4; 101.2
bridge–face	2.89; 2.89 / 2.52; 2.52	90.0; 91.8 / 109.5; 109.7

Las diferencias de energía observadas entre los casos top y bridge pueden estar asociadas a la distorsión de la simetría icosaedraal sufrida por los átomos de plata cuando la molécula se adsorbe en configuraciones top, así como a los diferentes números de coordinación de los átomos vértice (6) y arista (8). No es intención de este trabajo hacer una descripción estructural rigurosa para las configuraciones de más baja energía de cada sitio de adsorción estudiado. Basta describir tanto la longitud de enlace Ag–S como el ángulo Ag–S–C, los cuales se resumen en la Tabla 7.2, en donde además se comparan con los parámetros iniciales para las configuraciones de más baja energía para cada caso. Los casos bridge exhiben dos longitudes de enlace Ag–S iguales antes y después de la relajación, y dos ángulos Ag–S–C diferentes, antes y después de la relajación, como se observa en la Tabla 7.2. Es necesario mencionar, que las longitudes de enlace Ag–S para las configuraciones bridge, que son las más estables, son cercanas a los valores reportados previamente para este enlace ( $\sim 2.50$  Å)[61]; mientras que el enlace Ag–S–C exhibe valores mayores a  $100^\circ$  y menores a  $110^\circ$ ,

mostrando una cierta direccionalidad. Debemos añadir además que, una vez que la adsorción del  $\text{SCH}_3$  se lleva a cabo, el nanocúmulo de plata sufre distorsiones mínimas, pero evidentes. Por ejemplo, mientras que las desviaciones más grandes respecto a la posición atómica es de cerca de 2.2 % para el caso top–vertex, para las configuraciones bridge son menores al 0.8 %. Una descripción más amplia de las distorsiones del nanocúmulo asociadas a la adsorción, se discuten en el capítulo 8, cuando se comparan con los casos equivalentes para las configuraciones con el nanocúmulo icosaedro de 55 átomos de oro.

## 7.2. Espectros de absorción óptica y CD

Primeramente, describamos la absorción óptica y la actividad óptica que exhiben tanto el nanocúmulo de plata como el ligando  $\text{SCH}_3$  como entidades individuales. En la región de energía de interés, esto es, entre 0.5 y 6.0 eV, encontramos que la molécula no muestra una absorción óptica significativa, mientras que su actividad óptica en el mismo intervalo, es nula debido a su alta simetría, como se ha explicado previamente (ver sección 6.2). Por otro lado, el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  muestra picos bien definidos en la absorción óptica, que son característicos de transiciones electrónicas asociadas a estados moleculares altamente degenerados. Esta degeneración se origina a partir del arreglo atómico altamente simétrico. En la figura 7.1 se muestra el espectro de absorción óptica del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ , donde se observan los picos bien definidos debidos a las transiciones electrónicas entre estados ocupados a los vacíos. Como fue mencionado previamente, la alta simetría del nanocúmulo lo vuelve ópticamente inactiva, exhibiendo un espectro de CD nulo que no mostramos.

Comencemos la discusión de la actividad óptica de los diferentes complejos  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$ . Primero presentaremos las propiedades geométricas y ópticas de las configuraciones top, lo cual nos permitirá entender el rol que la simetría desempeña en la actividad óptica observada por el complejo. En el caso top–vertex, los 5 planos de simetría que se intersectan en cada átomo vértice coinciden justamente con el átomo donde se lleva a cabo la adsorción. Si rotamos el  $\text{CH}_3$  alrededor del eje de adsorción, el  $\text{CH}_3$  coincidiría con un plano de simetría del nanocúmulo cada vez que pase sobre una arista o sobre una mitad de faceta. Es decir, bajo las rotaciones del  $\text{CH}_3$  se encuentran planos de simetría bajo rotaciones de  $\pi/5$ . Bajo esta idea, para una orientación dada del  $\text{CH}_3$ , se obtienen configuraciones equivalentes bajo rotaciones de  $2\pi/5$  alrededor del eje de adsorción. Para el caso top–edge el sitio de adsorción es el centro de una arista, punto en el cual intersectan sólo dos planos de simetría mutuamente perpendiculares, de tal modo que al rotar el  $\text{CH}_3$  alrededor del eje de adsorción, éste

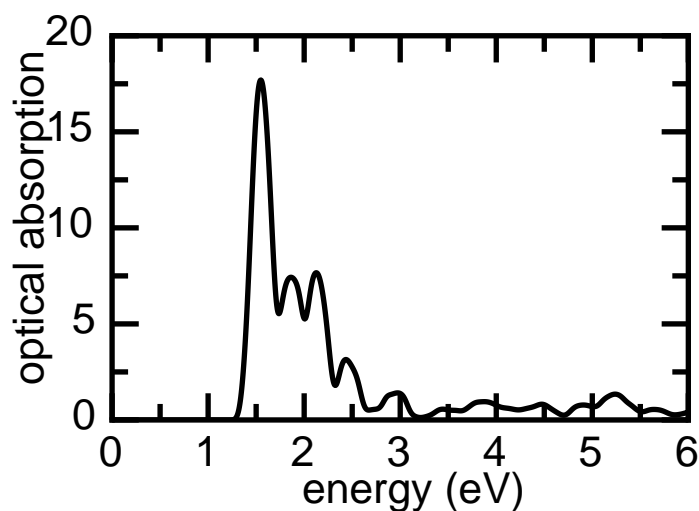


Figura 7.1: Espectro de absorción óptica del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ . Extraída de [73].

coincide con un plano de simetría del nanocúmulo cada  $\pi/2$ . Por ello, para una orientación dada del ligando, se obtienen configuraciones equivalentes con rotaciones de  $\pi$ .

Resulta fundamental describir la orientación del ligando a través de la orientación misma de alguno de sus planos de simetría respecto a algún plano de simetría del nanocúmulo donde se lleva a cabo la adsorción. Por ello, definimos el ángulo  $\gamma$  como el ángulo más pequeño entre cualquiera de los planos de simetría del  $\text{SCH}_3$  y cualquiera del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  (ver Figura 7.2).

Bajo esta definición, una configuración que exhiba un ángulo  $\gamma = 0$  implica que un plano de simetría del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  coincide con alguno del  $\text{SCH}_3$ , de tal manera que el complejo conserva un plano de simetría después de la adsorción, exhibiendo una configuración aquiral. En la figura 7.3(b) se exhiben la configuración aquiral tanto del caso top–vertex como del top–edge. La alineación de los planos de simetría del nanocúmulo y del  $\text{SCH}_3$  es clara. Por otro lado, la fila superior de la Figura 7.3(a) y 7.3(c) muestra los isómeros de más baja energía del caso top–vertex tales que, en ningún caso, ningún plano de simetría del  $\text{SCH}_3$  coincide con alguno del nanocúmulo. En la fila inferior de la misma figura, se muestran configuraciones similares para el caso top–edge. El hecho de que para estos casos no exista coincidencia entre los planos de simetría del ligando y del nanocúmulo conduce a un ángulo  $\gamma \neq 0$ , por lo que la simetría total del complejo se rompe, permitiendo que los isómeros

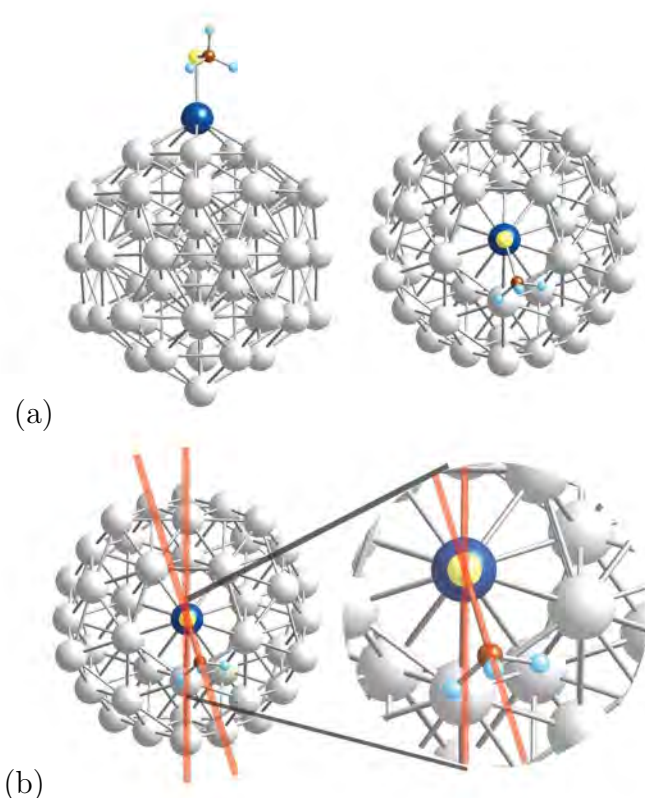


Figura 7.2: La idea del ángulo  $\gamma$ . En (a) mostramos una configuración top vertex en dos vistas para facilitar la noción. En (b) se muestra claramente el ángulo  $\gamma$ , definido como el ángulo más pequeño entre un plano de simetría del nanocúmulo y un plano de simetría del metiltiol. Es claro que el ángulo es diferente de cero pues no coinciden ningún plano de simetría del nanocúmulo con alguno del ligando.

sean quirales, y por tanto, ópticamente activos. Para las configuraciones quirales, asignamos valores negativos al ángulo  $\gamma$  cuando la molécula apunte en una dirección antihoraria con respecto a la configuración aquiral, como se observa en los isómeros de la Figura 7.3(a); mientras que para las orientaciones horarias, como en la Figura 7.3(c), se designarán valores positivos.

Los espectros de absorción óptica para los dos casos top, se muestran en la parte superior de la figura 7.4. Al comparar con la Figura 7.1, éstos presentan gaps de energía más pequeños que aquellos observados para el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  individual. Para los casos top, la absorción óptica se presenta por debajo de 1 eV de energía debido a que la simetría del complejo se rompe, la degeneración se rompe parcialmente extendiendo los estados electrónicos a diferentes regiones de energía. Por ello, la intensidad del pico principal localizado alrededor de 1.55 eV se reduce alrededor del 40%, mientras que la estructura de picos bien definida, característica del espectro de absorción óptica del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ , se pierde principalmente en

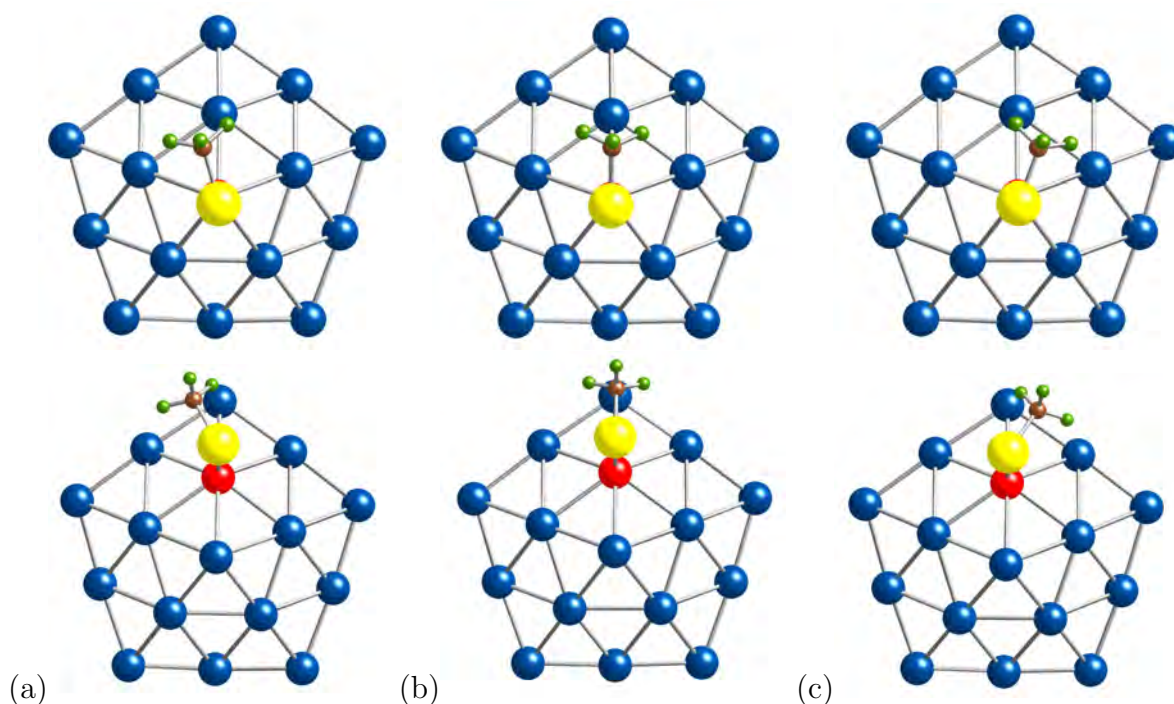


Figura 7.3: Configuraciones de más baja energía para los casos top. Por simplicidad sólo se muestra el conjunto de átomos formados por la tapa pentagonal del nanocúmulo (en azul oscuro). La fila superior muestra los isómeros para el caso top–vertex y la fila inferior los isómeros del caso top–edge. Mientras que las estructuras (a) y (c) son enantiómeros, respectivamente, las estructuras (b) resultan aquirales. El átomo en rojo señala aquel donde se lleva a cabo la adsorción. Extraídas de [73].

el intervalo de energía de 1.5 a 2.5 eV. Para cada caso, se encuentra que la absorción óptica es exactamente la misma, independientemente de la orientación de la molécula. Esto es, no es posible distinguir las diferencias en configuración entre sistemas quirales y aquirales. Dicho de otra manera, diferencias mínimas configuracionales, como la orientación del  $\text{SCH}_3$  no es posible observarlas a través de la absorción óptica. Sin embargo, mostramos a continuación que esta propiedad local sí puede ser inferida a través de los espectros de CD.

En la parte inferior de la Figura 7.4 se muestran los espectros de CD para diferentes isómeros de los casos top–vertex y top–edge. Tales isómeros difieren entre sí debido a que presentan seis diferentes orientaciones del  $\text{SCH}_3$ , por lo que cada uno exhibe un ángulo  $\gamma$  particular. A partir de los espectros de CD, observamos lo siguiente:

- El espectro de CD está presente en el mismo rango de energías al que ocurre la absorción óptica y los picos principales de CD se localizan a energías donde la absorción óptica del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  individual fue modificada debido a la adsorción de la molécula.



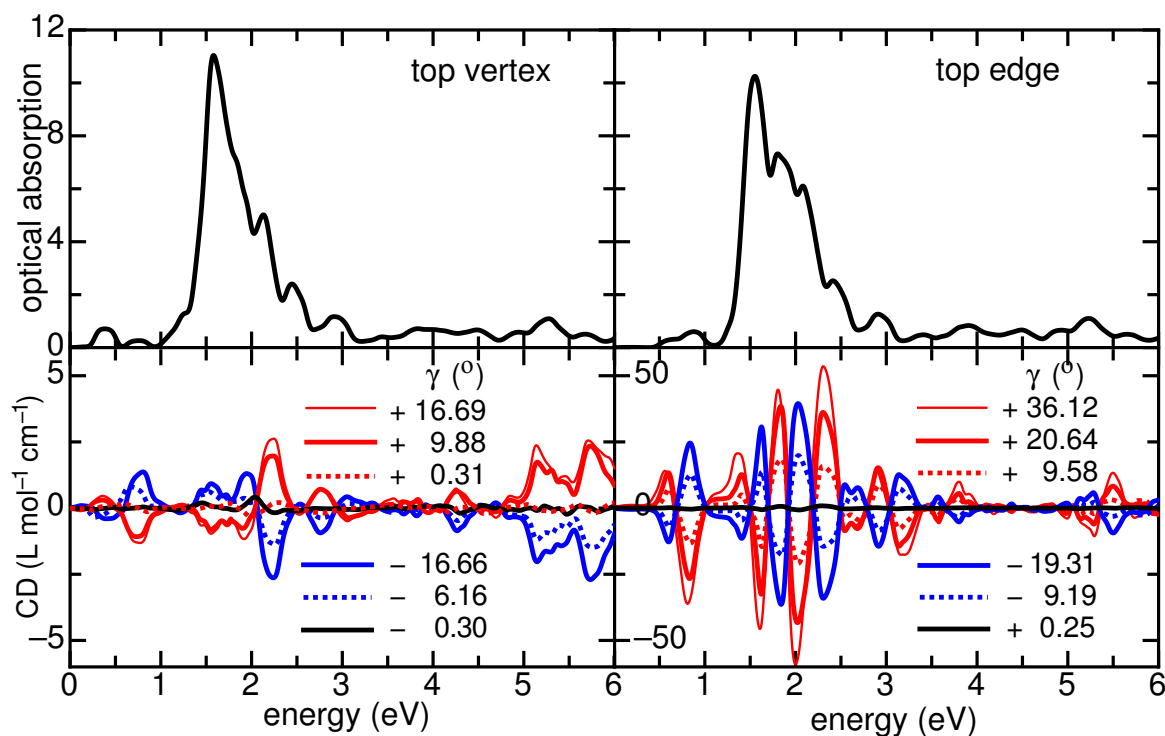


Figura 7.4: Espectros de absorción óptica y de CD del complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  para los casos top-vertex y top-edge. Extraídas de [73].

Que los espectros de CD y de absorción óptica coincidan en la región de energía es de esperarse, ya que sólo puede haber señal de CD en la misma región de energía en que existe absorción óptica. Esto puede explicarse de la siguiente manera: la absorción óptica lineal depende de  $|\langle \hat{\mu} \rangle|^2$ , por lo que el espectro de absorción será nulo si  $\langle \hat{\mu} \rangle = 0$ ; dado que el espectro de CD depende de  $\langle \hat{\mu} \cdot \hat{m} \rangle$ , en regiones donde la absorción óptica lineal es nula el CD también lo será.

- Los isómeros que exhiben los ángulos  $\gamma$  más pequeños muestran espectros de CD prácticamente nulos, correspondiendo a configuraciones aquirales. Además, los espectros de CD de isómeros con  $\gamma$  negativo son idénticos a aquellos con un  $\gamma$  positivo, excepto por un cambio en su signo. De esto, concluimos que isómeros con el mismo valor del ángulo  $\gamma$  pero con signo opuesto, se comportan como enantiómeros, de tal manera que el plano de simetría de la molécula está rotada del mismo modo pero en sentidos diferentes respecto al plano de simetría del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ .
- Una característica relevante de estos resultados es que la forma de los espectros de CD es similar para todas las orientaciones de la molécula. Sin embargo, la intensidad de

los espectros cambia como una función de  $\gamma$ , de tal modo que la máxima intensidad se encuentra cuando se alcanza el máximo valor de  $\gamma$ . Por ejemplo, en el caso top–vertex la máxima intensidad se encuentra cuando el SCH<sub>3</sub> se encuentra entre dos planos de simetría, esto es, cuando  $\gamma$  toma valores cercanos a  $\pm\pi/10$ . Para el caso top–edge, la máxima intensidad sería observada cuando el SCH<sub>3</sub> se aproximara a una posición central entre los dos planos de simetría que intersectan en el átomo arista, esto es, cuando  $\gamma$  se aproximara al valor de  $\pm\pi/4$ . Sin embargo, esta situación no ocurre debido a que el sistema se vuelve inestable para valores de  $\gamma > \pi/5$ .

La señal de CD para los casos top–edge muestran una intensidad que es aproximadamente 20 veces más grande que aquella que exhibe el caso top–vertex. Además, las formas de los espectros de CD son muy diferentes para cada caso, aunque para ambas configuraciones la máxima intensidad se alcanza alrededor de 2 eV. Las diferencias en ambas señales quirópticas pueden ser atribuidas a factores geométricos o electrónicos. Para el primer tipo, puede atribuirse a la proximidad del CH<sub>3</sub> a la superficie metálica en el caso top–edge, o al hecho de que el caso top–edge tiene una simetría menor que el caso top–vertex. Por otro lado, debemos notar que el entorno electrónico en cada caso es diferente: los átomos arista (8) exhiben un número de coordinación mayor que los átomos vértice (6), lo que conduce a que la degeneración electrónica en cada caso sea diferente. Cuando la adsorción del SCH<sub>3</sub> se lleva a cabo, el intenso enlace Ag–S podría provocar que la ruptura de la alta degeneración de los estados electrónicos sea diferente, como se discutirá más adelante.

Comencemos el análisis de los casos bridge, en los cuales se encuentran aquellas configuraciones que exhiben las energías más bajas. Ambos casos bridge tienen un sólo plano de simetría en el sitio de adsorción, de tal modo que al rotar el CH<sub>3</sub> alrededor del eje de adsorción, éste coincidirá con un plano del nanocúmulo cada  $\pi$ , por lo que no existen configuraciones equivalentes bajo rotaciones del ligando, excepto bajo rotaciones de  $2\pi$ . Para el caso bridge–edge, las configuraciones aquirales se obtienen cuando la molécula está alineada a lo largo precisamente del puente formado por los dos átomos de plata involucrados en la adsorción, con dos posibles orientaciones: el CH<sub>3</sub> apuntando al átomo vértice o, en dirección opuesta, apuntando al átomo arista. Esta última configuración se muestra en la parte superior de la Figura 7.5. Sin embargo, ambas configuraciones aquirales presentan una energía total muy alta, por lo que se consideran inestables, mientras que las configuraciones de más baja energía se obtienen cuando la molécula apunta hacia afuera de la arista que forma el enlace bridge–edge (ver Figura 7.5(b) y (c)). Esto es, las configuraciones más estables para el caso bridge–edge son quirales. La adsorción de la molécula ocurre entre dos átomos de plata que pertenecen a la misma arista, donde uno es átomo vértice y otro un átomo arista,

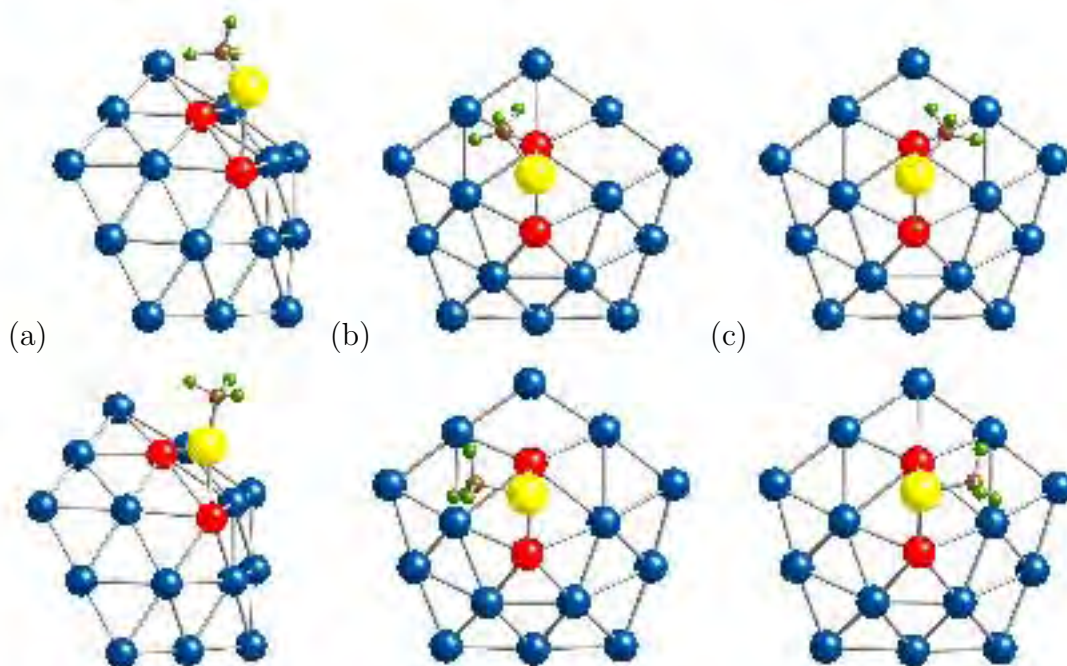


Figura 7.5: Configuraciones bridge–edge. Por simplicidad sólo se muestra el conjunto de átomos formados por la tapa pentagonal del nanocúmulo (en azul oscuro). La fila superior (inferior) corresponde con las configuraciones iniciales (relajadas). Las estructuras (a) y (c) son enantiómeros, mientras que la estructura (b) corresponde a un arreglo aquiral que resulta de alta energía. Extraídas de [73].

tal que ambos exhiben número de coordinación diferente, 6 y 8 respectivamente. Es posible que esta diferencia en el número de coordinación en ambos átomos metálicos puede favorecer configuraciones quirales. Las dos configuraciones bridge–edge que se muestran en la Figura 7.5(b) y (c) son quirales antes (fila superior) y después (fila inferior) de la relajación, siendo además enantiómeros. Comparando las configuraciones antes y después del proceso de relajación, se observa además de una rotación del  $\text{CH}_3$  alrededor del eje de adsorción, otra rotación alrededor del eje S–C. Esto implica que la orientación de los hidrógenos cambió, como consecuencia del proceso de relajación, y con ello, la orientación de los planos de simetría de la molécula. A pesar de que estos importantes cambios estructurales ocurrieron bajo el proceso de relajación, al final, ambos isómeros continúan siendo enantiómeros, difiriendo entre ellos en sus valores de energía en tan sólo 0.004 eV.

Para el caso bridge–face, los casos aquirales ocurren cuando la molécula se alinea perpendicular al enlace bridge, existiendo dos posibilidades. La primera es cuando la molécula apunta a un átomo vértice, sin embargo resulta ser un caso inestable debido a que su energía

total es mayor en 0.112 eV respecto al caso de más baja energía. La otra configuración aquiral ocurre cuando la molécula apunta al átomo arista, como se muestra en la parte superior de la Figura 7.6(b), cuyo configuración relajada (parte inferior de la Figura 7.6(b)) es sólo superior en 0.007 eV de energía respecto a las configuraciones de más baja energía. Éstas se muestran en la parte inferior de la Figura 7.6(a) y (c), los cuales son isómeros quirales, y que son obtenidas a través de un cambio drástico en su configuración debido al proceso de relajación de su configuración inicial, mostradas en la parte superior de la Figura 7.6(a) y (c). Inicialmente, el  $\text{SCH}_3$  es paralelo al puente en que se enlaza el átomo de azufre, pero después de la relajación, la molécula rota casi  $90^\circ$  alrededor del sitio de adsorción, al mismo tiempo que ocurre una rotación de los hidrógenos alrededor del eje C–S, obteniéndose como consecuencia que el  $\text{SCH}_3$  ligeramente no coincida con el plano de simetría del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ . Sin embargo, y a pesar de cambio significativo en las configuraciones iniciales, ambos isómeros continúan siendo enantiómeros, difiriendo sus energías en tan sólo 0.002 eV.

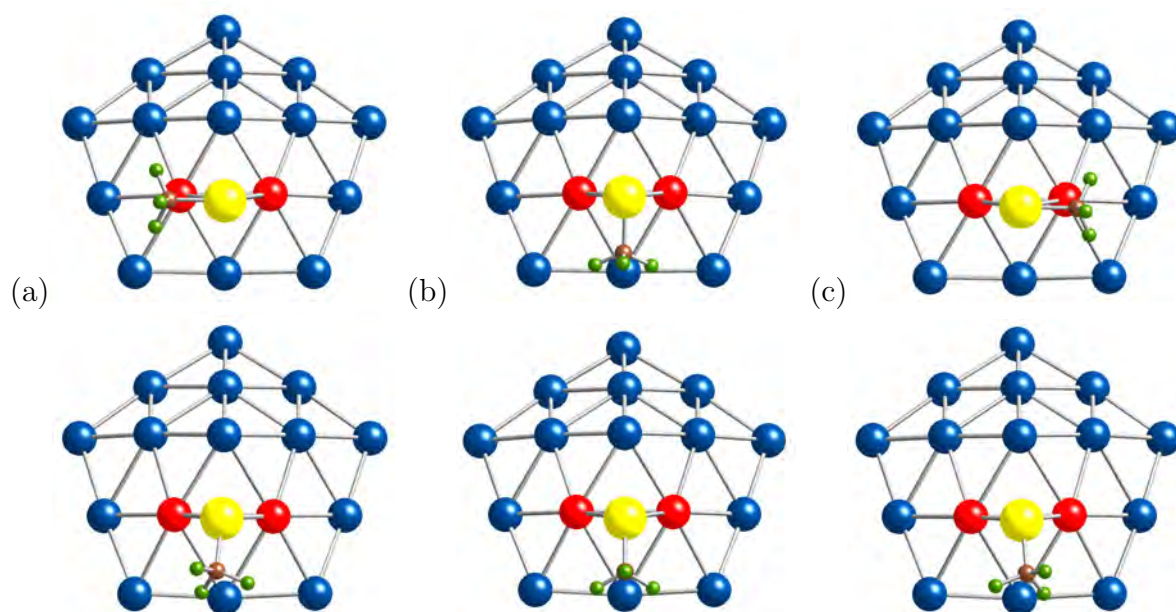


Figura 7.6: Configuraciones bridge–face. Por simplicidad sólo se muestra el conjunto de átomos formados por la tapa pentagonal del nanocúmulo (en azul oscuro). La fila superior (inferior) corresponde con las configuraciones iniciales (relajadas). Las estructuras (a) y (c) son enantiómeros, mientras que la estructura (b) corresponde a un arreglo aquiral. Extraídas de [73].

La parte superior de la Figura 7.7 muestra los espectros de absorción óptica para ambos casos bridge, donde se aprecian los gaps ópticos alrededor de 1 eV. Al igual que en los casos

top, ambos espectros de absorción son totalmente independientes de la orientación de la molécula. Nuevamente, la simetría del nanocúmulo se rompe por la presencia de la molécula, de tal modo que los estados electrónicos se dispersan, la intensidad del pico principal disminuye y la estructura de picos bien definida se pierde parcialmente. La parte inferior de la Figura 7.7 muestra los espectros de CD de los isómeros de baja energía para ambos casos bridge. Aquí, los espectros en color rojo y azul corresponden a los enantiómeros ya relajados, los cuales presentan valores del ángulo  $\gamma$  similares, aunque el primero positivo y el segundo negativo (de manera similar a la convención adoptada para los casos top, ver Figura 7.4), los cuales corresponden con los enantiómeros descritos en la parte inferior de la Figura 7.5(a) y (c) y 7.6(a) y (c). Nuevamente, se confirma que los espectros de CD sólo difieren en un signo entre enantiómeros, para  $\gamma$ 's similares difiriendo igualmente en un signo. La línea negra en los espectros de CD bridge–face pertenece a la configuración aquiral que muestra un ángulo  $\gamma$  muy pequeño. Es necesario mencionar que, debido a que los casos bridge presentan una fuerte dependencia en su estabilidad respecto a la orientación de la molécula, no es posible obtener muchos valores diferentes del ángulo  $\gamma$ , como fue posible hacerlo para los casos top.

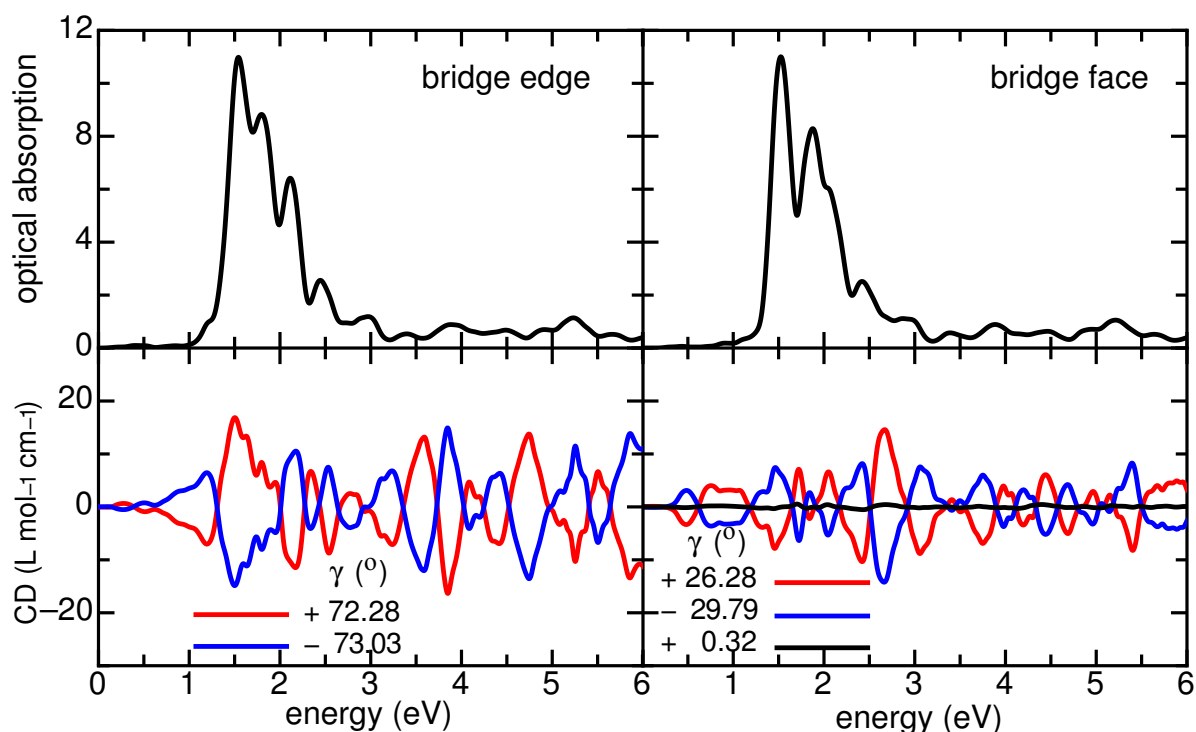


Figura 7.7: Espectros de absorción óptica y de CD del complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  para los casos top–vertex y top–edge. Extraídos de [73].

Tabla 7.3: Ángulos formados entre ambos cada uno de los átomos de plata, Ag(1) y Ag(2) que forman el enlace bridge–face y los átomos azufre, S, y carbono C. Además se reporta su correspondiente ángulo  $\gamma$  así como su  $\Delta E$ .

Isómero	Ag(1)–S–C (deg)	Ag(2)–S–C (deg)	$\gamma$ (deg)	$\Delta E$ (eV)
i	112.4	106.7	26.28	0.000
ii	111.0	108.4	2.88	0.006
iii	109.7	109.5	0.32	0.007

Respecto a las intensidades en los espectros de CD de los casos bridge, éstos son alrededor de la mitad de la que exhiben los casos top–edge, aunque son 10 veces más intensos que los casos top–vertex. Considerando los resultados discutidos para los casos top y el hecho de que los casos bridge sólo exhiben un sólo plano de simetría, se esperaría que la máxima intensidad fuera encontrada cuando  $\gamma = \pm\pi/2$ . Mientras que los enantiómeros bridge–edge alcanzan estos valores (ver Figura 7.7), los isómeros bridge–face alcanzan un valor menor a una tercera parte de  $\pi/2$ . Además, es necesario resaltar que en los casos bridge–face, la adsorción de la molécula se lleva a cabo entre dos átomos aristas, estos es, que presentan el mismo número de coordinación, 8. Este hecho contribuye a la estabilidad de los isómeros, aunque  $\gamma$  sea restringida a valores pequeños. A pesar de esta diferencia, las intensidades entre los espectros de CD no son tan diferentes, en contraste con los casos top. Por otro lado, la forma de los espectros de CD para ambos casos bridge exhiben una estructura positiva–negativa en una mayor región de energías, a diferencia de los casos top. Además, los espectros de CD muestran una intensidad similar a lo largo de todo el rango de energías estudiado, es decir, no se observa la presencia de un pico dominante como ocurre en los casos top, aunado a que la forma de los espectros en ambos casos bridge son totalmente diferentes. Más adelante discutiremos cómo estas diferencias se pueden relacionar con la manera en que ocurrió la ruptura de la alta degeneración de los estados electrónicos debido a la adsorción de la molécula.

Hemos discutido que de todas las configuraciones estudiadas para el complejo  $\text{Ag}_{55}\text{--SCH}_3$ , los arreglos bridge–face exhiben las energías totales más bajas. Esto ocurre cuando la molécula se encuentra prácticamente alineada perpendicular al enlace bridge, como se observa en la Figura 7.6. Igualmente, pueden encontrarse isómeros cercanos en energía usando configuraciones iniciales diferentes, como fue discutido para los casos extremos descritos en la misma



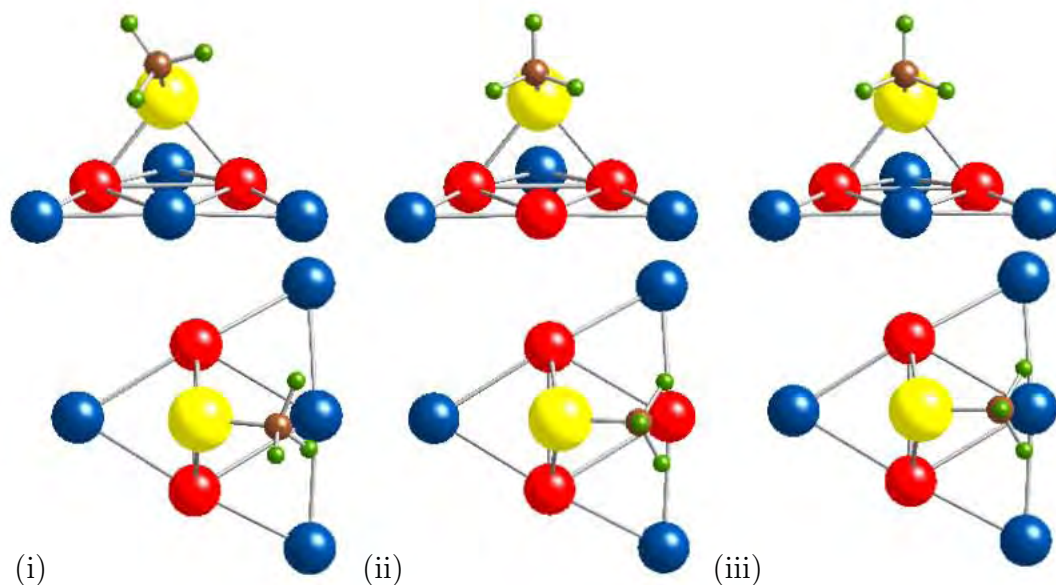


Figura 7.8: Vistas lateral y superior de tres configuraciones bridge–face que presentan diferentes ángulos  $\gamma$ . Por simplicidad sólo se muestra los átomos que forman la arista donde se realiza la adsorción. En rojo se denotan los átomos de plata en los que inicialmente se lleva a cabo la adsorción. De tal modo que (i) y (iii) representan dos configuraciones iniciales bridge–face, siendo la quiral y aquiral, respectivamente. (ii) inicialmente es un arreglo hollow–face que tras la dinámica molecular, se transforma en un arreglo bridge–face. Extraídas de [73].

Figura 7.6. Incluso, como fue discutido en la sección 7.1, las configuraciones iniciales hollow, una vez que son sometidas al proceso de relajación, alcanzan una configuración de mínima energía cuando se transforman a un arreglo bridge. En particular, un caso hollow–vertex puede transformarse en un arreglo bridge–face, exhibiendo una energía total muy cercana ( $\Delta E = 0.002$  eV) respecto al valor del arreglo bridge–face de más baja energía. Aunque estos isómeros son muy similares entre sí, independientemente de su configuración inicial, la principal diferencia entre ellos es la orientación que sufren los hidrógenos en el metil debido al mismo proceso de relajación. La Figura 7.8 muestra las vistas lateral y superior del  $\text{SCH}_3$  adsorbido en una de las facetas del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  para tres casos diferentes bridge–face. La Figura 7.8(i) corresponde al arreglo bridge–face quiral de más baja energía descrito en la Figura 7.6(a), mientras que la Figura 7.8(ii) fue obtenida a partir del proceso de relajación de un arreglo hollow–face, y la Figura 7.8(iii) corresponde al arreglo bridge–face aquiral descrito en la Figura 7.6(b). Comparando entre ellos la orientación de los planos de simetría del  $\text{CH}_3$  en estos arreglos, se observa que principalmente difieren entre sí en rotaciones alrededor del eje de adsorción y del eje S–C. Esta asimetría se refleja en el ángulo hecho por el enlace S–C y cada uno de los átomos de plata involucrados en el enlace bridge, esto es, los ángulos

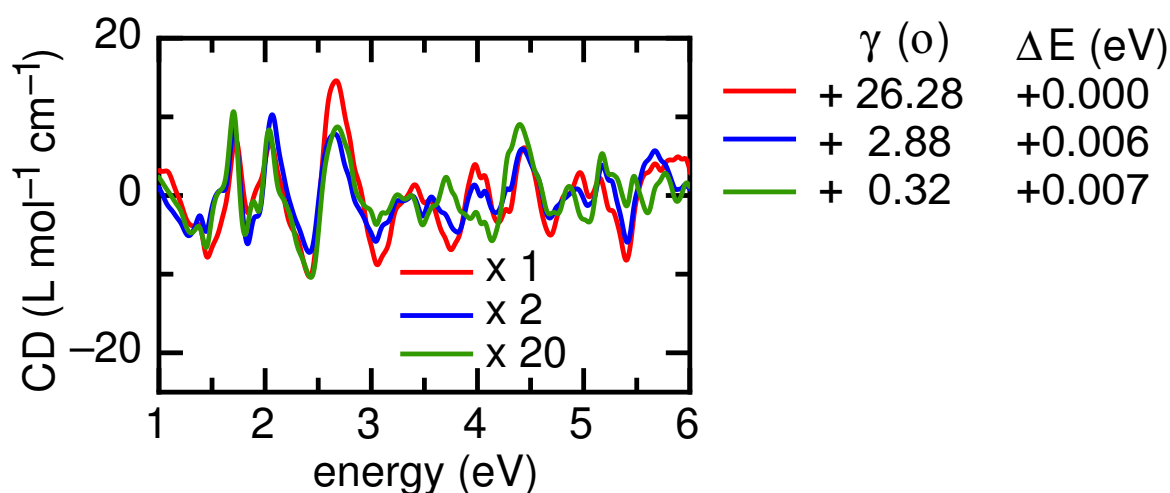


Figura 7.9: Espectros de CD de los isómeros bridge–face de más baja energía descritos en la Figura 7.8 que exhiben diferentes valores de  $\gamma$ . Los espectros en azul y verde han sido reescalados por un factor de 2 y 20, respectivamente. Extraídos de [73].

Ag(1)–S–C y Ag(2)–S–C. Los ángulos observados se muestran en la Tabla 7.3, así como los respectivos ángulos  $\gamma$ . A partir de la Tabla 7.3 observamos que conforme  $\gamma$  llega a ser más grande, la diferencia entre los dos ángulos Ag(1)–S–C y Ag(2)–S–C también aumenta; de igual modo, conforme el ángulo  $\gamma$  aumenta su actividad óptica debería hacerlo. A pesar de que estas diferencias estructurales son mínimas, la actividad óptica de tales isómeros sufre un cambio drástico, como se discute a continuación. La Figura 7.9 muestra los espectros de CD de los 3 isómeros bridge–face descritos anteriormente, los cuales exhiben diferentes valores del ángulo  $\gamma$ , como se muestra en la Tabla 7.3. Comparando los espectros de CD, observamos que el orden de magnitud de los espectros está directamente relacionado con los valores de  $\gamma$ . Esto es, los espectros (ii) y (iii) de la Figura 7.9 han sido reescalados por un factor de 2 y 20 respectivamente. Es notable que la forma de los 3 espectros de CD es prácticamente la misma, incluso para el caso de un  $\gamma$  casi nulo. Esto muestra que la forma del espectro de CD está definido por el sitio de adsorción, mientras que su intensidad está modulada por la asimetría, dada por el valor del ángulo  $\gamma$ , generada por la ruptura de la simetría cuando se llevó a cabo la adsorción de la molécula.



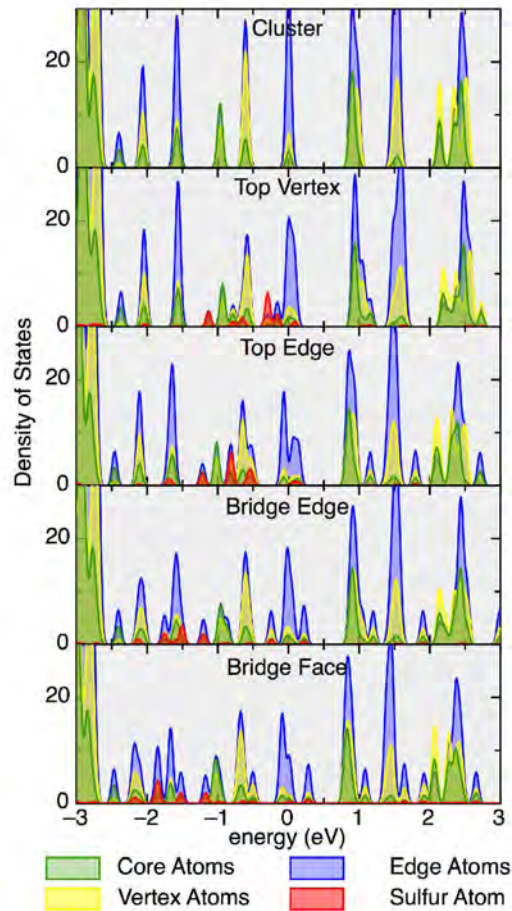


Figura 7.10: Contribución a la densidad de estados de los átomos que pertenecen al *core* (excluyendo el átomo central), los átomos arista y los átomos vértices, y el átomo de azufre. Se muestran los casos del nanocúmulo individual, los dos casos top y los dos casos bridge. El nivel de Fermi coincide con el valor de 0.0 eV. Extraídas de [73].

### 7.3. Densidades de estados electrónicos

Para comprender el origen en las diferencias en la forma e intensidades de los diferentes espectros de CD, estudiamos las densidades de estados electrónicos que presenta cada caso discutido aquí. En la Figura 7.10 mostramos, de manera separada, la contribución a la densidad de estados electrónicos de los átomos de plata según su número de coordinación. Recordemos que los 55 átomos del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  de simetría icosaedral se distribuyen en 1 átomo central, 12 átomos en una primera capa (que llamaremos núcleo) y 42 átomos en la superficie, siendo éstos 12 átomos vértice y 30 átomos arista. Entonces, en la figura 7.10 las contribuciones a la densidad de estados por parte de los átomos del núcleo, con número de coordinación 12, se muestran en verde; mientras que las contribuciones de los átomos arista

y vértice se muestran en azul y amarillo, con número de coordinación 8 y 6 respectivamente. Igualmente, la contribución del átomo de azufre se muestra en rojo. Como mencionamos anteriormente, la alta simetría del nanocúmulo icosaedro  $\text{Ag}_{55}$  conduce a una alta degeneración en los estados electrónicos moleculares. De la Figura 7.10 observamos que los tres tipos de átomos, núcleo, arista y vértice, contribuyen en todos los picos de la densidad de estados; sin embargo, se observa que los átomos del núcleo contribuyen principalmente a bajas energías, esto es, con estados ocupados, mientras que los átomos de la superficie contribuyen con estados de altas energías, esto es, con estados vacíos. A pesar de que la adsorción de la molécula ocurre entre uno o dos átomos de plata, el enlace del azufre distorsiona por completo la densidad electrónica, afectando inclusive los estados electrónicos asociados a los átomos del núcleo. Como se puede observar de la Figura 7.10, la degeneración de los estados ocupados y vacíos se rompe debido a la adsorción del  $\text{SCH}_3$ , extendiéndose los estados electrónicos a regiones energéticas prohibidas antes de la adsorción. También observamos que los estados electrónicos del azufre tienen una importante contribución a la densidad de estados, Por ejemplo, para los dos casos top, los estados del azufre se localizan justamente por debajo del nivel de Fermi, principalmente en un rango de energía entre  $-1.5$  y  $0.0$  eV, donde la distorsión de los estados de los átomos de plata es más evidente. Es necesario resaltar que estos estados ocupados están involucrados en la señal de CD de estos casos top (ver Figura 7.4), donde los picos alrededor de  $2.0$  eV son más intensos. Ahora, respecto a los casos bridge los estados del átomo de azufre y los de plata están menos localizados, extendiéndose en un rango más amplio de energías. Este hecho puede explicar en parte que el espectro de CD de los casos bridge se extiende sobre un rango mayor de energías, mostrando una intensidad casi constante, sin picos principales, como fue descrito previamente. Sin embargo, asociar una contribución exclusiva proveniente de estados electrónicos a la intensidad del espectro de CD resulta en extremo complicado, pues éste depende no sólo de las transiciones dipolares eléctricas, sino también entre transiciones dipolares magnéticas, como fue discutido en el capítulo 3, por lo que la intensidad también depende de cuán paralelos se encuentren ambos dipolos.

## 7.4. Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado la actividad óptica de una molécula de  $\text{SCH}_3$  adsorbida en diferentes sitios del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  icosaedro y utilizando diferentes orientaciones de la molécula. Aunque el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  y la molécula resultan aquirales como entidades individuales y separadas, la configuración de más baja energía para el complejo  $\text{Ag}_{55}-\text{SCH}_3$  es tal que ningún plano de simetría del  $\text{Ag}_{55}$  coincide con ningún plano del  $\text{SCH}_3$ , resultando

el complejo un arreglo quiral y, por lo tanto, ópticamente activo. Hemos discutido también como un complejo quiral puede surgir a partir de constituyentes aquirales, donde el número de coordinación juega un papel importante, no solamente en la energía total del complejo, sino en que el complejo resulte ópticamente activo. Los espectros de CD de estos complejos están presentes en la región del visible–UV para las configuraciones quirales. Respecto a todos los resultados discutidos, concluimos que los espectros de CD dependen fuertemente de la morfología final del complejo, donde el sitio de adsorción determine la forma del espectro y la magnitud, mientras que la orientación de la molécula modula la intensidad entre un valor máximo y mínimo. Además, la máxima intensidad en el espectro de CD se obtiene cuando, para un sitio de adsorción dado, la molécula alcanza la configuración estable con mayor asimetría. Igualmente, la actividad óptica depende no sólo de la quiralidad intrínseca asociada a la molécula (como será discutido en el capítulo 9) o a el nanocúmulo, sino también del rompimiento de la simetría total del complejo debido al sitio donde se lleva a cabo la adsorción de la molécula, así como de la orientación de ésta.

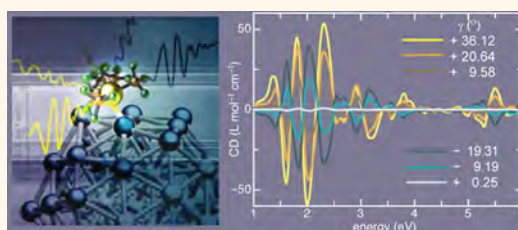
En el próximo capítulo estudiaremos cómo afecta la especie metálica al comparar complejos de plata y oro de igual simetría, número de átomos y en arreglos equivalentes a los descritos en este capítulo. Los efectos relativistas presentes en los átomos de oro resultan sumamente importantes para su descripción estructural, así como para sus propiedades ópticas, por lo que veremos que las propiedades quirópticas del complejo  $\text{Au}_{55}\text{-SCH}_3$  se modifican notablemente, respecto a los casos equivalentes del complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$ .

# Optical Activity of Achiral Ligand SCH<sub>3</sub> Adsorbed on Achiral Ag<sub>55</sub> Clusters: Relationship between Adsorption Site and Circular Dichroism

Francisco Hidalgo and Cecilia Noguez\*

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, México D.F. 01000, México

**ABSTRACT** The electronic circular dichroism (CD) spectra of a methyl-thiol adsorbed at different sites on an icosahedral silver nanoparticle is studied by using time-perturbed density functional theory. Despite that separately molecule and nanoparticle are achiral and consequently optically inactive, the Ag<sub>55</sub>–SCH<sub>3</sub> compound emerges with a new symmetry, which may be chiral or not depending on the adsorption site and orientation of the molecule. It is found that chirality is favored when the thiol is adsorbed between two atoms of different coordination number. Chiral compounds have characteristic CD spectra in the UV–visible region, where Ag<sub>55</sub> shows optical absorption but SCH<sub>3</sub> does not; revealing that highly degenerated molecular-like electronic states of Ag<sub>55</sub> are modified by the presence of the molecule inducing optical activity. It is concluded that CD line-shapes and magnitude strongly depend on the site where the adsorption takes place, while its intensity is modulated by the molecule orientation.



**KEYWORDS:** ligand-protected metal nanoparticles · chirality · circular dichroism · thiol adsorption · silver nanoparticle · dissymmetric field

Metal nanoparticles (NPs) exhibit amazing physical and chemical properties, such as optical,<sup>1</sup> electronic,<sup>2</sup> and catalytic,<sup>3</sup> which have opened new research fields with interesting applications in biophysics, medicine, pharmacology, and materials science.<sup>4</sup> These properties strongly depend on size, shape, and atomic species composing NPs; parameters that are crucial to design specific nanoscale devices with uniform properties.<sup>5–7</sup> Among these properties, optical activity is relevant for new chiral science and technology developments,<sup>8</sup> for enantioselectivity processes,<sup>9</sup> structural DNA self-assembly nanotechnology,<sup>10</sup> and other interesting applications. Chirality is a geometrical property that consists in the impossibility of making coincide the original object with its ideally realized image in a plane mirror. This means that both objects are nonsuperposable and they are called enantiomers.<sup>11</sup> Furthermore, chirality is a property present at the nanoscale, for instance in fullerenes, nanotubes, and metal NPs;<sup>12</sup> and circular dichroism (CD) has risen as an important tool to study optical activity in these systems.<sup>13–17</sup>

Metal NPs, like gold and silver, are usually unsteady and need to be stabilized by adding certain kind of ligands on their surface; frequently adsorbing thiol molecules.<sup>18</sup> This passivation can lead to atomically precise NPs,<sup>19</sup> which are of fundamental importance to understand the evolution of electronic and optical properties as a function of size and morphology.<sup>20</sup> In these ligand-protected metal NPs a whole new range of optical properties have been observed, in particular, optical activity has been measured when chiral and achiral ligands are employed. Since the first observation of optical activity<sup>21</sup> and its later confirmation using different NPs and ligands,<sup>22–26</sup> different groups have investigated its origin.<sup>27–38</sup> For instance, there have been proposed atomic chiral configurations for bare and/or ligand-protected Au<sub>38</sub>, Au<sub>28</sub>, and Au<sub>34</sub><sup>–</sup> clusters that show intense optical activity due to the strong distortion of the metallic part.<sup>27,28</sup> However, the higher symmetric cluster [Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>–</sup> protected with different ligands (R),<sup>31,32</sup> also shows a significant optical activity.<sup>33</sup> In this case, a theoretical

\* Address correspondence to [cecilia@fisica.unam.mx](mailto:cecilia@fisica.unam.mx).

Received for review October 4, 2012 and accepted December 20, 2012.

Published online December 20, 2012  
10.1021/nn3046083

© 2012 American Chemical Society

study concluded that CD signals not only come from the structural distortion of the metallic core, but also from a dissymmetric field created by the ligands, which not only induces chirality, but also enhances the CD signal coming from the slight structural distortion of the metallic core, where both mechanisms are acting concurrently.<sup>34</sup> It was also found that optical activity is mainly due to the overall chiral geometry of the organo-metallic compound, and quite independent of whether the ligands are chiral or not.<sup>20,34</sup> This theoretical prediction has been recently confirmed by the enantioseparation and measurement of CD spectra of Au<sub>38</sub> clusters protected by achiral ligands.<sup>36</sup>

Similarly, morphology has been found to be also relevant in the optical activity and enhancement of CD signals when silver NPs are used instead of gold.<sup>38–42</sup> Chiral biomolecules conjugated with large silver NPs (~23 nm in size) also show characteristic CD signals.<sup>39</sup> For instance, thiol group-containing biomolecules, such as cysteine, glutathione, and penicillamine with silver NPs produce CD signals in the region of 240–400 nm (*ca.* 3–5 eV). Here, cysteine is somehow interacting with Ag colloids to cause new conformational arrangements, generating characteristic CD signals in the optical absorption region of silver. Also, a critical concentration of cysteine molecules was found, where the characteristic CD signal is observed, but it decreases upon the increment from a critical concentration. The L-cysteine mixed with large silver NPs form a chiral complex; this not only exhibits a different CD spectrum with respect to its components, but also a time-dependent CD intensity.<sup>40</sup> Furthermore, silver NPs with L-GS-bimane ligands not only show an enhanced CD signal, but also an enhanced optical absorption,<sup>41</sup> where the enhancement of both signals strongly depend on NP size. The possibility to obtain enhanced CD spectra, in analogy to surface-enhanced Raman scattering (SERS) phenomenon,<sup>42</sup> has attracted attention, because CD has a moderate sensitivity, which hampers the analysis of chiral molecules at low concentrations and/or low enantiomeric excess. However, it has been suggested that chiral NP complexes could offer the possibility to create strong optical activity in the visible region.<sup>38</sup> The study of optical activity in silver compounds not only might result relevant for new chiral science and technology, but also opens the possibility of new spectroscopic chiroptical tools.

Despite the theoretical and experimental efforts done up to now, all these results in gold and silver ligand-protected NPs show a complicated relationship between the resulting optical activity of the compounds and the nature of their components, that is, NPs and ligands. In this paper, we are interested in explaining the origin of this chiroptical signal and its possible enhancement, as well as its relationship with the metal NP, the location of the ligands, and their orientations. As a starting point, we present a study of

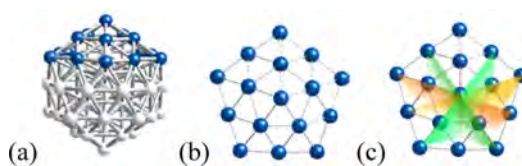


Figure 1. (a) The Ag<sub>55</sub> NP. (b) The pentagonal top arrangement and (c) its five  $\sigma$  planes, which are aligned over the five edges.



Figure 2. (a) SCH<sub>4</sub> shows one  $\sigma$  plane and (b) SCH<sub>3</sub> shows three  $\sigma$  planes. S in yellow, C in brown, and H in green.

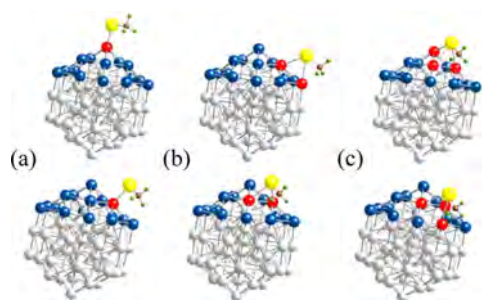
CD spectra of a single achiral molecule adsorbed at different sites and with different orientations on an achiral cluster, using time-perturbed density functional theory. Our goal is to find the main mechanisms that give rise to optical activity in ligand-protected NPs, and how CD spectra line-shape and intensity are modulated by geometrical and electronic interactions.

## RESULTS AND DISCUSSION

We consider a NP formed by 55 silver atoms with icosahedral symmetry, as seen in Figure 1a where the pentagonal top arrangement is shown with blue atoms. Icosahedra have 20 faces (equilateral triangles), 12 vertices, and 30 edges. All faces, vertices, and edges are symmetrically equivalent, respectively.<sup>43</sup> The Ag<sub>55</sub> icosahedral NP comprises 13 atoms in the core-nucleus and 42 atoms on the surface, where each face contains 6 atoms. The 13 atoms in the core have 12 first nearest-neighbors, such that their coordination number is 12. In the outside shell, vertex atoms are always shared by five faces, as shown in the top view of the pentagonal top arrangement in Figure 1(b), and their coordination number is 6, while edge atoms are shared by only two faces and have a coordination number 8. Figure 1c shows five  $\sigma$  (mirror) planes on the pentagonal top arrangement of the icosahedron.

We assume that a SCH<sub>4</sub> molecule is adsorbed at the surface of Ag<sub>55</sub>. This molecule has one  $\sigma$  plane, which is formed by the H–S–C–H atoms shown in Figure 2a. The thiol group on the metallic surface is adsorbed through the sulfur atom. Therefore, upon adsorption, one of the H atoms of SCH<sub>4</sub> is removed, and now the adsorbed SCH<sub>3</sub> molecule exhibits three symmetry planes each one formed by the S–C bond and each one of the three H atoms of the methyl, as seen in Figure 2b. By the above description, both the Ag<sub>55</sub> cluster and the SCH<sub>4</sub> and SCH<sub>3</sub> molecules are achiral, so separately they do not show any optical activity.

The Ag<sub>55</sub>–SCH<sub>3</sub> compound is built by adsorbing the thiol group, such that S is binding to the metallic NP



**Figure 3.** (a) Top (bottom) model corresponds to the top–vertex (top–edge) configuration. (b) Top (bottom) model corresponds to the bridge–edge (bridge–face) configuration. (c) Top (bottom) model corresponds to the hollow–vertex (hollow–face) configuration. Ag atoms involved in the adsorption are in red.

with Ag–S bond lengths of about 2.5 Å, according to previous DFT calculations of small silver clusters with thiol molecules.<sup>44</sup> SCH<sub>3</sub> is bonded using as a guide an imaginary line that joints the S atom, the adsorption site, and the mass center of the NP. Because of high symmetry of Ag<sub>55</sub>, there are three different types of adsorption sites, and each one has two different possibilities. In Figure 3a the top–atom case is shown, where the adsorption site corresponds to one Ag atom in the NP, with two different possibilities of top–atoms: when the atom is on a vertex (top–vertex case) and when the atom is on an edge (top–edge case); both cases are shown in the top and bottom of Figure 3a, respectively. The first case has 12 equivalent sites, while the second one has 30. We also have the bridge case that corresponds to an adsorption site located between two nearest-neighbor Ag atoms, also with two different possibilities: when both Ag atoms belong to the same edge (bridge–edge case) and when both Ag atoms are on different edges (bridge–face case), as shown in the top and bottom of Figure 3b, respectively. Both configurations have 60 equivalent sites. Finally, we have the hollow case that corresponds to an adsorption site located in the middle of three nearest-neighbor Ag atoms, again with two different possibilities: when one Ag atom forming the hollow is on a vertex (hollow–vertex case), having 3 equivalent places for each face, so there are 60 equivalent sites; and when neither Ag atom is a vertex (hollow–face case) with one possibility for each face, with a total of 20 equivalent sites. Both hollow–vertex and hollow–face cases are shown in the top and bottom of Figure 3c, respectively.

For each one of the six possible cases described above, the SCH<sub>3</sub> molecule can have different orientations around the adsorption axis; however, not all these configuration are stable, as we discuss below. Therefore, we have performed molecular dynamic simulations over a large number of initial configurations to obtain the lower-energy Ag<sub>55</sub>–SCH<sub>3</sub> compounds, which is fundamental to understand chirality and

**TABLE 1.** Energy Differences ( $\Delta E$ ) between the Lowest-Energy Isomer and the Rest. The Maximum Energy Variation ( $\delta E_{\max}$ ) as a Function of Molecule Orientation for Each Case Is Also Shown

case	$\Delta E$ (eV)	$\delta E_{\max}$ (eV)
top–vertex	0.964	0.009
top–edge	0.698	0.042
bridge–edge	0.130	0.570
bridge–face	0.000	0.112
hollow–vertex	0.002	0.172
hollow–face	0.001	0.148

optical activity. We have found that the lowest-energy configuration is for the bridge–face case, while the top–vertex case is the configuration with largest energy, showing a difference of  $\Delta E = 0.964$  eV between them. The large energy difference between top and bridge cases can be associated to the distortion of the icosahedral symmetry suffered by Ag atoms when the molecule is adsorbed in top configurations, as well as the different coordination number of vertex (8) and edge (6) atoms. While the largest atomic position deviation from the icosahedral geometry in the top–vertex configuration is about 2.2%, for the bridge configurations it is less than 0.8%. On the other hand, the difference in the coordination number of top and vertex atoms can substantially change the electronic conditions around the adsorption site. The bridge–face and both hollow cases, vertex and face, are very close in energy with  $\Delta E = 0.002$  eV. This is because hollow configurations upon relaxation experiment a drastic change in the position of the molecule, ending mostly in bridge–face. Since these configurations are very similar to those found for the bridge cases, the optical activity and absorption spectra are almost identical to those for the bridge cases. However, subtle effects can be seen, as we will discuss later.

In Table 1, the energy differences between isomers and the lowest-energy configuration, the bridge–face case, are shown. The maximum energy variations  $\delta E_{\max}$  due to different molecule orientations is also included. Both top cases show very small variations  $\delta E_{\max}$ , as compared with the rest of the cases. This means that the CH<sub>3</sub> orientation does not play an important role in the top final configuration, but it does in the optical activity as we will discuss latter. Finally,  $\delta E_{\max}$  is larger for bridge and hollow cases, which means that the stability of these configurations strongly depends on the molecule orientation. As a consequence, we find that some configurations are not stable. In this paper, we are interested in the optical activity in terms of the morphology of Ag<sub>55</sub>–SCH<sub>3</sub>. A detailed discussion of the atomic arrangements of the most stable configurations will be discussed elsewhere.

We start discussing the optical absorption and optical activity of the silver cluster and molecule as



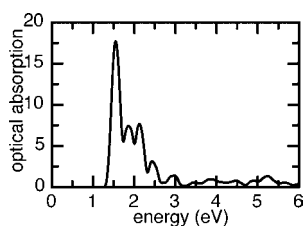


Figure 4. Optical absorption of the  $\text{Ag}_{55}$  cluster after relaxation.

separate units. In the energy region of interest, that is, from 0.5 to 6 eV, we found that the molecule does not show any significant optical absorption, and the optical activity is null. The  $\text{Ag}_{55}$  cluster shows optical absorption peaks that are characteristic of electronic transitions associated to degenerate molecular-like states. This degeneracy originates from highly symmetric atomic arrangements. In Figure 4 we show the optical absorption spectrum of bare  $\text{Ag}_{55}$  after relaxation with well-defined peaks due to electronic transitions from occupied to empty states. The highly symmetric cluster does not show optical activity. As follows, we discuss the optical activity and optical absorption of the different  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  isomers described in the previous section.

First, we present the geometrical and optical properties of both top configurations, which allow us to understand the role that symmetry plays in determining optical activity. In the top-vertex case the 5-fold symmetry planes of  $\text{Ag}_{55}$  intersect each other at the vertex atom where the adsorption takes place, such that rotations by  $\pi/5$  are present, see Figure 1c. On the other hand, for the top-edge case the adsorption site is not at the center of the pentagon motif or vertex, but at the middle of an edge. Then, there are only two symmetry planes, which are perpendicular to each other, giving rotations of  $\pi/2$ . Another important ingredient in describing symmetry is the orientation of the molecule with respect to the symmetry planes. Therefore, we define  $\gamma$  as the smallest angle between any symmetry plane of  $\text{SCH}_3$  and anyone of  $\text{Ag}_{55}$ , where both planes are mutually intersected. In this way, a configuration with  $\gamma = 0$  is found when one symmetry plane of  $\text{Ag}_{55}$  matches one of the molecule, such that at least one symmetry plane is preserved and the configuration is achiral, as shown in Figure 5b for the top-vertex and top-edge cases. On the other hand, Figure 5a and Figure 5c in the top row show low-energy top-vertex isomers with orientations, such that none of the symmetry plane of  $\text{SCH}_3$  coincide with any of  $\text{Ag}_{55}$ . In the bottom row similar configurations are shown for the top-edge case. The off-alignment ( $\gamma \neq 0$ ) breaks the total symmetry allowing isomers be chiral and so, optically active. For these chiral configurations, we assign negative values of  $\gamma$  when the molecule points to the counterclockwise direction with respect to the achiral configuration,

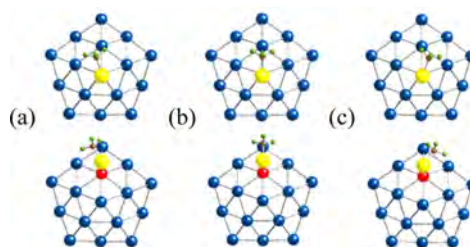


Figure 5. Low-energy configurations for top cases. Top row shows top-vertex isomers and bottom row shows top-edge isomers. While structures a and c are enantiomers, respectively, structures b are achiral configurations. To distinguish the atoms involved in adsorption, they are in red.

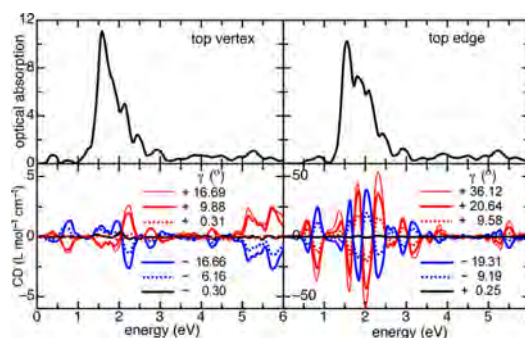


Figure 6. Optical absorption and CD spectra of the  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  compounds for top-vertex and top-edge cases.

shown in Figure 5a, while Figure 5c corresponds to positive ones (clockwise direction).

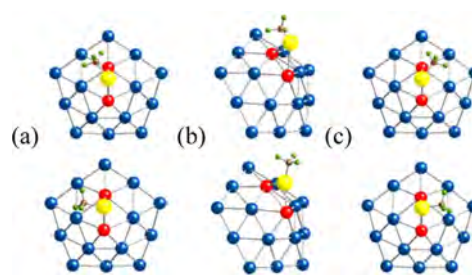
The optical absorption spectra for both top cases, shown in the top of Figure 6, exhibit smaller optical gaps than that found for the bare cluster (see Figure 4). Here, optical absorption is found below 1 eV because the cluster symmetry is broken, the degeneracy is partly lost, and then, the molecular-like electronic states are spread out. Therefore, the intensity of the main peak at about 1.55 eV is decreased by nearly 40%, and the well-defined peak structure is lost in part, mainly between 1.5 and 2.5 eV. For each case it is found that optical absorption is exactly the same independently of the molecule orientation, that is, it is not possible to distinguish the configurational differences between chiral and achiral systems. Therefore, the molecule orientation cannot be deduced from the absorption spectra. However, we will show that this local property can be inferred from CD spectra.<sup>45</sup>

In the bottom row of Figure 6, CD spectra of top-vertex and top-edge isomers with six different  $\gamma$  angles are shown. From both CD spectra, we observe the following: (a) CD is present at the same energy range than optical absorption occurs and CD peaks are at energies where the optical absorption of bare  $\text{Ag}_{55}$  was modified upon molecule adsorption. (b) Isomers with smallest  $\gamma$  show CD spectra that are almost null, like that which corresponds to achiral configurations.

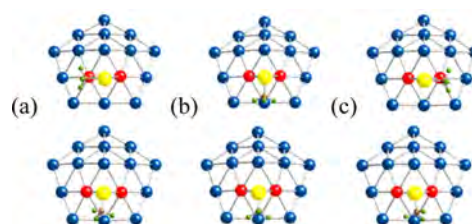
Furthermore, CD of isomers with negative  $\gamma$  are the same but of opposite sign to those with equivalent positive  $\gamma$ . We conclude that isomers with the same  $\gamma$  value but opposite sign behave like enantiomers, where the molecule symmetry plane is rotated equally but in opposite direction from a symmetry plane of  $Ag_{55}$ . (c) An interesting feature of these results is that the line-shape of the spectra is similar for all molecule orientations. However, the intensity of the spectra varies as a function of  $\gamma$ , where the maximum intensity is found for the largest possible value. For instance, in the top–vertex case the maximum intensity is found when  $\gamma$  is between two symmetry planes, that is, when  $\gamma$  takes values close to  $\pm\pi/10$ . For the top–edge case, the maximum would be observed when  $\gamma$  is approaching the value between two symmetry planes ( $\pm\pi/4$ ). However, this situation never happens because the system becomes very unstable for values larger than  $ca. \pm 36^\circ(\pi/5)$ .

The CD signal from top edge cases shows an intensity which is about 20 times larger than that exhibited by top–vertex. Also, CD line-shapes are quite different for each case, although the maximum intensity is reached at around 2 eV in both configurations. The differences in both chiroptical signals could be attributed to geometrical and electronic factors. For instance, to the proximity of  $CH_3$  to the metallic surface in the top–edge case, or to the fact that top–edge has lower symmetry than top–vertex. Also notice that the electronic environment in each is different: edge atoms exhibit larger coordination number (8) than vertex atoms (6) that lead to more or less degenerated electronic states, which might be broken differently upon molecule adsorption due to the strong binding in the Ag–S bond, as we will discuss latter.

Let us analyze the bridge cases which are those found to be of lowest energy. Both bridge cases have only one symmetry plane in the adsorption site, so that only symmetry rotations by  $\pi$  are present. For the bridge–edge, achiral configurations occur when the molecule is aligned along the bridge formed by the two Ag atoms involved in the adsorption, with two possible orientations:  $CH_3$  pointing to the vertex atom or, in opposite direction, to an edge atom. This latter configuration is shown in top of Figure 7b. However, these achiral configurations have larger energy, while low-energy configurations are obtained when the molecule is off-aligned to the bridge (Figure 7a,c); that is, bridge–edge chiral configurations are more stable. The molecule adsorption occurs between two Ag atoms belonging to the same edge where one is a vertex atom and the other is an edge atom, with coordination numbers of (6) and (8), respectively. The difference in coordination number of both atoms can favor chiral configurations.<sup>9</sup> The two chiral bridge–edge configurations before and after relaxation in the top and bottom of Figure 7a,c are enantiomers.



**Figure 7. Bridge–edge configurations.** Top (bottom) row corresponds to initial (relaxed) configurations, structures a and c are enantiomers, while structures b correspond to an achiral case that observes high energy.



**Figure 8. Bridge–face configurations.** Top (bottom) row corresponds to initial (final) configurations. Structures a and c are enantiomers, while structures b correspond to an achiral case.

Comparing configurations before and after relaxation, it is observed that not only  $CH_3$  rotates around the adsorption site, but also a rotation around the S–C axis is found. This means that the orientation of hydrogens is changed, and then, the orientation of the molecule's symmetry planes. Although important changes are achieved, at the end of the relaxation process both isomers are still enantiomers differing in energy each other by only 0.004 eV.

For the bridge–face, achiral cases occur when the molecule is aligned perpendicular to the bridge, having two possibilities. The first is when  $SCH_3$  is pointing to a vertex atom, which is not stable because it has an energy of  $\delta E = 0.112$  eV above the most stable isomer. The second achiral configuration is when the molecule points to an edge atom, as depicted in Figure 8b, and which is only  $\delta E = 0.007$  eV with respect to the lowest-energy configurations shown at the bottom of Figure 8a,c, which are chiral isomers. These chiral configurations are obtained from a drastic change upon relaxation of the initial configurations shown at the top of Figure 8a,c, respectively. Here, initially  $SCH_3$  is parallel to the bridge, but after relaxation the molecule rotates almost  $90^\circ$  around the adsorption site, and at the same time hydrogens also rotate around the S–C axis, resulting that  $SCH_3$  is slightly out of the  $Ag_{55}$  symmetry plane. After this significant change both isomers are still enantiomers and they differ in energy by only 0.002 eV.

The top row of Figure 9 shows the optical absorption spectra for both bridge cases with optical gaps of



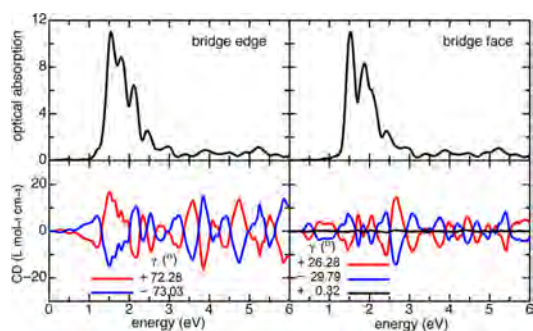


Figure 9. Optical absorption and CD spectra of the  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  compound for bridge–face and bridge–edge cases.

about 1 eV. Similar to the top cases, both absorption spectra are quite independent of the molecule orientation. Again, the symmetry of the cluster is broken by the presence of the molecule, such that electronic states are spread out, the intensity of the main peak decreases, and the well-defined peak structure is partly lost. The bottom row of Figure 9 exhibits CD spectra of low-energy isomers for both bridge cases. Here, red and blue spectra correspond to the relaxed chiral enantiomers, which have positive and negative similar  $\gamma$  angles (see isomers a and c in both Figure 7 and Figure 8). It is confirmed that CD spectra only differ by a sign, as  $\gamma$  also does. The black line in the bridge–face CD spectra belongs to the achiral configuration that shows a very small  $\gamma$  angle. We recall that due to the strong dependence of the isomer stability with the molecule orientation for both bridge cases, it is not possible to obtain many different  $\gamma$  values as we did for both top cases.

Here, CD intensities are about half of that of top–edge, but they are about ten times more intense than the top–vertex case. Considering the results discussed for top cases and the fact that bridge configurations exhibit only one symmetry plane, we would expect to obtain the maximum intensity when  $\gamma = \pm\pi/2$ . While bridge–edge isomers can be closed to this value, chiral bridge–face isomers reach less than a third of  $\pi/2$ . Notice that in the bridge–face case, the molecule adsorption occurs between two edge atoms, such that they have the same coordination number (8). This fact contributes to the stability of the isomers, but  $\gamma$  is restricted to small values. Despite this difference, CD intensities are not so different in contrast to top cases. Also, line-shapes of both bridge cases exhibit positive–negative structures in a larger energy region. Moreover, CD spectra show a quite even intensity along all the energies, and there is not a dominant peak or peaks. Furthermore, the line-shapes of both bridge CD spectra are quite different. Below, we will discuss how these differences are related to how the electronic degeneration is broken after molecule adsorption.

We have seen that the lowest-energy configuration of  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  is the bridge–face case, when the

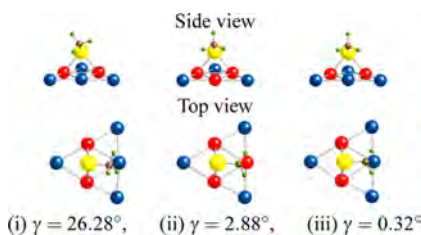


Figure 10. Lower-energy bridge–face isomers obtained from different bridge face and hollow face initial configurations.

TABLE 2. Structural Parameters of Bridge Face Configurations after Relaxation

isomer	Ag(1)–S–C (deg)	Ag(2)–S–C (deg)	$\gamma$ (deg)	$\Delta E$ (eV)
i	112.39	106.75	26.28	0.000
ii	111.00	108.43	2.88	0.006
iii	109.75	109.46	0.32	0.007

molecule is almost aligned perpendicular to the bridge, as shown in Figure 8. Similar isomers with almost equal energy can be found using different initial configurations, for instance, in the bridge face when initially the molecule is pointing along the bridge to the left-or to the right-hand side, or when the initial configuration is a hollow vertex. Although all these isomers are quite similar, we observe that the hydrogens forming the methyl suffer different rotations after relaxation depending on the initial configuration. This fact can explain the small energy differences up to 0.002 eV found between isomers. Figure 10 shows side and top views of the molecule and the  $\text{Ag}_{55}$  face involved in the adsorption for the three different bridge–face configurations described above. The first case, Figure 10i corresponds to the chiral bridge face of lowest energy and described in Figure 8a, while Figure 10ii was obtained by relaxing the hollow face, and Figure 10iii corresponds to the achiral bridge face described in Figure 8b. Comparing the orientation of the symmetry planes of  $\text{CH}_3$  in these arrangements, it is observed that they differ in rotations around the adsorption site and the S–C axis. This asymmetry is reflected in the angle made by the sulfur–carbon bond and each one of the Ag atoms involved in the bridge, Ag(1)–S–C and Ag(2)–S–C. The calculated angles are in Table 2, as well as the  $\gamma$  angle defined previously here as the smallest angle between one of the symmetry planes of  $\text{CH}_3$  and one of  $\text{Ag}_{55}$ . From Table 2 we observe that as  $\gamma$  becomes larger the difference between the two angles Ag(1)–S–C and Ag(2)–S–C also does. The values of  $\gamma \neq 0$  means that the symmetry of the whole compound is broken, giving rise to optical activity. Therefore, it is interesting to compare CD spectra of similar relaxed isomers, but having different  $\gamma$  or asymmetry.

Figure 11 shows CD spectra for the three bridge–face isomers described above, where the main difference

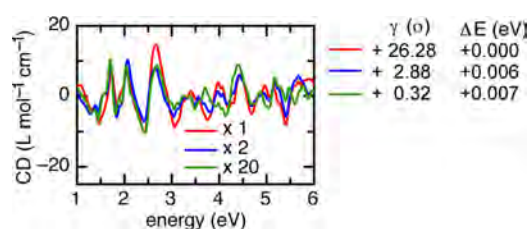


Figure 11. CD spectra of lower-energy bridge–face isomers described in Figure 10 and different  $\gamma$  values. Blue and green spectra have been rescaled by a factor of 2 and 20, respectively.

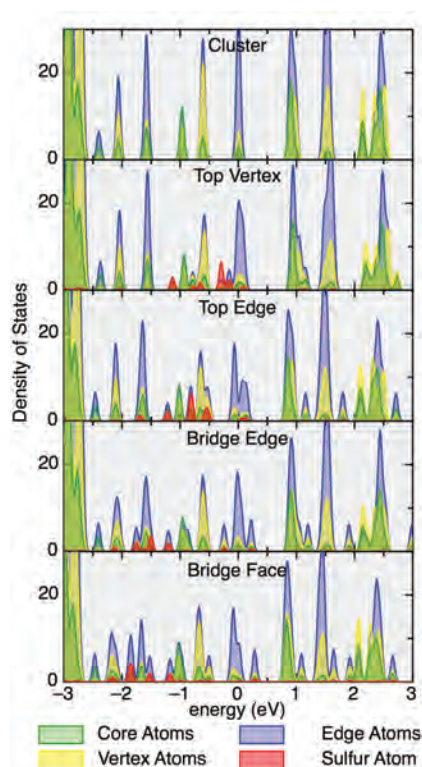


Figure 12. Contributions to the DOS from core atoms (excluding the central atom), outside edge atoms, outside vertex atoms, and the sulfur atom for bare and top and bridges low-energy isomers. The Fermi level is set at 0 eV.

among them is the value of  $\gamma$ , as shown in Table 2. We have found that the order of magnitude of the CD spectrum is directly related with the value of  $\gamma$ . Indeed, CD spectra of bridge face cases ii and iii have been rescaled by a factor of 2 and 20, respectively. It is noteworthy that all CD spectra have similar line-shapes, even the case for an almost null  $\gamma$ . This shows that CD line-shape is defined by the adsorption site, while the intensity is modulated with the asymmetry or  $\gamma$  value of a given configuration.

To understand the origin on the differences in CD line-shapes and intensities, we take a look at the electronic dependence by calculating the density of states (DOS) for each case discussed here. In Figure 12, we display DOS where the contribution from Ag atoms of different coordination number is shown separately.

Therefore, contributions from core Ag atoms with coordination number (12) are shown in green, while contributions from outside edge atoms are in blue and outside vertex atoms are in yellow, with coordination numbers (8) and (6), respectively. The contribution from the sulfur atom is also shown in red. As we mentioned above, large symmetry in bare clusters leads to highly degenerated molecular-like states. Although contributions from the three different Ag silver atoms are found in all peaks, it is observed that Ag core atoms contribute more at low energies (occupied electronics states), while outer shell edge atoms play an important role at large energies (empty electronic states). Despite that molecular adsorption occurs on one or two atoms only, the binding of the sulfur distorts the whole electronic density, even the contribution belonging to core atoms. As we can appreciate from Figure 12, the degeneration of occupied and empty states breaks down upon adsorption, where the states extend over energies not allowed before. Also, we observe that sulfur states have an important contribution to DOS. For instance, in both top cases sulfur states are just below the Fermi level but localized mainly in an energy range from  $-1.5$  to  $0$  eV, where the distortion of Ag states are more evident. Notice that these occupied states are involved in the appearance of CD in Figure 6, where peaks around 2 eV are more intense. Now, in both bridge cases sulfur states and the distorted Ag ones are now less localized, extending in a wider range of energies. This fact can explain in part that bridge CD spectra extend over the whole range of energies and show an almost constant intensity, as discussed in Figure 9. However, to get CD not only electric dipolar transitions are necessary, but also magnetic ones as shown in eq 3, where the intensity would be given based on how parallel these resulting dipoles are.

## CONCLUSIONS

The optical activity of a single  $\text{SCH}_3$  molecule adsorbed on  $\text{Ag}_{55}$  with icosahedral geometry is studied for different adsorption sites and molecule orientations. Although the NP and molecule are achiral, the lowest-energy configuration  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  is reached in such way that neither symmetry plane of  $\text{Ag}_{55}$  coincides with any symmetry plane of  $\text{SCH}_3$ , resulting chiral and thus optically active. We have discussed how chiral assemblies can emerge from achiral constituents, where the atomic coordination number plays an important role. Circular dichroism (CD) was found in the UV–visible region for chiral configurations. It is concluded that CD spectra strongly depends on the final morphology of the complex, where the adsorption site determines the line-shape and magnitude, while the molecule orientation tunes the maxima and minima intensity. For instance, CD maximum is found when for a given adsorption site, the molecule reaches the largest

asymmetric stable configuration. It is concluded that optical activity depends not only on the intrinsic chirality associated to the molecule or nanoparticle, but also on the symmetry breaking given by the adsorption site and

orientation of the molecule. Since geometry has a strong influence on optical activity on these compounds, it is expected to find a quite similar behavior for gold nanocluster to those of silver discussed here.

## METHODOLOGY AND COMPUTATIONAL DETAILS

**Molecular Dynamics Simulations.** Using density functional theory (DFT) within the general-gradient approximation (GGA) and Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation functional, scalar-relativistic norm-conserving pseudopotentials and a double- $\zeta$  polarized basis set of numerical atomic orbitals, we perform molecular dynamics simulations for the configurations described above, exploring many different molecule orientations. By considering unconstrained relaxations with atomic forces of 0.01 eV/Å or less, optimized lowest-energy configurations are obtained. DFT calculations were performed using the *siesta* code,<sup>46</sup> which has been successfully proved for silver NPs,<sup>47</sup> and ligand-protected gold nanoclusters.<sup>29</sup>

**Circular Dichroism (CD) Calculations.** Once the low-energy isomers are obtained for each configuration, CD spectra are calculated as follow. CD is an optical property that only chiral objects exhibit, and *ab initio* computations are necessary for its reliable interpretation. Here, we employ a time-perturbed first-principles method recently developed to study the natural optical activity of nanostructures, making large-scale calculations feasible.<sup>48</sup> This methodology provides theoretical support for the quantification, understanding, and prediction of chirality and its measurement in complex nanostructures composed with a large number of atoms.<sup>12,17</sup> Experimentally, CD can be measured as the difference between left and right molar extinctions,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$ . Theoretically, CD is given by a third order nonlocal electromagnetic term:<sup>11</sup>

$$\Delta\varepsilon(\omega) = \frac{0.1343 \times 10^{-5}}{3300} \beta(\omega) \tilde{\nu}^2 \quad (1)$$

where  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) is the wavenumber, and

$$\beta(\omega) = -\frac{1}{3\omega} \text{Tr}[\text{Re}(\tilde{G}_{\alpha\beta}(\omega))] \quad (2)$$

which has units of  $a_0^4$ , where  $a_0$  is the Bohr radius (in atomic units), Re means the real part, and Tr is the trace. The above expression was obtained from a time-dependent perturbation theory, where the Hamiltonian was expressed through an electromagnetic multipolar expansion of vector and scalar potentials. Therefore, CD spectrum is computed once the Rosenfeld equation of the rotational strength is calculated:<sup>11</sup>

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} \sim \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{\langle n | \mu_{\alpha} | j \rangle \langle j | m_{\beta} | n \rangle}{\omega_j - \omega} + \frac{\langle n | m_{\alpha} | j \rangle \langle j | \mu_{\beta} | n \rangle}{\omega_j + \omega} \right\} \quad (3)$$

where the matrix elements  $\langle n | \mu_{\alpha} | j \rangle$  and  $\langle j | m_{\beta} | n \rangle$  of the respective components,  $\alpha$  and  $\beta$ , of the electric ( $\mu$ ) and magnetic ( $m$ ) dipole moments, correspond to transitions from ground states  $|n\rangle$  with energy  $\varepsilon_n$ , to excited states  $|j\rangle$  with energy  $\varepsilon_j$ ; here,  $\omega$  is the frequency of the incident radiation field and  $\hbar\omega_{jn} = \varepsilon_j - \varepsilon_n$ . Although chirality may, in principle, be deduced from the CD spectrum, the task of computing the rotational strengths for various transitions is by no means easy. For more details see ref 48. This methodology has been proved for fullerenes,<sup>12</sup> carbon nanotubes,<sup>17</sup> and ligand-protected gold NPs,<sup>20,28,29,34</sup> showing excellent agreement with experiments and other time-dependent DFT calculations.

**Conflict of Interest:** The authors declare no competing financial interest.

**Acknowledgment.** This work has been supported by DGA-PA-UNAM PAPIIT IN104212 and CONACyT 179454 grants.

## REFERENCES AND NOTES

- Huang, X.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2115–2120.
- Zhang, J.; Noguez, C. Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. *Plasmonics* **2008**, *3*, 127–150.
- Haruta, M.; Daté, M. Advances in the Catalysis of Au Nanoparticles. *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 427–437.
- Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- Jain, P. K.; Lee, K. S.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7238–7248.
- Clarke, M. L.; Chou, S. G.; Hwang, J. Monitoring Photothermally Excited Nanoparticles via Multimodal Microscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1743–1748.
- Zhang, J. Z. Biomedical Applications of Shape-Controlled Plasmonic Nanostructures: A Case Study of Hollow Gold Nanospheres for Photothermal Ablation Therapy of Cancer. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 686–695.
- Zhang, J.; Albelda, M. T.; Liu, Y.; Canary, J. W. Chiral Nanotechnology. *Chirality* **2005**, *17*, 404–420.
- López-Lozano, X.; Pérez, L. A.; Garzón, I. L. Enantiospecific Adsorption of Chiral Molecules on Chiral Gold Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 233401.
- Modi, S.; Bhatia, D.; Simmel, F. C.; Krishnan, Y. Structural DNA Nanotechnology: From Bases to Bricks, From Structure to Function. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1994–2005.
- Barron, L. D. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004.
- Hidalgo, F.; Noguez, C. Optically Active Nanoparticles: Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Metal Nanoparticles. *Phys. Status Solidi B* **2010**, *247*, 1889–1897.
- Yao, H. Optically Active Gold Nanoclusters. *Curr. Nanosci.* **2008**, *4*, 92–97.
- Noguez, C.; Garzón, I. L. Optically Active Metal Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 757–771.
- Gautier, C.; Bürgi, T. Chiral Gold Nanoparticles. *Chem. Phys. Chem.* **2009**, *10*, 483–492.
- Sánchez-Castillo, A.; Román-Velázquez, C. E.; Noguez, C. Optical Circular Dichroism of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 045401.
- Sánchez-Castillo, A.; Noguez, C. Understanding Optical Activity in Single-Walled Carbon Nanotubes from First-Principles Studies. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9640–9644.
- Kumar, S.; Bolan, M. D.; Bigioni, T. P. Glutathione-Stabilized Magic-Number Silver Cluster Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13141–13143.
- Jin, R.; Qian, H.; Wu, Z.; Zhu, Y.; Zhu, M.; Mohanty, A.; Garg, N. Size Focusing: A Methodology for Synthesizing Atomically Precise Gold Nanoclusters. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2903–2910.
- Noguez, C.; Sánchez-Castillo, A.; Hidalgo, F. Role of Morphology in the Enhanced Optical Activity of Ligand-Protected Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1038–1044.
- Schaaff, T. G.; Whetten, R. L. Giant Gold Glutathione Cluster Compounds: Intense Optical Activity in Metal-Based Transitions. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2630–2641.

22. Andreiadis, E. S.; Vitale, M. R.; Mezaillies, N.; Le Goff, X.; Le Floch, P.; Toullec, P. Y.; Michelet, V. Chiral Undecagold Clusters: Synthesis, Characterization and Investigation in Catalysis. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10608–10616.
23. Molotsky, T.; Tamarin, T.; Ben Moshe, A.; Markovich, G.; Kotlyar, A. B. Synthesis of Chiral Silver Clusters on a DNA Template. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15951–15954.
24. Shukla, N.; Bartel, M. A.; Gellman, A. J. Enantioselective Separation on Chiral Au Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8575–8580.
25. Yao, H.; Nishida, N.; Kimura, K. Conformational Study of Chiral penicillamine Ligand on Optically Active Silver Nanoclusters with IR and VCD Spectroscopy. *Chem. Phys.* **2010**, *368*, 28–37.
26. Mori, K.; Kondo, Y.; Yamashita, H. Synthesis and Characterization of FePd Magnetic Nanoparticles Modified with Chiral BINAP Ligand as a Recoverable Catalyst Vehicle for the Asymmetric Coupling Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8949–8954.
27. Garzón, I. L.; Reyes-Nava, J. A.; Rodríguez-Hernández, J. I.; Sigal, I.; Beltrán, M. R.; Michaelian, K. Chirality in Bare and Passivated Gold Nanoclusters. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 073403.
28. Santizo, I. E.; Hidalgo, F.; Pérez, L. A.; Noguez, C.; Garzón, I. L. Intrinsic Chirality in Bare Gold Nanoclusters: The Au<sub>34</sub> Case. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17533–17539.
29. Hidalgo, F.; Sánchez-Castillo, A.; Garzón, I. L.; Noguez, C. First-Principles Calculations of Circular Dichroism of Ligand-Protected Gold Nanoparticles. *Eur. Phys. J. D* **2009**, *52*, 179–182.
30. Román-Velázquez, C. E.; Noguez, C.; Garzón, I. L. Circular Dichroism Simulated Spectra of Chiral Gold Nanoclusters: A Dipole Approximation. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12035–12038.
31. Heaven, M. W.; Dass, A.; White, P. S.; Holt, K. M.; Murray, R. W. Crystal Structure of the Gold Nanoparticle [N(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>][Au<sub>25</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>18</sub>]. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754–3755.
32. Zhu, M.; Aikens, C. M.; Hollander, F. J.; Schatz, G. C.; Jin, R. Correlating the Crystal Structure of a Thiol-Protected Au<sub>25</sub> Cluster and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883–5885.
33. Tsukuda, T.; Tsunoyama, H.; Negishi, Y.; In *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*; Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 373–382.
34. Sánchez-Castillo, A.; Noguez, C.; Garzón, I. L. On the Origin of the Optical Activity Displayed by Chiral-Ligand-Protected Metallic Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1504–1505.
35. Goldsmith, M.-R.; George, C. B.; Zuber, G.; Naaman, R.; Waldeck, D. H.; Wipf, P.; Beratan, D. N. The Chiroptical Signature of Achiral Metal Clusters Induced by Dissymmetric Adsorbates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 63–67.
36. Dolamic, I.; Knoppe, S.; Dass, A.; Bürgi, T. First Enantioselective Separation and Circular Dichroism Spectra of Au<sub>38</sub> Clusters Protected by Achiral Ligands. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 798.
37. Lopez-Acevedo, O.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; H., H.; Aikens, C. M. Chirality and Electronic Structure of the Thiolate-Protected Au<sub>38</sub> Nanocluster. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8210–8218 PMID: 20499877.
38. Govorov, A. O.; Fan, Z.; Hernandez, P.; Slocik, J. M.; Naik, R. R. Theory of Circular Dichroism of Nanomaterials Comprising Chiral Molecules and Nanocrystals: Plasmon Enhancement, Dipole Interactions, and Dielectric Effects. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1374–1382.
39. Li, T.; Park, H. G.; Lee, H.-S.; Choi, S.-H. Circular Dichroism Study of Chiral Biomolecules Conjugated with Silver Nanoparticles. *Nanotechnology* **2004**, *15*, S660.
40. Nan, J.; Yan, X.-P. A Circular Dichroism Probe for L-Cysteine Based on the Self-Assembly of Chiral Complex Nanoparticles. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 423–427.
41. Lieberman, I.; Shemer, G.; Fried, T.; Kosower, E.; Markovich, G. Plasmon-Resonance-Enhanced Absorption and Circular Dichroism. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4855–4857.
42. Zhao, L.; Jensen, L.; Schatz, G. C. Pyridine–Ag<sub>20</sub> Cluster: A Model System for Studying Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2911–2919.
43. Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed.; John Wiley and Sons: New York, 1990.
44. Harb, M.; Rabilloud, F.; Simon, D. Optical Response of Silver Nanoclusters Complexed with Aromatic Thiol Molecules: A Time-Dependent Density Functional Study. *J. Phys. B* **2011**, *44*, 035101.
45. The CD expression results from the inspection of the parity inversion of the extinction coefficient that contains all multipolar contributions from the time-perturbed Hamiltonian. This parity inversion operation results from considering electric fields circularly polarized to the right and then to the left. In this expansion, in decreasing order of magnitude, the first term is related to the optical absorption and scattering given by the square magnitude of the electric-dipole, the second term is related with the Faraday rotation given by the product of the electric-dipole and electric-quadrupole. The third term is related to optical activity and is given by the product of the electric-dipole and magnetic-dipole named rotational strength; and so on. In the absence of magnetic fields, the first two terms are symmetric under parity inversion, such that they do not contribute to CD, which is defined as the differences in extinction between left and right circularly polarized light. On the other hand, the third term being 2 orders of magnitude smaller than absorption is practically undetectable by measuring extinction. This is the main reason that is not possible to distinguish from different molecule orientations by just looking at optical absorption even when CD is not null. For a complete explanation please refer to ref 11.
46. Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. The SIESTA Method for *ab Initio* Order-N Materials Simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745.
47. Angulo, A. M.; Noguez, C. Atomic Structure of Small and Intermediate-Size Silver Nanoclusters. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5834–5838.
48. Hidalgo, F.; Sánchez-Castillo, A.; Noguez, C. Efficient First-Principles Method for Calculating the Circular Dichroism of Nanostructures. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 075438.





## Capítulo 8

# Contribución de la especie metálica a la respuesta quiróptica del complejo. Comparación entre $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$ y $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$ .

Como fue discutido en el capítulo 2, los principales estudios de propiedades ópticas de nanopartículas están centrados en los metales nobles, como plata y oro [62, 74, 75]. De hecho, se ha alcanzado un amplio estudio en las técnicas síntesis, caracterización, control del tamaño y forma en nanopartículas de oro [25, 44]. Muchos de estos estudios han servido para sintetizar nanopartículas de plata; sin embargo, se sabe que muchas de estas técnicas que funcionan adecuadamente en síntesis de nanopartículas de oro, no funcionan o no son óptimas para plata [34, 76, 77].

Más allá de las diferencias en síntesis y control de nanopartículas de oro y plata, igualmente se conoce que existen diferencias estructurales, catalíticas y ópticas entre ellas. Respecto a la actividad óptica, que es la principal propiedad óptica a estudiar en este trabajo, se ha observado que nanopartículas pequeñas de oro formadas por algunas decenas de átomos, exhiben una intensa actividad óptica al ser pasivadas con ligandos orgánicos tanto aquirales como quirales [11, 18, 19, 31, 66]. Por ello, es necesario en nuestro estudio explorar la respuesta quiróptica de estos complejos, y encontrar diferencias importantes asociadas con la propia especie metálica de la que están formadas. Esto ayudará a una mejor comprensión del origen de actividad óptica en estos complejos, así como en un futuro distinguir las posibles aplicaciones potenciales.

Procederemos de la siguiente manera. Con los complejos quirales  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  obtenidos en el capítulo anterior (los casos top y bridge), construiremos los arreglos equivalentes del complejo  $\text{Au}_{55}-\text{SCH}_3$  de manera idéntica a la descrita en la sección 6.4, excepto porque ahora se trata del nanocúmulo de oro  $\text{Au}_{55}$ , sometiénolos al mismo proceso de dinámica molecular para alcanzar sus configuraciones de menor energía (ver sección 6.5). Con las configuraciones de mínima energía obtenidas para cada caso del complejo  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$ , discutimos las diferencias estructurales, así como comparamos los respectivos espectros de absorción óptica y de CD, al igual que las densidades de estados. Como es nuestro objetivo en este capítulo tratar de distinguir las contribuciones del nanocúmulo metálico a la actividad óptica del complejo al cambiar su especie metálica, es necesario comparar configuraciones equivalentes de  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  y  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$  que exhiban una quiralidad similar. Para ello, empleamos una medida del grado de quiralidad de estos sistemas, basada estrictamente en variables geométricas, observando que los arreglos equivalentes, en verdad lo sean. Con toda esta información, distinguimos las notables diferencias en el origen de la actividad óptica de nanocúmulos de oro y plata pasivados con ligandos. Estos resultados ya han sido publicados [78]; por ello, muchas de las figuras se han extraído del mismo artículo. Al final del capítulo se anexa éste como tal.

## 8.1. Configuración de mínima energía y descripción estructural de los complejos

Dado que queremos comparar las características estructurales y electrónicas de los complejos de oro y plata con sus respectivos espectros de CD, es necesario señalar lo siguiente:

1. A partir de los resultados observados en los complejos  $\text{Ag}_{55}-\text{SCH}_3$ , en los cuales las configuraciones hollow de más baja energía se transformaban en configuraciones bridge, no hemos estudiado este tipo de arreglos para los complejos equivalentes de oro, sino únicamente los casos top y bridge.
2. Para los complejos de plata  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  discutidos en el capítulo anterior, realizamos una amplia exploración de diferentes isómeros cambiando la orientación del metil alrededor del eje de adsorción. A través de este estudio, concluimos que para el caso top-vertex las configuraciones de más baja energía dependen en menor manera de esta orientación, mientras que para los casos top-edge y bridge la dependencia es relevante. Además, tal orientación es fundamental para definir si el complejo será ópticamente activo o no.

Estas conclusiones fueron adoptadas como igualmente válidas para los complejos de oro. Por ello, no se realizó una exploración de las diferentes orientaciones para cada configuración tan exhaustiva como se hizo para el caso de plata. Sin embargo, como discutiremos a lo largo de este capítulo, tales comportamientos fueron comprobados a pesar de emplear un menor número de orientaciones para cada caso.

En ausencia de la molécula, ambos nanocúmulos  $\text{Ag}_{55}$  y  $\text{Au}_{55}$  son altamente simétricos. Esto se observa en la tabla 8.1, donde son reportadas las distancias promedio  $\bar{R}$  respecto al centro de masa del nanocúmulo a los átomos core, arista y vértice, así como sus correspondientes desviaciones standard,  $\sigma$ . Observamos que los valores de  $\sigma$  son cercanos a cero, lo cual indica que ambos nanocúmulos exhiben una alta simetría. También se observa que los valores de  $\bar{R}$  para  $\text{Ag}_{55}$  y  $\text{Au}_{55}$  son iguales, dentro de una diferencia menor al 1%, donde las principales variaciones se encuentran para los átomos arista y vértice que se localizan en la superficie. De hecho, la  $\bar{R}$  correspondiente a los átomos arista para el  $\text{Au}_{55}$  son 0.92% mayores que las exhibidas en  $\text{Ag}_{55}$ . A pesar de que los átomos de oro son más pesados que los de plata, las longitudes de enlace en el nanocúmulo  $\text{Au}_{55}$  son muy similares a aquellas en el  $\text{Ag}_{55}$ . Este hecho se ha atribuido a los fuertes efectos relativistas presentes en los átomos de oro [68, 79].

En este trabajo estudiamos las respuesta quiróptica de las configuraciones de más baja energía para los sitios de adsorción top y bridge, después de considerar diferentes orientaciones de la molécula. Para los casos en que la adsorción de la molécula conduce a una configuración quiral del complejo  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$  o  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  hemos examinado ambos enantiómeros, observando que presentan valores de  $\bar{R}$  y  $\sigma$ , así como de energía muy cercanos entre sí, como es de esperarse. Sin embargo, en este trabajo sólo reportamos los resultados para un enantiómero. En la tabla 8.1, son también reportados los valores de  $\bar{R}$  y  $\sigma$  para las configuraciones top-vertex, top-edge, bridge-edge y bridge-face de los complejos  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$  y  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$ . Comparando  $\bar{R}$  y  $\sigma$  para cada configuración del complejo  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$  respecto al nanocúmulo  $\text{Au}_{55}$ , se observan distorsiones importantes en el nanocúmulo. Por ejemplo, para los tres tipos de átomos de oro, los valores  $\bar{R}$  y  $\sigma$  son más grandes que aquellos observados en el nanocúmulo  $\text{Au}_{55}$  antes de la adsorción del ligando, evidenciando cambios en la distribución de distancias atómicas, así como cierto rompimiento de la simetría del nanocúmulo. Adicionalmente, los valores de  $\sigma$  para los átomos de oro son mayores que los de plata, mostrando que las interacciones Au-S son más fuertes que las correspondientes Ag-S, lo que conduce a distorsiones más fuertes y notorias que en los nanocúmulos de plata.



Tabla 8.1: Distribución de distancias  $\bar{R}$  y su desviación estándar  $\sigma$  para los casos bare, top y bridge de los complejos de oro y plata.  $\bar{R}$  y  $\sigma$  están expresados en Å.

Caso	Plata			Oro		
	Core $\bar{R}$ ( $\sigma$ )	Arista $\bar{R}$ ( $\sigma$ )	Vértice $\bar{R}$ ( $\sigma$ )	Core $\bar{R}$ ( $\sigma$ )	Arista $\bar{R}$ ( $\sigma$ )	Vértice $\bar{R}$ ( $\sigma$ )
Bare	2.79(0.01)	4.82(0.01)	5.52(0.01)	2.78(0.00)	4.87(0.00)	5.52(0.00)
top-vertex	2.79(0.02)	4.82(0.02)	5.53(0.04)	2.79(0.03)	4.87(0.03)	5.53(0.04)
top-edge	2.79(0.01)	4.82(0.02)	5.53(0.01)	2.79(0.01)	4.89(0.03)	5.52(0.02)
bridge-edge	2.79(0.01)	4.82(0.02)	5.53(0.02)	2.79(0.02)	4.89(0.05)	5.52(0.03)
bridge-face	2.79(0.01)	4.82(0.02)	5.53(0.01)	2.79(0.03)	4.90(0.05)	5.53(0.04)

Este hecho se confirma comparando la energía de adsorción<sup>1</sup> entre las configuraciones de oro y plata reportadas en la tabla 8.2, en donde se observa que se favorece la adsorción en oro más que en plata, siendo la energía de adsorción mayor entre un 15 % y 30 %, este último valor observado en la configuración bridge-face. Tal resultado está en buena concordancia con la alta afinidad electrónica en metales, en particular para oro [68]. Observando los resultados para los casos top y bridge en oro y plata, encontramos tendencias similares en la energía de adsorción y en sus propiedades estructurales a las obtenidas previamente para el caso de plata [73]. Por ejemplo, los casos de menor energía para el caso top-vertex son independientes de la orientación del SCH<sub>3</sub>, mientras que los casos top-edge y los dos bridge exhiben una importante dependencia con la orientación del ligando. Igualmente, el arreglo de menor energía entre todos los estudiados lo exhibe la configuración bridge-face.

Es necesario señalar que la distancia promedio  $\bar{R}$  y su desviación estándar  $\sigma$  son propiedades promediadas, por lo que la desviación de algunos átomos es difícil de observar a través de estas magnitudes. Por ello, para estudiar en detalle el desplazamiento de los átomos de oro y plata debido a la adsorción de la molécula en el nanocúmulo, es preferible mostrar esquemáticamente la distancia de cada átomo respecto al átomo central, que coincide con el centro del nanocúmulo. En particular, en la figura 8.1 se muestran los casos bridge-face de oro (arriba) y plata (abajo). Aquí, cada distancia promedio del nanocúmulo metálico antes de la adsorción se muestra en las líneas punteadas, lo cual resulta útil para estudiar la desviación

<sup>1</sup>La energía de adsorción se calcula como la diferencia de energía entre el complejo formado y las entidades individuales; esto es:

$$E_{ads} = E_{NP-SCH_3} - [E_{NP} + (E_{SCH_4} - 1/2E_{H_2})];$$

donde  $1/2E_{H_2}$  es la energía del hidrógeno liberado de la molécula SCH<sub>4</sub> debido a la adsorción.

Tabla 8.2: Energía de adsorción  $E_{ads}$  de los complejos  $Au_{55}-SCH_3$  y  $Ag_{55}-SCH_3$ . Los valores se expresan en  $kcal\ mol^{-1}$ .

Caso	Oro $E_{ads}$	Plata $E_{ads}$
top-vertex	9.33	7.11
top-edge	18.60	13.17
bridge-edge	30.89	26.36
bridge-face	37.07	29.44

Tabla 8.3: Descripción estructural de los complejos  $Au_{55}-SCH_3$  y  $Ag_{55}-SCH_3$ . Los casos bridge presentan dos longitudes de enlace y dos ángulos entre el átomo metálico de enlace y el enlace S-C.

Caso	Au-S (Å)	Au-S-C (deg)	Ag-S (Å)	Ag-S-C (deg)
top-vertex	2.36	103.9	2.38	103.0
top-edge	2.35	102.6	2.39	105.3
bridge-edge	2.47/2.43	106.5/103.7	2.50/2.50	107.1/100.7
bridge-face	2.45/2.47	104.7/108.2	2.50/2.52	106.7/112.4

de las posiciones atómicas una vez que la adsorción ocurre. En los nanocúmulos de plata, encontramos que los átomos core permanecen muy cercanos a sus posiciones originales, al igual que los átomos vértices, mientras que los átomos arista están ligeramente desviados. Por otro lado, los átomos de oro muestran importantes variaciones respecto a sus posiciones originales, siendo más notables aquellas en los átomos arista. Estas observaciones están en concordancia con los valores de  $\sigma$  reportados en la tabla 8.1. En conclusión, es evidente que los nanocúmulos de oro sufren distorsiones atómicas mayores que los de plata después de la adsorción del ligando.

En todos los casos top y bridge, se obtuvieron configuraciones quirales. En la tabla 8.3 también se reportan algunos parámetros estructurales relacionados a la adsorción de la molécula, tales como las longitudes de enlace Au-S y Ag-S para los casos top y bridge, que involucran uno y dos átomos metálicos respectivamente. En general, las longitudes de enlace Ag-S son ligeramente mayores que Au-S en 1 % aproximadamente. Además, los casos top

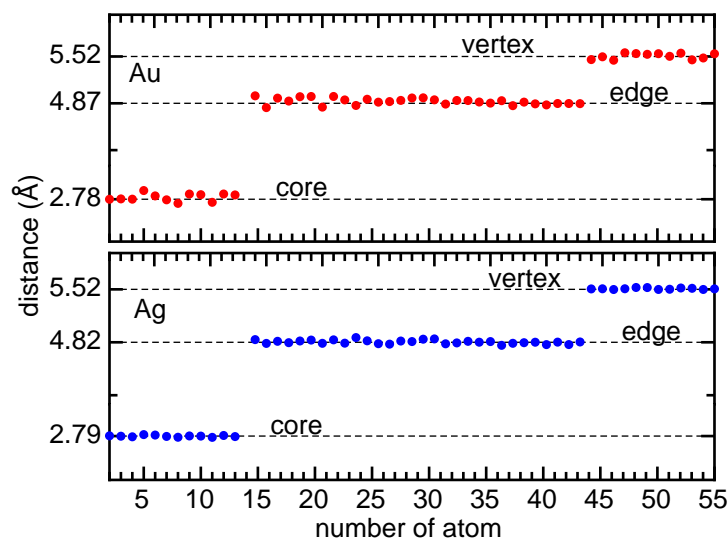


Figura 8.1: Distribución de distancias de los átomos metálicos respecto al átomo central para la configuración bridge–face para oro (rojo) y plata (azul). La línea punteada muestra la distancia promedio  $\bar{R}$  de átomos core, arista o vértice antes de la adsorción del  $\text{SCH}_3$ . Extraído de [78].

muestran longitudes de enlace más cortas que los casos bridge. El ángulo formado entre el átomo metálico y C–S son muy similares para oro y plata, y en general muestran la misma tendencia. A pesar de tales similitudes estructurales, debemos remarcar que la distorsiones observadas en el nanocúmulo de oro ocurren por el proceso de adsorción de un sólo ligando  $\text{SCH}_3$ . Esta distorsión podría estar relacionada con la ganancia en la energía del grupo tiol en oro. De hecho, se ha observado que al pasivar nanocúmulos de oro con múltiples ligandos, la fuerte interacción Au–S es capaz de distorsionar la alta simetría del nanocúmulo para crear nuevos arreglos estructurales [69, 80], tales como los llamados *staple motifs*<sup>2</sup>.

Es necesario ahora mostrar que los complejos de plata y oro, con misma configuración top o bridge, exhiben una quiralidad similar. En el capítulo anterior definimos el ángulo  $\gamma$  como aquel más pequeño formado entre un plano de simetría del nanocúmulo y un plano de simetría del metiltiol. Para el caso de plata, era suficiente esta medida de la quiralidad debido a que las distorsiones del nanocúmulo eran mínimas por lo que sus planos de simetría, propios de la simetría icosaedra, se conservaban. Sin embargo, para el caso de oro esto no ocurre. Debido a las distorsiones estructurales ya discutidas, no es conveniente emplear tal

<sup>2</sup>El sitio de adsorción *staple motif* resulta de una fuerte distorsión de la nanopartícula de oro. Un átomo de oro de la superficie es prácticamente extraído de la superficie y forma un vínculo entre dos grupos tioles cercanos, ligándolos entre ellos y a la nanopartícula de oro [71].

Tabla 8.4: Valores de la medida de quiralidad de Hausdorff.  $\overline{H}_{comp}$  denota el valor para los complejos  $\text{Au}_{55}\text{-SCH}_3$  y  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  y  $\overline{H}_{nc}$  el asociado a sus nanocúmulos respectivos.

Caso	$\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$		$\text{Au}_{55}\text{-SCH}_3$	
	$\overline{H}_{comp}$	$\overline{H}_{nc}$	$\overline{H}_{comp}$	$\overline{H}_{nc}$
top-vertex	0.046	0.002	0.046	0.008
top-edge	0.064	0.002	0.076	0.005
bridge-edge	0.083	0.008	0.093	0.028
bridge-face	0.051	0.006	0.065	0.017

ángulo  $\gamma$  para verificar la quiralidad de los complejos. Por ello, para cuantificar la distorsión de los arreglos quirales, empleamos la medida de Hausdorff [81],  $\overline{H}$ , para cada caso  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$  y  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$ , que etiquetamos como  $\overline{H}_{comp}$  en la tabla 8.4. La metodología empleada es la desarrollada por Garzón y colaboradores [22], por lo que agradecemos el habernos facilitado el código para el presente cálculo. En el apéndice C se da una breve revisión de la idea de ésta medida.  $\overline{H}$  toma valores entre 0 y 1, tal que  $\overline{H} = 0$  significa que el sistema es aquiral mientras que conforme  $\overline{H}$  aumenta el sistema se está separando de su imagen espejo, volviéndose más quiral. Para los casos estudiados, encontramos que los nanocúmulos  $\text{Ag}_{55}$  y  $\text{Au}_{55}$ , antes de la adsorción del ligando, tienen un  $\overline{H} = 0.000$ , en concordancia con el hecho de que ambos son sistemas aquirales. Se observa que los valores de  $\overline{H}_{comp}$  para los casos equivalentes entre oro y plata son ligeramente diferentes, siendo mayores para  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$ . Sin embargo, para investigar la distorsión en el arreglo atómico de los nanocúmulos metálicos, calculamos también la medida de Hausdorff para la parte metálica únicamente, esto es, para el nanocúmulo individual de los diferentes complejos, denotado como  $\overline{H}_{nc}$  y reportado en la tabla 8.4. Tales valores están en concordancia con las diferencias en la desviación estandar,  $\sigma$ , de las posiciones atómicas de los nanocúmulos metálicos reportados en la tabla 8.1. Por ejemplo, el valor no nulo de  $\overline{H}_{nc}$  para oro y plata significa que, debido al proceso de adsorción del ligando, cierta quiralidad es inducida en el nanocúmulo, el cual era inicialmente simétrico. Además, esta quiralidad inducida es mayor en oro que en plata. De hecho, los nanocúmulos de plata permanecen prácticamente simétricos después de la adsorción del  $\text{SCH}_3$ , exhibiendo un  $\overline{H}_{nc} \leq 0.008$ . Esta quiralidad inducida por el proceso de pasivación en nanocúmulos de oro fue reportada y discutida por Garzón y colaboradores [21, 22]. Ellos encontraron que cuando el nanocúmulo altamente simétrico  $\text{Au}_{38}$ , con  $\overline{H}_{nc} = 0.000$ , se pasiva con 24  $\text{SCH}_3$  ligandos, el sistema final exhibe un  $\overline{H}_{comp} = 0.121$ , el cual es mayor en comparación con los valores obtenidos en este trabajo, debido probablemente a la diferencia en el número de ligandos

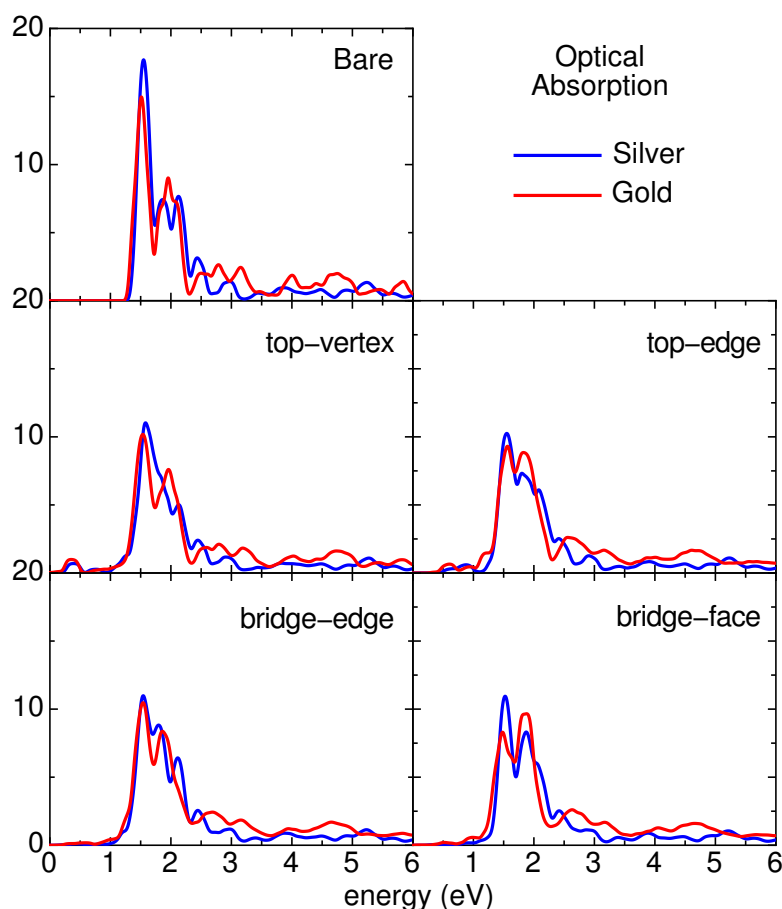


Figura 8.2: Espectros de absorción óptica de  $\text{Ag}_{55}\text{Bare}$  y  $\text{Au}_{55}\text{Bare}$ , así como de los complejos  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$  y  $\text{Au}_{55}\text{-SCH}_3$  para los casos top y bridge. Los espectros de plata se muestran en azul mientras que los de oro en rojo. Extraído de [78].

adsorbidos. Sin embargo, como discutiremos más adelante, incluso los nanocúmulos con una única molécula adsorbida muestran propiedades quirópticas muy relevantes.

## 8.2. Espectros de absorción óptica y densidades de estados electrónicos

Dentro del esquema de DFT, calculamos los espectros de absorción óptica para  $\text{Au}_{55}$ , y los casos top y bridge  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$ , los cuales son comparados con sus arreglos equivalentes para plata, los cuales fueron discutidos en el capítulo anterior [73]. Una descripción más adecuada de los espectros de absorción óptica debería incluir efectos de muchos cuerpos (*many-body*

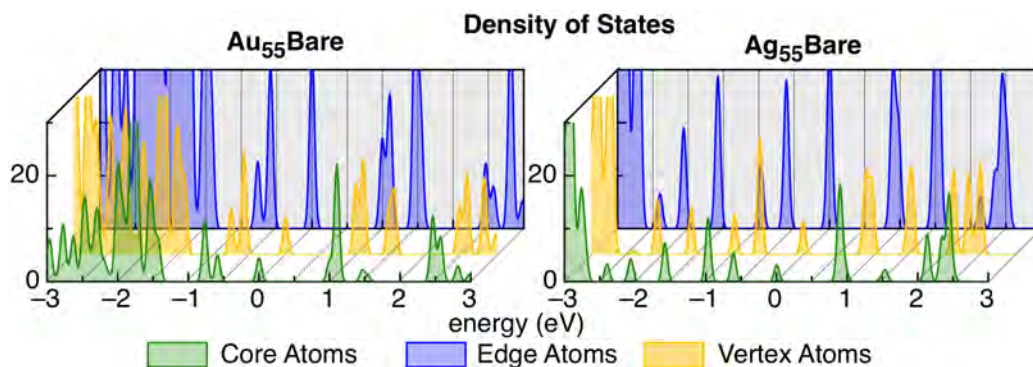


Figura 8.3: Diferentes contribuciones a la densidad de estados electrónicos de los átomos núcleo, arista y vértice para los nanocúmulos  $\text{Au}_{55}$  (izquierda) y  $\text{Ag}_{55}$  (derecha). El nivel de Fermi se sitúa a 0.0 eV. Extraído de [78].

*effects*) [82]. Sin embargo, nuestros resultados están en buena concordancia con tendencias encontradas a través de la metodología de TDDFT realizadas para nanocúmulos de oro y plata [62], de tal manera que podemos alcanzar tendencias generales para esta propiedad óptica, como discutiremos a continuación. El panel superior de la figura 8.2 muestra los espectros de absorción para los nanocúmulos  $\text{Au}_{55}$  y  $\text{Ag}_{55}$  antes de la adsorción del ligando, los cuales muestran un comportamiento muy parecido. La estructura de picos bien definida de los espectros está asociada a transiciones entre estados electrónicos de tipo molecular, los cuales son altamente degenerados debido a la alta simetría icosaedral de los nanocúmulos. Aquí, la absorción óptica inicia alrededor de 1.5 eV, donde se observa un pico intenso, siendo mayor para  $\text{Ag}_{55}$  que  $\text{Au}_{55}$ . Centrada alrededor de 2.0 eV se encuentra otra estructura bien definida, las cuales observan una intensidad de la mitad de aquella exhibida por el pico a menor energía, y la forma de su espectro muestra pequeñas diferencias asociadas a la diferencia en las densidades de estados electrónicos, como será discutido más abajo. Arriba de 2.5 eV, se observa una estructura extendida en los espectros, que aunque exhiben picos bien definidos, son de menor intensidad. Sin embargo, en este rango de energías los espectros de absorción son ligeramente más intensos para  $\text{Au}_{55}$  que para  $\text{Ag}_{55}$ .

La respuesta óptica es dictada por la densidad de estados electrónicos de cada sistema. La figura 8.3 muestra las diferentes contribuciones de los átomos core (verde), arista (azul) y vértice (amarillo) a la densidad de estados de los nanocúmulos  $\text{Au}_{55}$  y  $\text{Ag}_{55}$ . El nivel de Fermi ha sido colocado en 0.0 eV. Como ya fue discutido previamente, el tamaño tan pequeño de los nanocúmulos y la simetría icosaedral genera que los estados electrónicos estén altamente degenerados, exhibiendo una densidad de estados tipo molecular. Esto es más evidente para

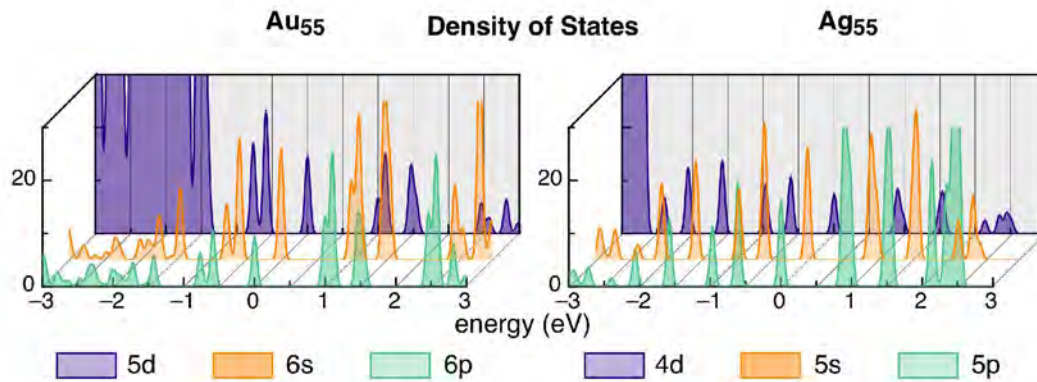


Figura 8.4: Diferentes contribuciones a la densidad de estados electrónicos de orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  para los nanocúmulos  $\text{Au}_{55}$  (izquierda) y  $\text{Ag}_{55}$  (derecha). El nivel de Fermi se sitúa a 0.0 eV.

el caso del nanocúmulo de plata, donde la estructura de picos bien definidos (y angostos) se observa en el intervalo de  $-2.5$  a  $2.5$  eV. Esto da lugar a la estructura de picos observada en el espectro de absorción del nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ . En la figura 8.4 se muestran las contribuciones a la densidad de estados electrónicos de los respectivos orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  para los nanocúmulos  $\text{Au}_{55}$  y  $\text{Ag}_{55}$ . De esta densidad de estados, y comparando con el espectro de absorción para el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ , observamos que las transiciones electrónicas desde estados ocupados  $5s$  localizados alrededor de  $-0.6$  eV a estados vacíos  $5p$  y  $5s$  alrededor de  $+0.9$  eV son responsables del pico de absorción localizado a  $1.5$  eV. La estructura de doble pico centrada en  $2.0$  eV surge a partir de transiciones entre estados ocupados  $5s$ , a  $-0.9$  eV, y estados vacíos en  $+0.9$  eV; así como transiciones entre  $-0.6$  y  $+1.6$  eV para estados ocupados y vacíos  $5s$ , que contribuyen al pico centrado en el espectro de absorción óptica localizado a  $1.8$  eV y  $2.2$  eV. Por debajo de  $-2.5$  eV, la densidad de estados se incrementa, observando un continuo debido a la presencia dominante de los orbitales ocupados  $4d$  a tales energías.

El caso del nanocúmulo de oro es un poco diferente debido principalmente a los efectos relativistas, por lo que ahora la estructura de picos de la densidad de estados se pierde parcialmente. Comparando con el caso  $\text{Ag}_{55}$ , los correspondientes estados ocupados  $6s$  del  $\text{Au}_{55}$  a  $-0.9$  eV están ahora ligeramente desplazados a  $-0.75$  eV y mezclados con los orbitales  $5d$ , de tal modo que están muy cercanos a aquellos ocupados a  $-0.6$  eV. Una diferencia importante es que ambos estados ocupados en oro son ahora una mezcla de orbitales  $5d$  y  $6s$ , exhibiendo un comportamiento diferentes respecto a los observados en plata. Los estados vacíos a  $+0.9$  eV en plata están ligeramente desplazados en oro a alrededor de  $+1.1$  eV, pero el carácter orbital es aún el mismo, esto es, son principalmente orbitales  $6p$  y  $6s$ . Finalmente,

los estados ocupados a energías por debajo de  $-1.5$  eV muestran una mayor contribución en oro que en plata, debido a la presencia dominante de los estados ocupados  $5d$  a tales energías, mientras que en plata los estados  $4d$  dominan principalmente por debajo de  $-2.5$  eV. Estas diferencias entre oro y plata surgen de los efectos relativistas muy importantes en oro, los cuales elevan los orbitales  $5d$  y descenden los orbitales  $6s$  [79]. Las densidades de estados descritas producen ciertas diferencias cuando se comparan los espectros de absorción óptica de ambos nanocúmulos. Por ejemplo, encontramos que por debajo de  $2.5$  eV el espectro de oro es menos intenso que el de plata, debido a la pérdida de la estructura de picos estrechos. Además, la estructura de doble pico centrada en  $2$  eV para plata se pierde en oro, debido al desplazamiento en energía de los estados ocupados y vacíos involucrados, generando una estructura similar pero con ligeras diferencias en su forma. Finalmente, para energías mayores a  $2.5$  eV la absorción óptica es más intensa en oro que en plata.

Los paneles central e inferior de la figura 8.2 muestran los espectros de absorción óptica de los complejos top y bridge de menor energía una vez que la adsorción ha ocurrido. A pesar de las distorsiones inducidas por el proceso de adsorción en el nanocúmulo de oro pero no en plata, nuevamente los espectros muestran un comportamiento muy similar entre sí, de tal manera que la diferencia en especie metálica de los nanocúmulos no puede distinguirse fácilmente a partir de esta propiedad óptica. Debido a la presencia de la molécula y su enlace en la superficie del nanocúmulo a través del átomo de azufre, las degeneraciones discutidas anteriormente en los estados electrónicos se rompen, esparciendo los estados ocupados y desocupados a energías bajas y altas. En particular, los espectros de absorción óptica muestran algunos picos por debajo de  $1.5$  eV de baja intensidad. Debido a que el número total de estados electrónicos se conserva, la intensidad del pico a  $1.5$  eV disminuye alrededor del  $40\%$ , pero aún es ligeramente mayor en plata que en oro. Esta semejanza en la respuesta de absorción óptica ya ha sido discutida por Aikens [62] en nanocúmulos pequeños de oro y plata protegidos con ligandos, así como configuraciones de especie metálica mixta para el nanocúmulo, a través de la metodología de TDDFT. Los picos principales de los espectros de absorción óptica pueden ser explicados comparando la correspondiente densidad de estados mostrada en la figura 8.5. Ahí, además de las diferentes contribuciones de los átomos core, arista y vértice del nanocúmulo, se muestra la contribución del átomo de azufre. Así, para ambos casos top encontramos que los espectros cambian principalmente a bajas energías y en los picos alrededor de  $1.5$  y  $2.5$  eV, donde las contribuciones del azufre son más importantes. Por otro lado, para ambos casos bridge los cambios se encuentran a energías mayores a  $2$  eV, donde la presencia de los estados electrónicos del átomo de azufre es más importante. Es necesario señalar que se observa una independencia en la densidad de estados, y por



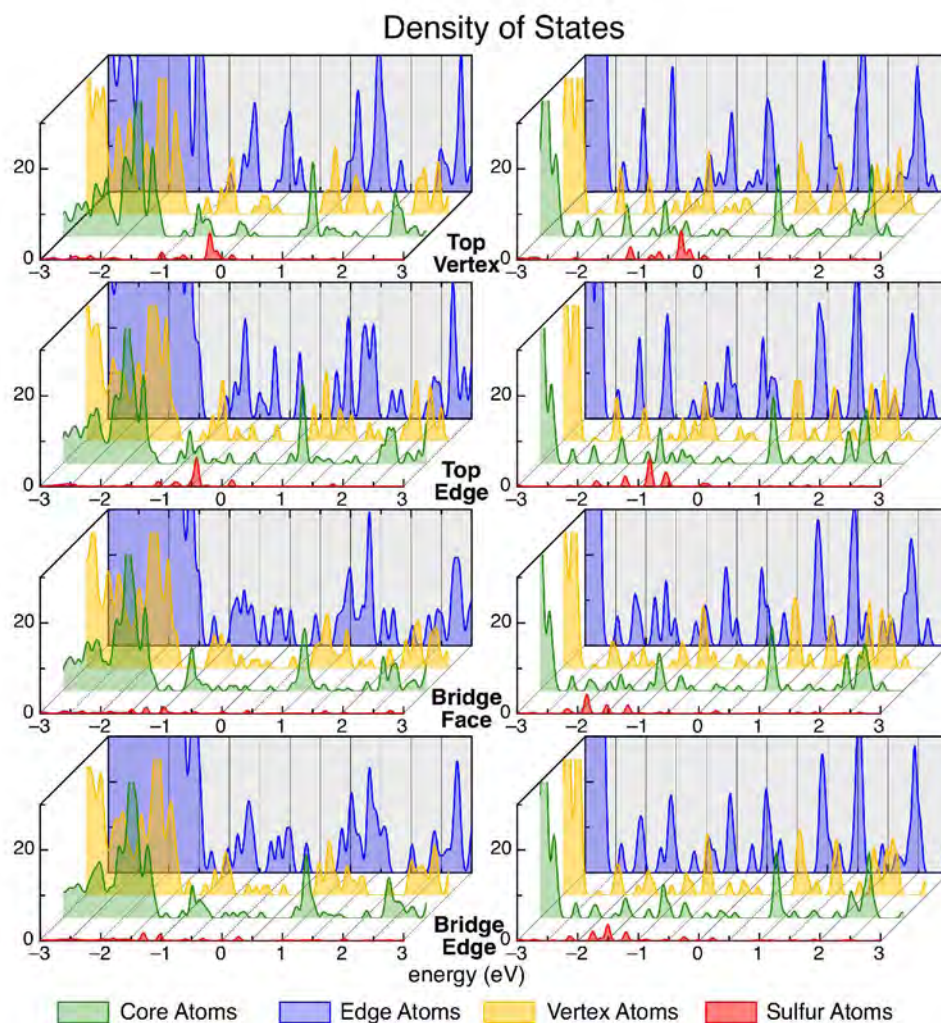


Figura 8.5: A la izquierda (derecha) se muestran las contribuciones a la densidad de estados electrónicos de los átomos núcleo, arista y vértice para los complejos top y bridge de oro (plata). El nivel de Fermi se sitúa a 0.0 eV. Extraído de [78].

ello en la absorción óptica, respecto a la orientación de la molécula. Como consecuencia, las configuraciones aquirales y quirales exhiben el mismo espectro de absorción óptica, siendo imposible distinguirlos. A pesar de ello, la respuesta quiróptica de los sistemas sí es capaz de distinguir estas diferencias estructurales, como será discutido a continuación.

### 8.3. Espectros de CD

Comencemos la discusión respecto a la influencia de las propiedades estructurales de los complejos  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$  y  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  en su actividad óptica. Individualmente, los nanocúmulos

$\text{Au}_{55}$  y  $\text{Ag}_{55}$ , así como la molécula  $\text{SHCH}_3$  exhiben un espectro de CD nulo debido a su alta simetría, como es de esperarse. Además, observamos que para los complejos  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$  quirales, sus respectivos enantiómeros exhiben el mismo espectro de CD excepto por un signo, como debe ocurrir, mientras que sus espectros de absorción óptica son prácticamente indistinguibles. El mismo comportamiento se observa en los complejos de plata, como fue discutido en el capítulo anterior. En la figura 8.6 se muestran mediante la línea continua roja los espectros de CD de las configuraciones top y bridge de menor energía de oro, mientras que los equivalentes de plata se muestran con la línea continua azul. Igualmente, los correspondientes valores de  $\overline{H}_{comp}$  se muestran. Como fue discutido anteriormente, es posible comparar los espectros de CD de los complejos equivalentes  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$  y  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  porque exhiben valores de  $\overline{H}_{comp}$  similares. En general, de la figura 8.6 se observa que los complejos de oro muestran intensidades mayores que en plata, excepto para el caso top-edge donde son muy similares. Esta diferencia en intensidad es acorde al hecho de que los valores de  $\overline{H}_{comp}$  de oro son ligeramente mayores que los de plata. De hecho, para los complejos de oro, conforme los valores de  $\overline{H}_{comp}$  aumentan, los espectros de CD llegan a ser más intensos. Sin embargo, esta tendencia no se encuentra para los complejos de plata debido a que el origen de su actividad óptica es muy diferente entre ambos complejos, como discutiremos más adelante. Al comparar los espectros de CD de configuraciones equivalentes, observamos que éstos no son similares entre sí, a pesar de que sus propiedades geométricas y su absorción óptica sí lo son. Además, encontramos que pequeñas diferencias en los valores de  $\overline{H}_{comp}$  para los complejos de oro y plata, se traducen en diferencias importantes en la intensidad de los espectros de CD. Incluso, ambos casos top-vertex muestran el mismo valor de  $\overline{H}_{comp}$ , pero el espectro de CD del complejo de oro es 5 veces más intenso que el de su equivalente en plata.

Tales variaciones en la forma e intensidad del espectro del CD y de los valores de  $\overline{H}_{comp}$  entre configuraciones similares de oro y plata, nos brindan algunas ideas del origen de la actividad óptica en función de la componente metálica del nanocúmulo y su relación con las propiedades estructurales. En el capítulo anterior, concluimos que para el complejo  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$ , los espectros de CD dependen fuertemente de su morfología final, de tal manera que el sitio de adsorción determina la forma y magnitud del espectro, mientras que la orientación de la molécula modula su intensidad entre los valores máximos y mínimos. En los complejos de plata, los nanocúmulos permanecen muy simétricos, de tal manera que la actividad óptica depende del rompimiento de simetría asociado al sitio de adsorción y a la orientación de la molécula [73]. Sin embargo, el mecanismo para los complejos de oro resulta ser totalmente diferente. Para distinguir tal mecanismo, calculamos los espectros de CD y la medida de quiralidad de Hausdorff únicamente para la parte metálica de los complejos, esto es, del

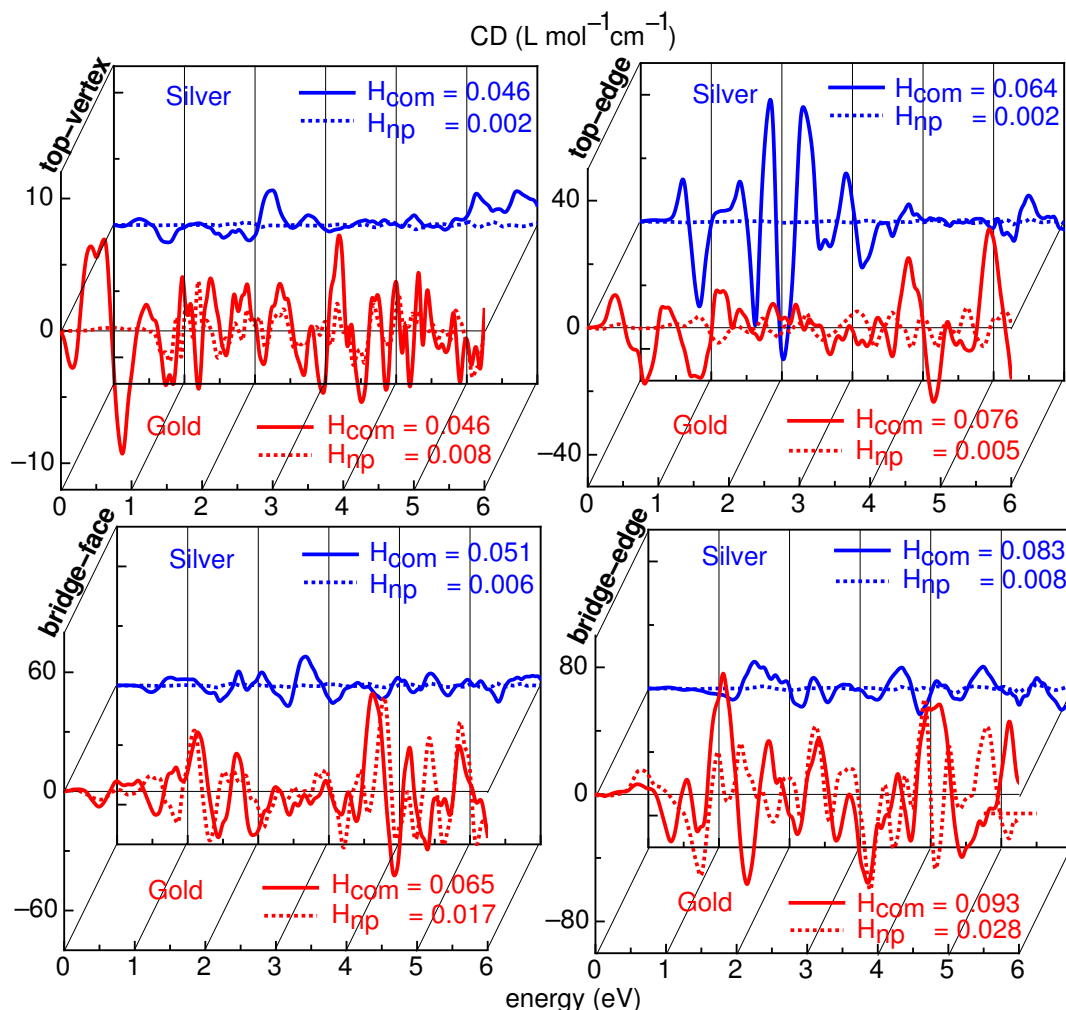


Figura 8.6: Espectros de CD de los complejos  $Ag_{55}-SCH_3$  y  $Au_{55}-SCH_3$  para los casos top y bridge. Se incluyen sus correspondientes valores de  $\overline{H}_{com}$  y  $\overline{H}_{nc}$ . Extraído de [78].

nanocúmulo. En la figura 8.6 estos espectros se muestran por la línea punteada roja para oro, y azul para plata. Como era de esperarse, los nanocúmulos de plata exhiben una señal quiróptica nula que corresponde con un arreglo aquiral, en concordancia con los valores pequeños de  $\overline{H}_{nc}$  mostrados en la misma figura y en la tabla 8.4. Un comportamiento totalmente opuesto se encuentra para el caso de oro, debido a que la intensidad de los espectros de CD del nanocúmulo  $Au_{55}$  son del mismo orden de magnitud que el respectivo complejo  $Au_{55}SCH_3$ . Esto significa que la parte metálica del complejo es el principal responsable de la actividad óptica de todo el sistema  $Au_{55}SCH_3$ . Esto se confirma a través del espectro de CD de únicamente la parte metálica, mostrado mediante la línea punteada roja en la figura 8.6, y que nuevamente está en concordancia con los valores grandes de  $\overline{H}_{nc}$ . Por lo tanto, se encuentra que el nanocúmulo inicialmente aquiral de oro, e inópticamente activo, llega a

ser quiral después de la adsorción de un sólo ligando debido a una distorsión atómica del nanocúmulo, exhibiendo además una señal quiróptica muy similar a la del complejo en su totalidad. A pesar de que los valores de  $\overline{H}_{nc}$  son más pequeños que  $\overline{H}_{comp}$  en los complejos de oro, la intensidad y forma del espectro de CD están prácticamente definidas por la quiralidad inducida en el nanocúmulo metálico, a diferencia de los complejos de plata, cuya actividad óptica viene definida por la ausencia de un plano común de simetría entre el nanocúmulo y el ligando, como fue discutido en el capítulo anterior.

Para alcanzar una mejor comprensión de la forma de los espectros de CD, discutamos las densidades de estados mostradas en la figura 8.5, donde en rojo se muestra la contribución a los estados electrónicos del átomo de azufre. A la izquierda se muestran los complejos de oro y a la derecha los correspondientes de plata. Como mencionamos anteriormente, los isómeros aquirales y quirales para una configuración dada exhiben la misma densidad de estados, pero diferentes configuraciones exhiben diferentes densidad de estados, como se observa en la figura 8.5. Al comparar con la densidad de estados de los respectivos nanocúmulos metálicos antes de la adsorción del ligando (ver figura 8.3), se observa que la adsorción del ligando genera una fuerte distorsión electrónica. Los estados electrónicos del azufre son principalmente  $3p$  y pueden extenderse sobre un intervalo amplio de energías, mayormente por debajo del nivel de Fermi, lo cual significa que son estados electrónicos ocupados. La localización de estos estados depende del sistema en sí. Por ejemplo, los casos top que son menos estables que los bridge, presentan los estados electrónicos del azufre energéticamente más localizados que en los casos bridge. Para los estados top, los estados ocupados del átomo de azufre están localizados arriba de  $-1.0$  eV, y la estructura de picos de los átomos de plata que exhibe el nanocúmulo se pierde parcialmente, mientras que los estados electrónicos por debajo de tales energías permanecen sin perturbar. Por otro lado, para los casos bridge, los estados ocupados del átomo de azufre muestran un intervalo de energía más amplio donde están presentes. Debemos notar que las interacciones Au–S son diferentes a aquellas encontradas en plata, debido a que éstas inducen una distorsión atómica en el nanocúmulo metálico, de modo que rompe notablemente la alta degeneración tanto de estados electrónicos ocupados como vacíos, modificando la respuesta quiróptica de ambos nanocúmulos, mostrando sus espectros de CD diferentes formas.

## 8.4. Conclusiones

En este capítulo fue estudiada la influencia de la especie atómica en las propiedades ópticas y quirópticas de nanocúmulos icosaedrales  $\text{Au}_{55}$  y  $\text{Ag}_{55}$  antes y después de la adsorción de un ligando  $\text{SCH}_3$ . Al igual que en el capítulo anterior, se probaron diferentes sitios de adsorción y orientaciones de la molécula respecto a los nanocúmulos. La adsorción de la molécula se favorece en ambos metales donde la molécula se enlaza a dos átomos metálicos formando un enlace tipo bridge, aunque los complejos de menor energía muestran una estructura atómica diferente. Por ejemplo, los nanocúmulos de plata se distorsionan muy levemente, mientras que los nanocúmulo de oro son más susceptibles a ser deformados por la interacción con el átomo de azufre. Entonces, los complejos de oro de más baja energía llegan a ser quirales debido únicamente a la adsorción de una molécula individual de  $\text{SCH}_3$ , mientras que los complejos de plata pueden ser quirales o no, dependiendo de la orientación de la molécula. Comparando las energías en ambas especies metálicas de los nanocúmulos, se encuentra que la adsorción del grupo tiol se favorece, entre un 15 % y 30 %, en los complejos de oro que en plata.

Los espectros de absorción óptica de los nanocúmulos metálicos son muy similares, independientemente de la especie metálica. La respuesta óptica está dominada por la alta degeneración de la densidad de estados electrónicos, particularmente a bajas energías, mientras que a energías mayores se encuentran algunas diferencias asociadas a los efectos relativistas, presentes éstos de manera más importante en los nanocúmulos de oro que en plata. Tales efectos son también responsables de que la adsorción de la molécula  $\text{SCH}_3$  sea preferente en oro que en plata. Además, la respuesta óptica de los complejos equivalentes  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$  y  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  es muy similar entre ellos.

En contraste, los espectros de CD son más sensibles a los cambios configuracionales, tales como el sitio de adsorción, la orientación de la molécula, y la distorsión del nanocúmulo metálico. Una conclusión relevante es que la actividad óptica de los complejos de oro y plata se origina a través de mecanismos diferentes. Mientras que los espectros de CD de plata surge del no alineamiento entre planos de simetría del nanocúmulo de plata y alguno del ligando  $\text{SCH}_3$  [73], para los complejos de oro la señal de CD se define principalmente por la quiralidad que surge del nanocúmulo metálico. Además, las intensidades en los espectros de CD de compuestos equivalentes son mayores en oro que en plata. Este mecanismo asociado a los complejos de oro está en buena concordancia con resultados experimentales recientes, en donde usando ligandos aquirales Dolamic y colaboradores [36] encontraron el espectro de

CD de los enantiómeros del complejo  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{24}$ . Ellos aseguran que la influencia del ligando en el espectro de CD es menor, debido a que el arreglo quiral de los tiolatos adsorbidos es a través de *staple motifs* (ver nota al pie en página 130). En tal trabajo, ellos observaron una fuerte contribución estructural del nanocúmulo de oro más que de la quiralidad propia de los ligandos en la señal total de CD. A través de los resultados descritos anteriormente, nosotros distinguimos que junto a la distorsión del nanocúmulo de oro debido a la adsorción del ligando y la riqueza en los estados electrónicos ocupados de la especie metálica cercanos al nivel de Fermi, la intensidad del CD inherente al nanocúmulo mismo se incrementa. Es posible que la conjunción de estos mecanismos, ambos relacionados directamente con los efectos relativistas, provoquen que la señal de CD sea mucho más intensa, algo bien conocido en los nanocúmulos de oro. Sin embargo, es necesario explorar otros factores importantes, como son el número de ligandos adsorbidos y su arreglo, así como el tamaño del nanocúmulo metálico. Esto se discutirá en el siguiente capítulo.



# Metallic influence on the atomic structure and optical activity of ligand-protected nanoparticles: a comparison between Ag and Au

Cite this: DOI: 10.1039/c3nr06202c

Francisco Hidalgo,<sup>a</sup> Cecilia Noguez<sup>\*a</sup> and Monica Olvera de la Cruz<sup>b</sup>

Using time-perturbed density functional theory the optical activity of metal–thiolate compounds formed by highly symmetric Ag and Au nanoparticles (NPs) and a methyl–thiol molecule is studied after performing atomic optimizations and electronic calculations upon adsorption. Many different sites and orientations of the adsorbed molecule on icosahedral Ag and Au NPs of 55 atoms are considered. Upon molecular adsorption atomic distortions on Au NPs are induced while not on Ag, which causes higher molecular adsorption energies in Au than in Ag. Structural distortions and the specific molecular adsorption site and orientation result in chiral metal–thiolate NPs. Ag and Au compounds with similar chirality, according to Hausdorff chirality measurements, show different optical activity signatures, where circular dichroism spectra of Au NPs are more intense. These dissimilarities are attributed in part to the differences in the electronic density of states, which are a consequence of relativistic effects and the atomic distortion. It is concluded that the optical activity of Ag and Au compounds is due to different mechanisms, while in Au it is mainly due to the atomic distortion of the metallic NPs induced after molecular adsorption, in Ag it is defined by the adsorption site and molecular orientation with respect to the NP symmetry.

Received 22nd November 2013  
Accepted 2nd January 2014

DOI: 10.1039/c3nr06202c

www.rsc.org/nanoscale

## 1. Introduction

In recent years growing research interest has been paid to metal nanoparticles (NPs), including the synthesis and isolation, studies on the structure and electronic and optical properties, and the development of various applications, as well as theoretical work and computing of nanoparticle properties.<sup>1–10</sup> Metal nanoparticles composed of a specific number of atoms are of fundamental importance for investigating atomic structures, adsorption, and electronic and optical properties that can be eventually understood.<sup>11–13</sup> In particular, metal–thiolate nanoparticles exhibit interesting properties that can be manipulated by controlling different parameters, like size, shape, and the number of adsorbed thiols, which hold promise in a wide range of applications, such as catalysis, sensing, fluorescence labeling, and so forth.<sup>14–18</sup> Research studies on the structure and bonding, chirality, ligand symmetry equivalence, catalysis, photoelectrochemistry, *etc.* of metal–thiolate nanoparticles have revealed some particularly interesting aspects of their fundamental properties.<sup>1–18</sup> However, the role that the metallic part plays in the molecular adsorption process, and in their

structural, electronic and optical properties has not been ultimately understood.

It has been observed that ligand-protected metallic nanoparticles have an exceptional optical activity that is in contrast to those of the components: ligands and nanoparticles.<sup>9</sup> Adsorption of organosulfur (SR) molecules on metal NPs could offer the possibility to create strong optical activity in the visible region.<sup>19–22</sup> Circular dichroism (CD) is a preferred tool for characterizing the optical activity of chiral systems, which measures slight differences existing in optical extinction between left and right circularly polarized light passing through chiral substances.<sup>23</sup> CD has a moderate sensitivity, which hampers the analysis at low concentrations and/or low enantiomeric excess. Controlled CD signals from organic molecules by using metallic NPs is desirable for having an enhancement mechanism of the optical activity. The latter might improve chiroptical spectroscopic techniques, which are useful to study molecule–molecule and molecule–nanostructure chiral interactions, which are of great significance since most molecules relevant in life are chiral. Thus, organometallic compounds have emerged in recent years as interesting nanoscale systems that hold promise in a wide range of applications, including molecular recognition.<sup>24</sup>

Enhancement of the CD spectra coming from the ligands has been observed to increase as the size of Ag NPs increases.<sup>25</sup> To explain this, it has been proposed that surface plasmons supported by the metal NPs enter in resonance with electronic transitions of the ligands involved in optical activity.<sup>26,27</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, Mexico D. F. 01000, Mexico. E-mail: cecilia@fisica.unam.mx; Fax: +52 55 5616 1535; Tel: +52 55 5622 5106

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Evanston, Illinois 60208, USA



However, it is not clear until now how much this effect enhances the signal from the molecule, and even more if this is the only mechanism. There might be other factors associated with NPs and ligands that could contribute besides the NP size.<sup>28</sup> For example, as the NP size increases the number of ligands adsorbed on it also increases, and an augmentation of the CD signal is expected. However, there are other subtle effects that are related to the structure and bonding of the metallic NP and the molecule.<sup>29–33</sup> In the last few years, experiments have been performed in a variety of Ag and Au NPs and using different ligands to study the optical activity.<sup>19,20,34–39</sup> In these experiments, the dependence on the kind of ligands, ligand concentration, the influence of the metallic species,<sup>25</sup> temperature dependence,<sup>40</sup> as well as the time evolution have been reported.<sup>25</sup> On the other hand, different mechanisms have been proposed to explain the observed optical activity, including an intrinsic chiral metallic core model,<sup>19</sup> a dissymmetric field model<sup>20</sup> originated from ligands protecting NPs, as well as the concurrency of both mechanisms.<sup>35</sup>

All these results in Au and Ag ligand-protected NPs show a complicated relationship between the resulting optical activity of a compound and its components. In this paper, we are interested in explaining the influence of the metallic nature of the NPs on the chiroptical signals, and the relationship with possible enhancement mechanisms. Here, we employ a single achiral molecule adsorbed at different sites and with different orientations on Ag and Au NPs. Our goal is to find how CD spectra are modulated by geometrical and electronic interactions inherent to each metal. Therefore, we also study in detail the atomic and electronic properties of the optimized compounds, where it is expected to find important differences because of strong relativistic effects present in Au. We anticipate that elucidating the main differences in the atomic, electronic, and optical activity could help to identify advantages that allow the selection between Ag and Au NPs, depending on specific requirements.

## 2. Methodology

### 2.1. Atomic models

We consider Au and Ag NPs composed of 55 atoms with icosahedral symmetry, which are optimized with a molecular dynamics procedure described below. In both cases, Ag<sub>55</sub> and Au<sub>55</sub>, the icosahedron is composed of a central-atom, where the center of mass is located. Then, the remaining 54 atoms are distributed in two shells at three different distances with respect to the central atom. These characteristic distances are given by the number of first-neighbor atoms, labeling each kind of atom by a well defined coordination number. The first or inner shell around the central atoms is composed of 12 atoms, all having 12 nearest atoms, such that their coordination number is (12). All the atoms at the inner shell are located at the same distance from the central atom. Therefore, the central atom also has coordination (12). The second or outer shell is composed of 42 atoms, where 12 atoms are at the vertices of the twenty triangular faces that compose the icosahedron. These 12 vertex atoms have coordination (6). The remaining 30 atoms

form the edges of the triangular faces and have coordination (8). A schematic model is shown in Fig. 1. The average distances in the optimized Ag<sub>55</sub> from the central atom are 2.79, 4.82 and 5.52 Å, for core, edge and vertex atoms, respectively, while for Au<sub>55</sub> are 2.78, 4.87, and 5.52 Å. Even though Au atoms are heavier than Ag, bond lengths are quite similar in both NPs, because of the strong relativistic effects present in Au.<sup>41,42</sup>

We assume that a SCH<sub>4</sub> molecule is adsorbed at the NP surface of X<sub>55</sub> with X = Au or Ag. The thiol group on the metallic surface is adsorbed through the sulfur (S) atom and one H atom is detached, SCH<sub>3</sub>. Both the X<sub>55</sub> NP and SCH<sub>4</sub> molecule are achiral, so separately they do not show any optical activity. Due to the symmetry of bare X<sub>55</sub> there are six possible adsorption sites for the achiral SCH<sub>3</sub> organic molecule: on the top of a metallic atom that can be located at the vertex [top-vertex (6)] shown in Fig. 2(a), or the metallic atom that can be located at the edge [top-edge (8)] shown in Fig. 2(b); between two metallic atoms located at the edge [bridge edge (6)–(8)] shown in Fig. 2(c), or between two atoms located at the face [bridge face (8)–(8)] shown in Fig. 2(d). There is also the possibility to adsorb the molecule on the middle between three atoms at the edge [hollow-edge (8)–(6)–(8)] and on the middle between three atoms at the face [hollow-edge (8)–(8)–(8)]. However, hollow configurations upon relaxation drastically change the position of the molecule, ending in bridge cases. Therefore, the cases of adsorption sites reduce to top-vertex (6), top-edge (8), bridge-edge (6)–(8), and bridge face (8)–(8), which are shown in Fig. 2. Here the numbers in parentheses denote the coordination number of the atoms involved in the adsorption process for each case. From these initial atomic arrangements many different molecule orientations around the adsorption site are considered, so the corresponding lowest-energy configurations are obtained by inspecting a few hundreds of initial configurations by performing *ab initio* molecular dynamics simulations, as described next.

### 2.2. Computational details

Molecular dynamics simulations are performed using density functional theory (DFT), where general-gradient approximation (GGA) and Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation functional are employed, as well as scalar-relativistic norm-conserving pseudopotentials. A double- $\zeta$  polarized basis set of

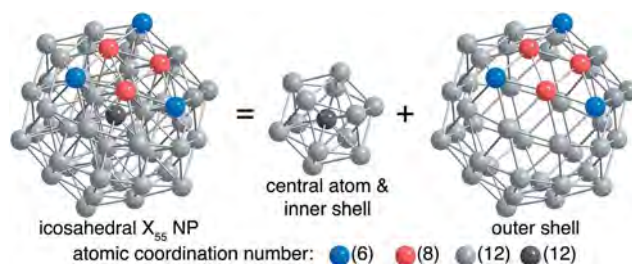


Fig. 1 Icosahedral NP of 55 atoms of element X (= Au or Ag) composed of twenty equivalent triangular faces, where one is marked with atoms in blue and salmon colors to label the corresponding coordination number or first-neighbor atoms.

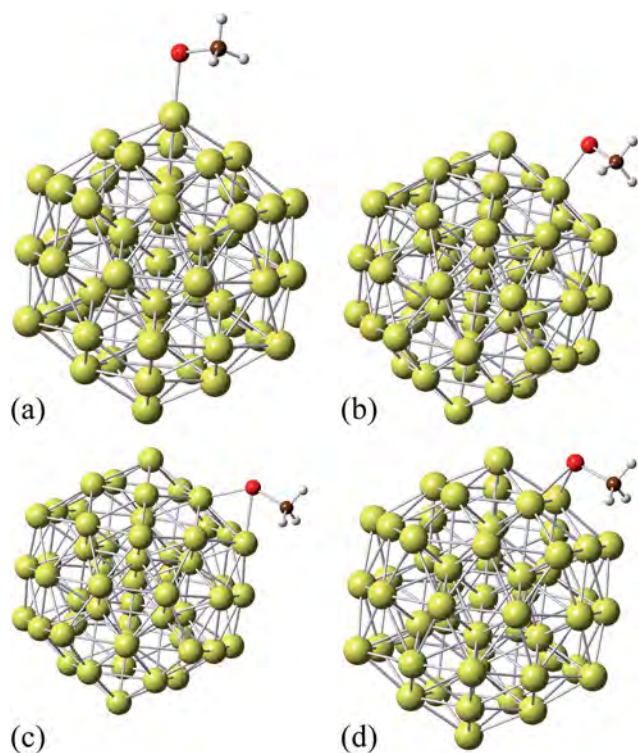


Fig. 2 (a) Top-vertex, (b) top-edge, (c) bridge-edge, and (d) bridge-face initial atomic arrangements of  $X_{55}SCH_3$  are shown.

numerical atomic orbitals is considered. Then, optimized lowest-energy configurations are obtained by considering unconstrained relaxations with atomic forces of  $0.01 \text{ eV \AA}^{-1}$ , or less.<sup>43</sup> DFT calculations were performed using the SIESTA code,<sup>44</sup> which has been tested in many different Ag and Au NPs, both bare and ligand-protected.<sup>30,34,45–47</sup> The remarkable success of this kind of DFT method in the structure prediction of  $Au_m(SR)_n$  clusters has been recently discussed elsewhere.<sup>48</sup> Once the optimized atomic configurations and electronic states are found, circular dichroism (CD) spectra are calculated as follows. CD is an optical property that only chiral objects exhibit, and *ab initio* computations are necessary for its reliable interpretation. Using time-perturbed quantum-mechanical expressions, it is found that CD is directly related to the alignment of electric and magnetic dipole moments, *i.e.*, the non-zero inner product of the matrix elements,  $\langle 0 | \vec{\mu} \cdot \vec{m} | n \rangle$ . Here,  $|0\rangle$  and  $|n\rangle$  correspond to occupied and empty electronic states and  $\vec{\mu}$  and  $\vec{m}$  are the electric and magnetic dipole moment operators, respectively.<sup>49</sup> Due to the large number of atoms in nanostructures, first-principles CD calculations are computer demanding. A few years ago, we implemented in the DFT SIESTA code<sup>44</sup> the computation of CD spectra for large nanostructures.<sup>50</sup> This implementation allows us to take into account a larger number of electronic transitions, providing excellent results in agreement with experiments and other higher-level calculations done in small systems, such as CD spectra obtained from time-dependent DFT in chiral molecules.<sup>50–52</sup>

In the next section, we first discuss the structural differences between Ag and Au after optimization. Then, the lowest-energy

configuration for each case is obtained. To compare equivalent  $Au_{55}-SCH_3$  and  $Ag_{55}-SCH_3$  NPs, we employed the Hausdorff chirality measure, which not only accounts for the atomic distortion but also for symmetry breaking upon adsorption. Hence, we discuss the calculated optical absorption and CD spectra, in terms of the relaxed atomic configurations and their corresponding electronic density of states.

### 3. Results and discussion

In the absence of the molecule, both NPs  $Ag_{55}$  and  $Au_{55}$  remain symmetric upon relaxation. This is observed in Table 1, where the mean distance,  $\bar{R}$  of the core, vertex and edge atoms, as well as their corresponding standard deviations,  $\sigma$ , are reported. We observed that  $\sigma$  values are close to zero, which indicates that in both NPs symmetry is conserved after optimization. It is also found that  $\bar{R}$  values for  $Ag_{55}$  and  $Au_{55}$  are the same within a small difference of less than 1%, where the main variation is found for edge and vertex atoms both located at the outer layer. Despite the fact that Au atoms are heavier than Ag ones, bond lengths of  $Au_{55}$  are quite similar to those of  $Ag_{55}$ . This fact has been attributed to the strong relativistic effects present in Au.<sup>41,42</sup> These structural differences and similarities between Ag and Au NPs are in agreement with those discussed previously.<sup>30</sup>

Here, only the lowest-energy configurations for both top and bridge adsorption sites are reported. When the molecular adsorption causes a chiral configuration of  $Au_{55}-SCH_3$  or  $Ag_{55}-SCH_3$ , we have also examined the corresponding enantiomer to double-check results, since energy and  $\bar{R}$  and  $\sigma$  values of both enantiomers should be the same. However, in this work we only report one enantiomer. In Table 1,  $\bar{R}$  and  $\sigma$  of  $Au_{55}-SCH_3$  and  $Ag_{55}-SCH_3$  for top-vertex, top-edge, bridge-edge, and bridge-face cases are also reported. Comparing  $\bar{R}$  and  $\sigma$  for each  $Au_{55}-SCH_3$  compound with respect to bare  $Au_{55}$ , strong distortions in the NPs are observed. For example,  $\bar{R}$  and  $\sigma$  for the three kinds of atoms in the compound are larger than those in bare  $Au_{55}$ , evidencing changes in the atomic distance distribution, as well as a symmetry breaking. Additionally,  $\sigma$  values of Au are larger than those of Ag, showing that Au-S interactions are stronger than the corresponding values of Ag,<sup>53</sup> driving to larger atomic distortion in Au NPs. This fact is confirmed by comparing the adsorption energies reported in Table 2. The adsorption energy is calculated as the energy difference between the compound and that of NP and molecule separated, which is given as follows

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{NP-SCH}_3} - [E_{\text{NP}} + (E_{\text{SCH}_4} - 1/2E_{\text{H}_2})].$$

Here,  $1/2E_{\text{H}_2}$  is the energy of the detached H atom from  $SCH_4$  upon adsorption. Thus, it is found that molecular adsorption is more favorable in Au rather than in Ag by about 15% to 30%, being the largest difference for the bridge-face configuration. This is in agreement with the large electron affinity in metals and particularly in Au.<sup>42</sup> Additionally, by looking at the results for Au top and bridge cases, we found that the trends in the adsorption energy and structural properties are similar to those obtained previously for Ag,<sup>46</sup> where it was found that top-vertex

Table 1 Mean distance  $\bar{R}$  and standard deviation  $\sigma$  in Å, for core, edge and vertex atoms in bare and molecule adsorbed Au and Ag NPs

Ag	Core $\bar{R}$ ( $\sigma$ )	Edge $\bar{R}$ ( $\sigma$ )	Vertex $\bar{R}$ ( $\sigma$ )	Au	Core $\bar{R}$ ( $\sigma$ )	Edge $\bar{R}$ ( $\sigma$ )	Vertex $\bar{R}$ ( $\sigma$ )
Bare	2.79 (0.00)	4.82 (0.01)	5.52 (0.01)	Bare	2.78 (0.01)	4.87 (0.00)	5.52 (0.00)
Top-vertex	2.79 (0.02)	4.82 (0.02)	5.53 (0.04)	Top-vertex	2.79 (0.03)	4.87 (0.03)	5.53 (0.04)
Top-edge	2.79 (0.01)	4.82 (0.02)	5.53 (0.01)	Top-edge	2.79 (0.01)	4.88 (0.03)	5.52 (0.02)
Bridge-edge	2.79 (0.01)	4.82 (0.02)	5.53 (0.02)	Bridge-edge	2.79 (0.02)	4.89 (0.05)	5.52 (0.03)
Bridge-face	2.79 (0.01)	4.82 (0.02)	5.53 (0.01)	Bridge-face	2.79 (0.03)	4.90 (0.05)	5.53 (0.04)

Table 2 Structural properties and adsorption energy of Au<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> and Ag<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> and top and bridge low-energy cases

Case	Au-S (Å)	Au-S-C (deg)	$E_{\text{ads}}$ (Au <sub>55</sub> -SCH <sub>3</sub> ) (kcal mol <sup>-1</sup> )	Ag-S (Å)	Ag-S-C (deg)	$E_{\text{ads}}$ (Ag <sub>55</sub> -SCH <sub>3</sub> ) (kcal mol <sup>-1</sup> )
Top-vertex	2.36	103.9	9.33	2.38	103.0	7.11
Top-edge	2.35	102.6	18.60	2.39	105.3	13.17
Bridge-edge	2.47/2.43	106.5/103.7	30.89	2.50/2.50	107.1/100.7	26.36
Bridge-face	2.45/2.47	104.7/108.2	37.07	2.50/2.52	106.7/112.4	29.44

cases are independent of the SCH<sub>3</sub> orientation, while top-edge and both bridge cases exhibit a larger dependence. Also, the overall lowest-energy configuration in both Ag and Au is obtained for the bridge-face case.

Notice that  $\bar{R}$  and  $\sigma$  are average properties, and the deviation for some atoms is difficult to observe. Therefore, to study in detail the displacement of Au or Ag atoms upon molecular adsorption in the NP, it is important to plot the distance of each atom with respect to the central one. As an example in Fig. 3 the bridge-face case is shown. Here, the average distances of bare NPs are shown in dashed lines. In Ag NPs, we find that core atoms remain very close to their original positions, as well as vertex atoms, while edge atoms are slightly deviated. On the other hand, Au atoms show important deviations from original positions, being more important in edge atoms. These observations are in agreement with the  $\sigma$  values reported in Table 1. In conclusion, it is evident that Au NPs suffer larger atomic distortions than Ag NPs after molecular adsorption. Chiral

configurations were found for all lowest-energy compounds. In Table 2 also structural parameters related to the molecular adsorption are reported, like Au-S and Ag-S bond lengths for top and bridge cases involving one and two metal atoms, respectively. In general, the distances between Ag-S are slightly larger than those between Au-S by about 1%. Additionally, top cases show shorter bond lengths than bridge cases. The angle formed by S-C and the metallic atom are quite similar for Au and Ag, and in general they show the same trends. However, by inspecting data from Tables 1 and 2, we notice a larger distortion for Au NPs upon adsorption by using a single SCH<sub>3</sub> ligand. This distortion could be related to the gain of the adsorption energy of the thiol group on Au. In fact, it has been observed that Au NPs passivated with multiple ligands, the strong Au-S interaction is able to distort the high symmetry of the NP to create novel structural motifs.<sup>54-56</sup>

To quantify the distortion of chiral arrangements, we employ the Hausdorff chirality measure,<sup>57</sup>  $\bar{H}$ , for each Ag<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> and Au<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> case, labeled as  $\bar{H}_{\text{com}}$  in Table 3.  $\bar{H}$  takes values between 0 and 1, where  $\bar{H} = 0$  means that the system is achiral, and the increase in  $\bar{H}$  means that the system is far away from its mirror image being more chiral. A brief description of the Hausdorff method to measure chirality and its significance is given in ref. 58. Here, we found that bare Ag<sub>55</sub> and Au<sub>55</sub> have  $\bar{H} = 0.000$ , in agreement with the fact that both are achiral. It is observed that  $\bar{H}_{\text{com}}$  values for Ag and Au are slightly different

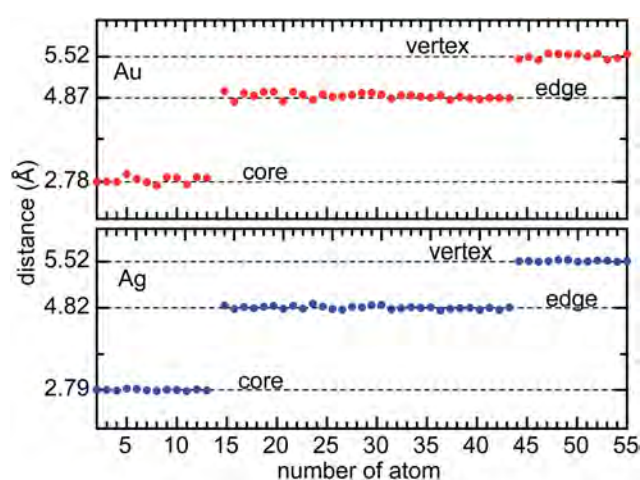


Fig. 3 Distances from the central atom for Au (red dots) and Ag (blue dots) atoms in the bridge-face case. Dashed lines show the average distance for bare NPs.

Table 3 Hausdorff chirality measure of low-energy Ag<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> and Au<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> cases

Case	Ag <sub>55</sub> -SCH <sub>3</sub>		Au <sub>55</sub> -SCH <sub>3</sub>	
	$\bar{H}_{\text{com}}$	$\bar{H}_{\text{NP}}$	$\bar{H}_{\text{com}}$	$\bar{H}_{\text{NP}}$
Top-vertex	0.046	0.002	0.046	0.008
Top-edge	0.064	0.002	0.076	0.005
Bridge-edge	0.083	0.008	0.093	0.028
Bridge-face	0.051	0.006	0.065	0.018



when compared for each case, being larger for Au compounds. However, to investigate the NP atomic arrangement distortion, we also compute the Hausdorff chirality measurement for just the metallic part or NP, denoted by  $\bar{H}_{\text{NP}}$  also reported in Table 3. These values are in agreement with the differences in the standard deviation,  $\sigma$ , of the atomic positions of the metallic NP reported in Table 1. The non-zero value for Ag and Au  $\bar{H}_{\text{NP}}$  means that upon molecular adsorption, chirality is induced in the NP. Additionally, this induced chirality is larger in Au than in Ag, actually Ag NPs remain fairly symmetric after molecular adsorption with  $\bar{H}_{\text{NP}} \leq 0.008$ . This induced chirality upon passivation in Au NPs was reported and discussed widely by Garzón and coworkers.<sup>38,59</sup> They found that when a highly symmetric Au<sub>38</sub> NP, with  $\bar{H}_{\text{NP}} = 0.000$ , is passivated with 24 SCH<sub>3</sub> molecules or ligands, the final system exhibits a  $\bar{H}_{\text{NP}} = 0.121$ , which is larger in comparison with the values obtained here, probably because the large difference in the number of molecules adsorbed.

Within the DFT scheme, the imaginary part of the dielectric function is calculated for Au<sub>55</sub>, top and bridge Au<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> cases, and they are compared with the corresponding Ag configurations reported previously.<sup>46</sup> For a full description of the optical properties, a many-body description would be desirable.<sup>60</sup> However, our results are in good agreement with trends found using time-dependent DFT (TDDFT) calculations done in bare Au and Ag small clusters,<sup>61</sup> where general directions can be drawn. Also, we found good agreement with a recent TDDFT calculation of the optical absorption of Au<sub>55</sub>. In Fig. 4, we compare the optical absorption obtained from the dielectric function of Au<sub>55</sub>, and the one calculated using TDDFT.<sup>62</sup> Since DFT underestimates the energy of empty states, we have shifted the DFT spectrum by about 1 eV to make easier the comparison with the TDDFT calculation. Details of how optical absorption is calculated from the dielectric function are in ref. 63. However, the discussion of the optical properties below is done using the imaginary part of the dielectric functions, since more details can be appreciated.

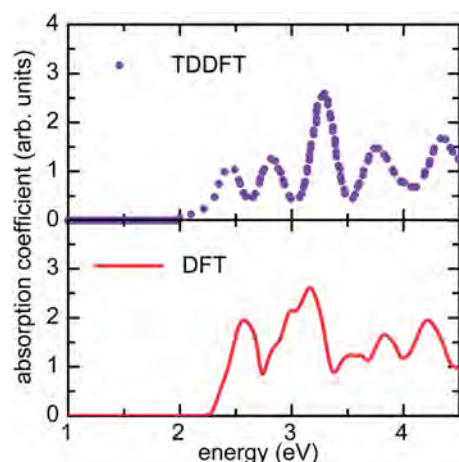


Fig. 4 Imaginary part of the NPs' dielectric function as a function of energy. Optical absorption coefficient of bare Au<sub>55</sub> calculated using DFT (red line), and compare with TDDFT (dots) from ref. 62.

The top plot in Fig. 5 shows the imaginary part of the dielectric function for bare Au<sub>55</sub> and Ag<sub>55</sub> NPs, which exhibit similar behavior. For instance, the well-defined peak structure of the spectra is associated with transitions between molecular-like electronic states which are highly degenerated because of the 5-fold symmetry of Au<sub>55</sub> and Ag<sub>55</sub>. Here, optical absorption starts just below 1.5 eV, where an intense peak is observed, being larger for Ag than Au NPs. Another structure is found centered at about 2.0 eV, which are half intense than the peak at lower energy, and their line shapes show small differences associated with the distribution of the density of states described in Fig. 6. Above 2.5 eV, an extended tail is found that also shows a peak structure but with smaller intensity. However, at such energies the absorption spectra are slightly more intense in Au<sub>55</sub> than in Ag<sub>55</sub>.

The optical response is dictated by the electronic density of states (DOS) of each system. Fig. 6 shows different contributions to DOS of Au<sub>55</sub> and Ag<sub>55</sub> from each kind of atom identified by its coordination number, *i.e.* contributions from core (12), edge (8), and vertex (6) atoms are displayed in green, blue, and yellow, respectively. Here, the Fermi level is set to 0 eV. Both bare NPs exhibit molecular-like electronic states due to quantum-size effects. Additionally, these states are degenerated because of the high symmetry of icosahedral NPs. These two facts are more evident for Ag, where electronic states are at well-defined energies between -2.5 and 2.5 eV. These localized states give rise to electron transitions with specific energies, which result in an absorption spectrum with a well-defined structure. For instance, in Ag<sub>55</sub> electron transitions, from occupied states at about -0.6 eV to empty states around +0.9 eV, are responsible for the absorption band located at 1.5 eV. The optical band with two shoulders centered at 2.0 eV comes from transitions between occupied and empty states at -0.9 and +0.9 eV, and between -0.6 and +1.6 eV. Additionally, we have identified the

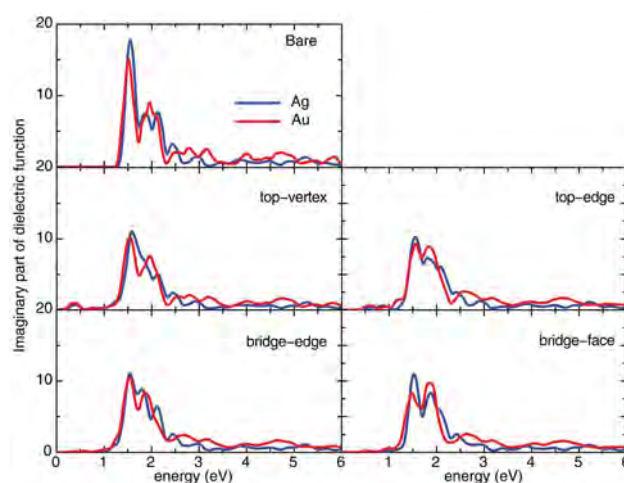


Fig. 5 Imaginary part of the NPs' dielectric function as a function of energy. Optical absorption spectra for Ag NPs are in blue lines, while for Au are in red lines. The top plot shows results for bare NPs. The middle and bottom plots show spectra for top and bridge cases, respectively.

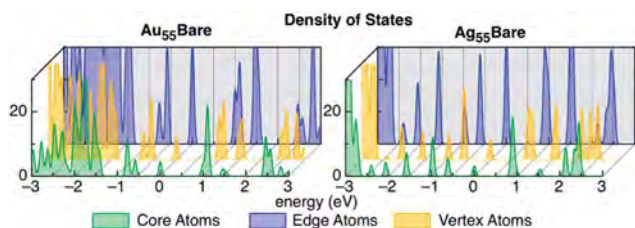


Fig. 6 Contributions to DOS in arbitrary units from core, edge, and vertex atoms are shown in green, blue and yellow, respectively. The contribution is slightly displaced to facilitate the comparison. Results for bare Au<sub>55</sub> and Ag<sub>55</sub> are shown at the left and right hand sides, respectively. The Fermi level is at 0 eV.

occupied states at  $-0.6$  and  $-0.9$  eV with mainly 5s orbitals, although 4d orbitals are also present but in small quantity. On the other hand, empty states at  $+0.9$  and  $+1.6$  eV have similar contributions from both 5s and 5p orbitals. Below  $-2.5$  eV DOS increases and becomes continuous, because of the dominant presence of 4d occupied states at such energies. Transitions from these states to empty ones are responsible for the tail in the optical spectrum described above.

Now, let us discuss the case of Au that is different mainly due to strong relativistic effects. Comparing with Ag, occupied states at  $-0.9$  eV are now slightly shifted to  $-0.75$  eV, such that they are very close to those occupied states at  $-0.6$  eV. An important difference is that now both occupied states have similar contributions from 5d and 6s orbitals, showing different character from the corresponding ones in Ag. The empty states at  $+0.9$  eV in Ag are slightly shifted in Au to about  $+1.1$  eV and the orbital character is still the same, *i.e.*, they are similar contributions of 6s and 6p orbitals. Finally, occupied states at energies below  $-1.5$  eV show a much larger contribution for Au than in Ag, because of the dominant presence of 5d occupied states at such energies, while in Ag 4d states are dominant below  $-2.5$  eV. These differences between Au and Ag arise from relativistic effects, being more in Au, which are raising the 5d orbitals.<sup>41</sup> These differences in DOS produce some variations in optical absorption when comparing spectra of both NPs. For

example, we found that below 2.5 eV the spectrum of Au is less intense than Ag, because of the partial loss of DOS peak sharpness. Additionally, the double-peak optical band centered at 2 eV in Ag now is lost for Au, because of the energy shift of the involved occupied and empty electronic states, giving a similar structure but with a slightly different line shape. Finally, at energies higher than 2.5 eV optical absorption is now more intense for Au than in Ag, because of the presence of d orbitals.

Fig. 5 displays the imaginary part of the NPs' dielectric function after molecular adsorption, where only spectra of lowest-energy top and bridge cases are shown in the middle and bottom plots, respectively. Despite the atomic distortion induced in Au NPs but not in Ag, optical spectra show quite similar behavior. Upon molecular adsorption the NP electronic degeneracy is broken, spreading occupied and empty electronic states at higher and lower energies giving rise to electron transitions below 1.5 eV of low intensity. All configurations show optical absorption spectra with discrete peaks, but the intensity of the peaks at 1.5 eV is diminished by about 40%, but it is still more intense for Ag than Au. Similar trends in optical absorption response have been already found by Aikens,<sup>61</sup> who employed time-dependent DFT in Ag<sub>25</sub> and Au<sub>25</sub> ligand-protected NPs, as well as in mixed metal "core-shell" configurations. For instance, the discrete peak structure of spectra of Ag and Au NPs is similar, being more intense for Ag.

Again, the main optical bands can be explained by looking at the DOS for each case, shown in Fig. 7. In addition to the different contributions to DOS from core (green), vertex (blue) and edge (yellow) atoms of the metallic NPs, the contribution from the S atom is also shown in red. The top row of Fig. 7 displays DOS for Au compounds, while the corresponding Ag<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> compounds are in the bottom row. Sulfur electron states are mainly 3p and are extended over a wide energy range below the Fermi level, which means that they are occupied. It is observed that the main differences in the absorption spectra can be followed by looking at the contribution from the S atom. For instance, for both top cases we found that the spectra are mainly modified between 0.5 and 2.0 eV. This means that the electronic states, discussed above, at  $-0.6$  and  $-0.9$  eV are now

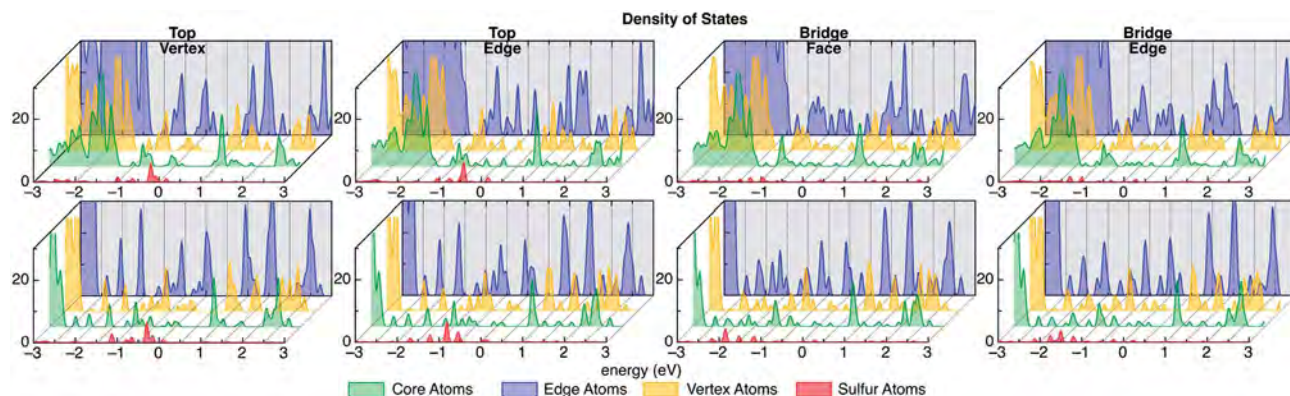


Fig. 7 Contributions to DOS in arbitrary units from core, edge, and vertex atoms are shown in green, blue and yellow, respectively, while contributions from S atom is in red. The contributions are slightly displaced to facilitate the comparison. Results for Au (top row) and Ag (bottom row) compounds of low-energy top and bridge cases. The Fermi level is at 0 eV.

modified by the presence of the molecule, since S states are more localized around these energies. On the other hand, for both bridge cases the changes are found at all energies. Notice that electron states from S atoms are less localized. The independence of DOS and thus optical absorption from the molecular orientation is remarkable. As a consequence, achiral and chiral configurations of the same case exhibit the same optical absorption, the distinction between them being impossible. Nevertheless, chiroptical spectroscopies are able to account this structural property if the system is chiral, as it has been previously shown.<sup>46</sup>

Let us discuss the influence of the structural properties in the optical activity of Ag and Au compounds studied here. As expected, highly symmetric systems, *i.e.* bare NPs and the isolated molecule, exhibit null chiroptical signals. Additionally, we confirm that enantiomers show the same CD spectra but with opposite sign. We previously found that the most-stable Ag<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> isomers can be chiral or achiral under different SCH<sub>3</sub> orientations, and show quite different CD spectra, in contrast to optical absorption.<sup>46</sup> However, Au compounds are always chiral because of the atomic distortion discussed above. In Fig. 8, CD spectra of low-energy top and bridge cases are shown in red solid lines for Au, and in blue solid lines for Ag. Also, the corresponding  $\bar{H}_{\text{com}}$  values are shown. We compare CD spectra for Ag and Au equivalent compounds that also exhibit similar  $\bar{H}_{\text{com}}$  values. In general, Au compounds show more larger CD intensities than Ag ones, except for the top-edge case where intensities are similar. The differences in intensity are in agreement with the fact that  $\bar{H}_{\text{com}}$  values of Au systems are slightly larger than Ag ones. Additionally, the larger the  $\bar{H}_{\text{com}}$  the more intense the CD spectra in Au compounds. However, this is not found for Ag compounds. The latter suggests that the origin of optical activity might be different in Au than in Ag. Also, CD spectra of Ag and Au equivalent compounds are not similar, despite the similarity in their optical properties. Furthermore, it is found that small  $\bar{H}_{\text{com}}$  differences between Au and Ag result in large differences in CD intensities and line shapes. Additionally, both top-vertex cases show the same  $\bar{H}_{\text{com}}$ , but the CD spectrum of Au is about five times more intense than the one of Ag.

These variations in CD line-shapes, intensities, and  $\bar{H}_{\text{com}}$  values between similar Au and Ag compounds give us some insights into the origin of the optical activity as a function of the metallic component of the NP. We previously found that in Ag systems the metallic part remains very symmetric, such that the optical activity depends on the symmetry breaking given by the adsorption site and orientation of the molecule.<sup>46</sup> The adsorption site determines the line-shape and magnitude, while the molecule orientation tunes the intensity maxima and minima. However, the mechanism for Au systems looks quite different. To elucidate this mechanism, we calculate CD spectra and the Hausdorff chirality measure for only the metallic part or  $\bar{H}_{\text{NP}}$ . In Fig. 8 these spectra are shown as dotted lines in red and blue for Au and Ag NPs, respectively. As expected, Ag NPs exhibit null chiroptical signals corresponding to achiral atomic arrangements in agreement with the very small computed  $\bar{H}_{\text{NP}}$  values. An opposite behavior is observed in Au compounds, now CD intensities with and without molecule are of the same order of

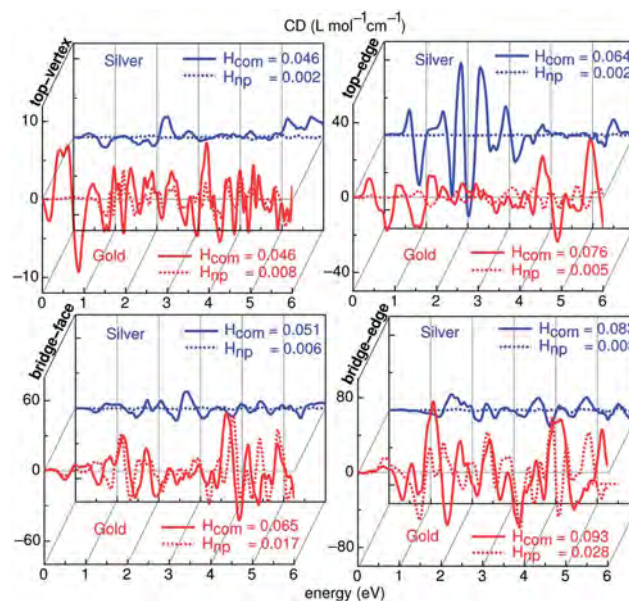


Fig. 8 CD spectra of top and bridge Au (Ag) compounds are shown in red (blue) line. While the straight line refers to CD for Au<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> (Ag<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub>) compounds, the dotted line is CD from the respective Au (Ag) isolated NC. For each case,  $\bar{H}_{\text{com}}$  and  $\bar{H}_{\text{nc}}$  are included. Ag CD spectra were discussed previously.<sup>46</sup>

magnitude. This means that the metallic part of Au compounds is mainly responsible for the optical activity of the whole compound. This is in agreement with the large  $\bar{H}_{\text{NP}}$  values for Au. Therefore, it is found that initial achiral Au NPs become chiral after molecular adsorption due to an atomic distortion of the NPs, and their chiroptical signals are very similar to that of the whole compound. Despite  $\bar{H}_{\text{NP}}$  values being smaller than  $\bar{H}_{\text{com}}$  in Au compounds, the CD intensity and line shape are practically defined by the chirality induced in the metallic NP. Unlike Ag compounds, whose optical activity is defined by the absence of a common symmetry plane between the NP and molecule.<sup>46</sup>

To gain a better understanding of the CD line shapes, we can look again at the computed DOS of top and bridge Au<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> and Ag<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> cases. As we mentioned above, chiral and achiral isomers of a given case exhibit the same DOS, but different cases have different electronic distributions. DOS of Au and Ag systems in Fig. 7 show strong electronic distortion, which is associated with the adsorption of the molecule. For instance, top cases have S electronic states that are more energetically localized than those found in bridge cases. In top cases, occupied S states are located above -1.0 eV, and the DOS discrete peak structure of Ag atoms in the bare NP is partly lost, while states below such energies remain quite unperturbed. On the other hand, bridge cases show a wider energy region around -1.7 eV where S occupied states are present. Notice that the Au-S interaction is different from that found in Ag, because it induces an atomic distortion in the metallic NP, so that it breaks notably the large degeneration of both occupied and unoccupied states, modifying the chiroptical response of both Au and Ag NPs.



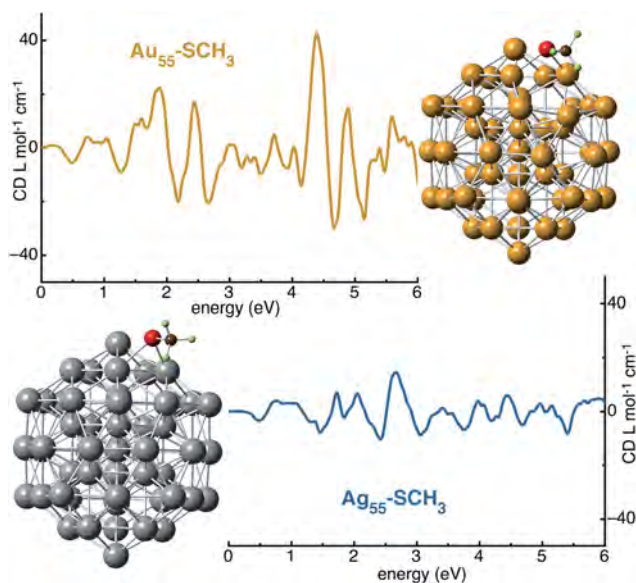


Fig. 9 Circular dichroism spectra of gold and silver nanoparticles with one  $\text{SCH}_3$  adsorbed molecule in equivalent bridge-face configurations.

## 4. Conclusions

The metallic influence on the atomic structure and optical activity was studied for Au and Ag icosahedral NPs,  $\text{Ag}_{55}$  and  $\text{Au}_{55}$ , before and after the adsorption of a  $\text{SCH}_3$  molecule. Different adsorption sites were considered, as well as different molecule orientations with respect to the NPs. Molecular adsorption is favored in both metals when the molecule is bonded to two metal atoms forming a bridge. Low-energy metal–thiolate NPs show a different atomic structure depending on the atomic species. For instance, Ag NPs are minimally reshaped while Au NPs are more susceptible to be distorted due to the sulfur interaction. Thus, low-energy Au NPs become chiral just by the adsorption of a single  $\text{SCH}_3$  molecule, while Ag NPs can be chiral or not depending on the molecular adsorption site and orientation. By comparing energies in both types of NPs, it is found that adsorption of the thiol group is favored up to 30% on Au rather than on Ag. Optical absorption spectra of bare metallic NPs are quite similar. The optical response is dominated by the high degeneracy of the electronic states, particularly at low energies, while at higher energies some differences are found because of relativistic effects, being more in Au than in Ag NPs. Such effects are also responsible for their preference to adsorb the molecule in Au than in Ag. The optical response of NP–molecule equivalent compounds is also quite similar for Ag and Au. In contrast, circular dichroism spectra are more sensitive to configurational changes, such as the adsorption site, molecule orientation, and distortion of the metallic NPs (Fig. 9).

An outstanding conclusion is that the optical activity of Ag and Au compounds is due to different mechanisms. While CD spectra of Ag compounds arise from the off alignment between the symmetry planes of the Ag NP and the one of the  $\text{SCH}_3$

molecule,<sup>46</sup> for Au compounds CD is mainly defined by the emerging chirality of the metallic part. Additionally, CD intensities of equivalent compounds are larger in Au than in Ag. This particular mechanism associated with Au compounds is in good agreement with other theoretical predictions,<sup>19</sup> and recent experimental results,<sup>33</sup> where using achiral ligands it was found that the influence of the ligand on the chiroptical spectra is minor. Hence, they observed strong structural contributions to CD spectra from Au compounds rather than chirality associated with ligands.

We anticipate that these two different mechanisms that give origin to the optical activity can be employed for different applications. For example, large intensities can be achieved by using Au NPs and the line-shape is determined by the atomic distortion of the NP. On the other hand, Ag NPs can be more useful to control chiroptical signals from chiral ligands because their atomic arrangement is unchanged, providing more information about the ligands. Additional studies about the relationship between the optical activity of the metallic NP–molecule compounds in terms of NPs and the number of ligands will contribute to understanding the importance of each mechanism. It is expected that this work will motivate the development of new experiments for improving control of the structural and optical properties of ligand-protected noble metal NPs.

## Acknowledgements

We acknowledge Prof. Ignacio L. Garzón to make available for use the Hausdorff chirality measure code. FH also acknowledges partial support from Northwestern University Materials Research Science and Engineering Center (NSF MRSEC program DMR-1121262) during a short visit. This work has been supported by DGAPA-UNAM PAPIIT IN104212-3 and CONACyT 179454 grants.

## References

- 1 Y. Pei, Y. Gao and X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7830–7832.
- 2 M. J. Rodriguez-Valazquez, M. C. Blanco, R. Lourido, C. Vazquez-Valazquez, E. Pastor, G. A. Planes, J. Rivas and M. A. Lopez-Quintela, *Langmuir*, 2008, **24**, 12690–12694.
- 3 P. Maity, S. Xie, M. Yamauchi and T. Tsukuda, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4027–4037.
- 4 K. M. Harkness, Y. Tang, A. Dass, J. Pan, N. Kothalawala, V. J. Reddy, D. E. Cliffler, B. Demeler, F. Stellacci, O. M. Bakr and J. A. McLean, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4269–4274.
- 5 H. Qian, Y. Zhu and R. Jin, *ACS Nano*, 2009, **3**, 3795–3803.
- 6 H. Qian, Y. Zhu and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4583–4585.
- 7 Y. Pei, N. Shao, Y. Gao and X. C. Zeng, *ACS Nano*, 2010, **4**, 2009–2020.
- 8 O. Lopez-Acevedo, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Häkkinen and C. M. Aikens, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8210–8218.
- 9 T. G. Schaaff and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 2630–2641.

- 10 A. Guerrero-Martínez, J. L. Alonso-Gómez, B. Auguie, M. M. Cid and L. M. Liz-Marzán, *Nano Today*, 2011, **6**, 381–400.
- 11 R. Jin, S.-K. Eah and Y. Pei, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4026.
- 12 M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3754–3755.
- 13 M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5883–5885.
- 14 M. Haruta and M. Daté, *Appl. Catal., A*, 2001, **222**, 427–437.
- 15 M.-C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293–346.
- 16 E. S. Andreiadis, M. R. Vitale, N. Mezailles, X. Le Goff, P. Le Floch, P. Y. Toullec and V. Michelet, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 10608–10616.
- 17 T. Zhou, M. Rong, Z. Cai, C. J. Yang and X. Chen, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4103–4106.
- 18 L. Shang, L. Yang, F. Stockmar, R. Popescu, V. Trouillet, M. Bruns, D. Gerthsen and G. U. Nienhaus, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4155–4160.
- 19 C. E. Roman-Velazquez, C. Noguez and I. L. Garzon, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 12035–12038.
- 20 M.-R. Goldsmith, C. B. George, G. Zuber, R. Naaman, D. H. Waldeck, P. Wipf and D. N. Beratan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 63–67.
- 21 H. Yao, M. Saeki and K. Kimura, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 15909–15915.
- 22 C. Noguez and I. L. Garzón, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 757–771.
- 23 N. Berova, K. Nakanishi and R. W. Woody, *Circular dichroism, principles and applications*, Wiley-VCH, New York, 2nd edn, 2000.
- 24 J. Liu, J. Alvarez and A. E. Kaifer, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1381–1383.
- 25 T. Li, H. G. Park, H.-S. Lee and S.-H. Choi, *Nanotechnology*, 2004, **15**, S660.
- 26 A. O. Govorov, Z. Fan, P. Hernandez, J. M. Slocik and R. R. Naik, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 1374–1382.
- 27 I. Lieberman, G. Shemer, T. Fried, E. Kosower and G. Markovich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4855–4857.
- 28 C. Noguez, A. Sánchez-Castillo and F. Hidalgo, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1038–1044.
- 29 C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 99–104.
- 30 E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón and L. C. Balbás, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **70**, 165403.
- 31 J. W. Zwanikken, P. Guo, C. A. Mirkin and M. Olvera de la Cruz, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 16368–16373.
- 32 P. Guo, R. Sknepnek and M. Olvera de la Cruz, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6484–6490.
- 33 I. Dolamic, S. Knoppe, A. Dass and T. Bürgi, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 798.
- 34 F. Hidalgo, A. Sánchez-Castillo, I. L. Garzón and C. Noguez, *Eur. Phys. J. D*, 2009, **52**, 179–182.
- 35 A. Sánchez-Castillo, C. Noguez and I. L. Garzón, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1504–1505.
- 36 C. Gautier and T. Bürgi, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 483–492.
- 37 H. Yao, *Curr. Nanosci.*, 2008, **4**, 92–97.
- 38 I. L. Garzón, J. A. Reyes-Nava, J. I. Rodríguez-Hernández, I. Sigal, M. R. Beltrán and K. Michaelian, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **66**, 073403.
- 39 T. Tsukuda, H. Tsunoyama and Y. Negishi, in *In Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*, Elsevier, Amsterdam, 2008, p. 373.
- 40 H. Yao, T. Fukui and K. Kimura, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 14968–14976.
- 41 P. Pykko and J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 276.
- 42 H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic and O. Schuster, *Chem. Phys.*, 2005, **311**, 151–161.
- 43 Additionally, we tested the force tolerance using smaller values than  $0.005 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$ , confirming the convergence for all cases.
- 44 J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 2745.
- 45 X. Xing, R. M. Danell, I. L. Garzón, K. Michaelian, M. N. Blom, M. M. Burns and J. H. Parks, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **72**, 081405.
- 46 F. Hidalgo and C. Noguez, *ACS Nano*, 2013, **7**, 513–521.
- 47 A. M. Angulo and C. Noguez, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 5834–5838.
- 48 D.-e. Jiang, *Nanoscale*, 2013, **5**, 7149–7160.
- 49 L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edn, 2004.
- 50 F. Hidalgo, A. Sánchez-Castillo and C. Noguez, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **79**, 075438.
- 51 F. Hidalgo and C. Noguez, *Phys. Status Solidi B*, 2010, **247**, 1889–1897.
- 52 A. Sánchez-Castillo and C. Noguez, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 9640–9644.
- 53 T. Udayabhaskararao and T. Pradeep, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1553–1564.
- 54 H. Häkkinen, M. Walter and H. Grönbeck, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 9927–9931.
- 55 M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck and H. Häkkinen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, **105**, 9157–9162.
- 56 H. Häkkinen, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 443.
- 57 A. B. Buda and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6006–6012.
- 58 We are interested in comparing silver and gold compounds with similar chirality to elucidate how the metallic species contributes to optical activity. We use a mathematical tool capable of quantifying chirality based on molecular symmetry, independent of its physical and chemical manifestations. Hausdorff chirality measure<sup>57</sup> ( $\bar{H}$ ) is employed to quantify, and thus to compare, the chirality of  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  and  $\text{Au}_{55}\text{SCH}_3$  compounds, in a similar way to those made by Garzón and coworkers to quantify chirality in bare and passivated Au NPs.<sup>38,59</sup>  $\bar{H}$  is based on Hausdorff's concept of distances between sets, in agreement with following notion: although a couple of enantiomorphs (molecules or any object) cannot be superposed by any rotation–translation, they can be overlapped in such a way that at least parts of them coincide. In this way, let  $Q$  and  $Q'$  denote two enantiomorphs, non-empty and bounded sets of points. The Hausdorff distance  $h(Q, Q')$  between  $Q$  and  $Q'$



- can be expressed as the smallest number  $\delta = h(Q, Q')$ , such that a spherical ball of radius  $\delta$  centered at any point of  $Q$  contains at least one point of  $Q'$ , and *vice versa* a spherical ball of radius  $\delta$  centered at any point of  $Q'$  contains at least one point of  $Q$ . Hence, through a set of rotation–translation operations, it is possible to find the maximal overlap between enantiomorphs, which can be associated directly as a measurement of their chirality, independent of their orientation. Such mathematical artifices should have the following properties: (a) be continuous, (b) normalized to the interval  $[0,1]$ , (c) equal to zero if and only if the enantiomorph is achiral, and (d) dependent on shape but not on size. It is necessary to remark that we will assume that two compounds with similar  $\bar{H}$  have similar chirality, but it does not mean that they exhibit similar optical activity, because it depends on its geometrical and electronic description. Hence,  $\bar{H}$  is helpful to separate structural and electronic contributions from optical activity.
- 59 I. Garzón, M. Beltrán, G. González, I. Gutiérrez-González, K. Michaelian, J. Reyes-Nava and J. Rodríguez-Hernández, *Eur. Phys. J. D*, 2003, **24**, 105–109.
- 60 Electron transitions around the Fermi level were not taken into account in the calculation of optical absorption. This means that intraband transitions are not considered.
- 61 C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19797–19800.
- 62 R. W. Burgess and V. J. Keast, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 21016–21021.
- 63 The optical absorption coefficient,  $\alpha$ , is given in terms of the dielectric function as:  $\alpha(\omega) = 2 \frac{\omega}{n(\omega)c} \varepsilon''(\omega)$ , where  $c$  is the speed light,  $n(\omega)$  is the refraction index, and  $\varepsilon''(\omega)$  is the imaginary part of the dielectric function, with  $n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} \varepsilon'(\omega) + \sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)}}$ . Here,  $\varepsilon'(\omega)$ , the real part of the dielectric function, is obtained from the Kramers–Kronig relationships. For a detail discussion the reader can consult ref. 64.
- 64 H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, World Scientific, Singapore, 3rd edn, 1990.

## Capítulo 9

# Contribución de la quiralidad intrínseca del ligando, número de ligandos y tamaño de la nanopartícula a la respuesta quiróptica del complejo.

En los capítulos previos hemos mostrado que cuando un ligando aquiral se adsorbe en un nanocúmulo aquiral es posible que el complejo final sea quiral y ópticamente activo. Tal actividad óptica tiene un origen diferente dependiendo de la especie metálica del nanocúmulo. En el caso de plata, su actividad óptica se origina en la inexistencia de un plano de simetría común entre el nanocúmulo y el ligando, mientras que en el caso de oro la actividad óptica se origina principalmente por la distorsión o quiralidad inducida en el nanocúmulo por la adsorción misma. Además, mostramos que el sitio donde se lleva a cabo la adsorción define la forma y magnitud de los espectros de CD, mientras que la intensidad del espectro es modulada por la orientación del ligando, de tal manera que aquellos complejos que exhiben una mayor quiralidad, mostrarán una intensidad en su espectro mayor para un sitio de adsorción dado. Igualmente, al comparar la actividad óptica de los complejos de plata y oro concluimos que los espectros de CD son más intensos para éstos últimos respecto a los primeros.

Una de las observaciones experimentales más sobresalientes al respecto de la actividad óptica de las nanopartículas metálicas protegidas con ligandos es que la intensidad de su espectro de CD aumenta con el tamaño de la nanopartícula [18, 39], y que, además, son capaces de aumentar la señal de CD de un ligando inherentemente quiral [41]. Sin embargo, hasta ahora no es claro el origen de este aumento en la intensidad del CD. Por un lado,

podría ser que la señal quiróptica de un sólo ligando adsorbido se incremente al aumentar el tamaño de la nanopartícula. O, por otro lado, podría ocurrir que al aumentar la superficie de la nanopartícula, el número de ligandos adsorbidos también se incremente. Sin embargo, más allá de un aumento de la señal de CD del ligando quiral, lo que se observa experimentalmente es el surgimiento de una nueva señal de CD totalmente diferente a la de las entidades constituyentes [18, 39]. Esto se corrobora con los resultados mostrados en los dos capítulos anteriores, donde nuestros constituyentes aquirales e inópticamente activos en lo individual, se vuelven ópticamente activos una vez que la adsorción se lleva a cabo. Sin embargo, hasta ahora no hemos discutido las características de los espectros de CD obtenidos cuando el ligando es inherentemente quiral.

En este capítulo nos proponemos hacer un análisis preliminar al respecto. En la sección 9.1 estudiamos la actividad óptica generada por la adsorción de tres ligandos diferentes e inherentemente quirales en el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ , en la sección 9.2 estudiamos diferentes número de ligandos, tanto aquirales como quirales, adsorbidos sobre el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ , y en la sección 9.3 hacemos el estudio respecto a la relación entre el tamaño del nanocúmulo y la intensidad de la actividad óptica del complejo.

Es necesario mencionar que en este capítulo se aprecia más el valor de la metodología desarrollada para el cálculo del CD, pues al aumentar el número de átomos del complejo la demanda computacional crece. Gracias a la versatilidad de nuestro código fue posible realizar los cálculos para sistemas tan grandes como el formado por el nanocúmulo con 309 átomos metálicos, algo que resultaría imposible dentro de la metodología de TDDFT con los alcances y metodologías computacionales actuales. Estos resultados preliminares resultan muy interesantes, y marcan claras directrices a seguir en un trabajo futuro con el objetivo identificar la viabilidad de un mecanismo capaz de incrementar la señal quiróptica de nanopartículas metálicas protegidas con ligandos, al igual que sus posibles aplicaciones.

## 9.1. Quiralidad intrínseca del ligando: casos $\text{Ag}_{55}-\text{SCH}_3$ , $\text{Ag}_{55}-\text{Lcys}$ y $\text{Ag}_{55}-\text{Lpen}$ .

Para observar cómo se modifica la actividad óptica de ligandos inherentemente quirales al ser adsorbidos en nanocúmulos metálicos, primeramente calculamos el espectro de CD de los enantiómeros izquierdo de la cisteína (Lcys) y de la penicilamina (Lpen), los cuales se

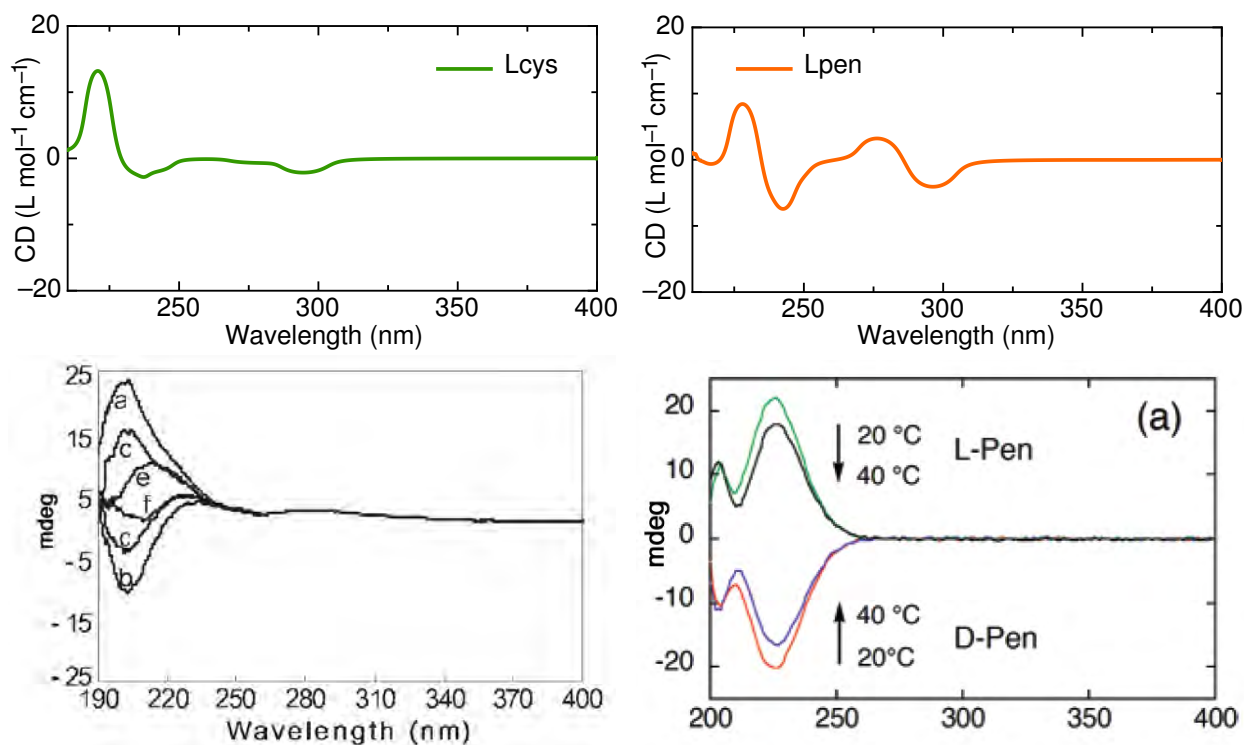


Figura 9.1: Espectros de CD de la Lcys (verde) y de la Lpen (naranja) calculados a través de nuestra metodología. Ambos espectros aparecen en la región de UV, además son muy similares entre sí y muestran nula actividad óptica en la región del visible. En la parte inferior se muestran los espectros experimentales reportados. En el caso de la Lcys, la curva está denotada como (a) en el panel inferior izquierdo (extraído de [39]), mientras que la Lpen se muestra en el panel inferior derecho (extraído de [11]).

muestran en los páneles superiores de la figura 9.1. Recordemos que el metanotiol ( $\text{SHCH}_3$ ) empleado como ligando en los dos capítulos previos es aquiral por lo que su espectro de CD es nulo. Como sabemos, la actividad óptica de estos ligandos ocurre en el UV, siendo sus espectros de CD muy parecidos entre sí. En los páneles inferiores de la misma figura, se muestran los espectros de CD de la Lcys (panel izquierdo, la curva denotada como (a), extraído de [39]) y Lpen (derecha, extraído de [11]). En general, observamos una descripción adecuada de nuestros espectros teóricos respecto a los experimentales, tomando en cuenta que los cálculos de DFT subestiman los estados excitados por lo que habr a un corrimiento de nuestros espectros calculados hacia el rojo. Recordemos que los espectros de CD medidos dependen de múltiples factores experimentales, como son la temperatura, la concentración y el solvente en el cual se realiza la medición, factores que no son considerados en los cálculos teóricos.

Hemos escogido trabajar con el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  por el hecho de que su distorsión es prácticamente nula, a diferencia de la observada en oro, como ya ha sido discutido. De esta manera, tratamos de disminuir los posibles efectos asociados a la distorsión del nanocúmulo, enfocándonos en aquellos estrictamente asociados a la simetría del complejo en su totalidad. Al igual que en el caso  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$ , la adsorción de estos dos ligandos se lleva a cabo a través del átomo de azufre. No hemos explorado si para esta clase de ligandos la adsorción se lleva a cabo a través de otro grupo funcional, debido a que el objetivo es distinguir cómo influye la diferencia del ligando en la actividad óptica del complejo bajo el mismo proceso de adsorción. Entonces, empleando la misma metodología que en los dos capítulos previos, y descrita en la sección 6.4, construimos únicamente los complejos bridge-face para los complejos  $\text{Ag}_{55}\text{-Lcys}$  y  $\text{Ag}_{55}\text{-Lpen}$ , permitiéndoles que alcancen su configuración de mínima energía para, posteriormente, calcular su espectro de CD. Decidimos no incluir en este estudio los casos top ni bridge-edge puesto que, como fue discutido en los capítulos 7 y 8, la configuración bridge-face resulta ser la más estable.

Los complejos obtenidos deben ser ópticamente activos, puesto que los ligandos no presentan ni un sólo plano de simetría por lo que el complejo en su totalidad tampoco presenta ni uno sólo. La figura 9.2 muestra los espectros de CD de estos complejos: la línea verde corresponde al  $\text{Ag}_{55}\text{-Lcys}$ , la naranja al  $\text{Ag}_{55}\text{-Lpen}$  y la azul denota el caso  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$ , discutida en el capítulo 7, todos en un arreglo bridge-face. Primeramente observamos que, a pesar de que los ligandos intrínsecamente quirales son ópticamente activos en la región del UV (ver figura 9.1), los complejos son ópticamente activos a lo largo de todo el espectro de energías estudiado, de manera similar a los resultados obtenidos para el caso  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$ . Respecto a la intensidad de la señal quiróptica, los tres complejos exhiben una muy similar como ocurre para los ligandos individuales Lcys y Lpen, aunque como fue discutido en el capítulo 7, para el caso del complejo  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  la intensidad depende fuertemente de la orientación del  $\text{SCH}_3$ . Respecto a la forma de los espectros de CD, se aprecia que estos son distinguibles entre sí, exhibiendo ciertas diferencias y similitudes, a saber: (a) el espectro de CD del arreglo  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$  es muy diferente al de los otros dos complejos, siendo similar únicamente en la magnitud de su intensidad; (b) los espectros de CD de  $\text{Ag}_{55}\text{-Lcys}$  y  $\text{Ag}_{55}\text{-Lpen}$  son muy similares entre sí en determinados intervalos de energía; por ejemplo, entre 0 y 1.5 eV así como de 3 a 4.5 eV la similitud es relevante, aunque en el resto del espectro de energía se observan claras diferencias.

De tal modo que para el arreglo bridge-face, las diferencias en los espectros de CD son notorias, permitiendo que los espectros sean distinguibles entre sí. Sin embargo, como veremos

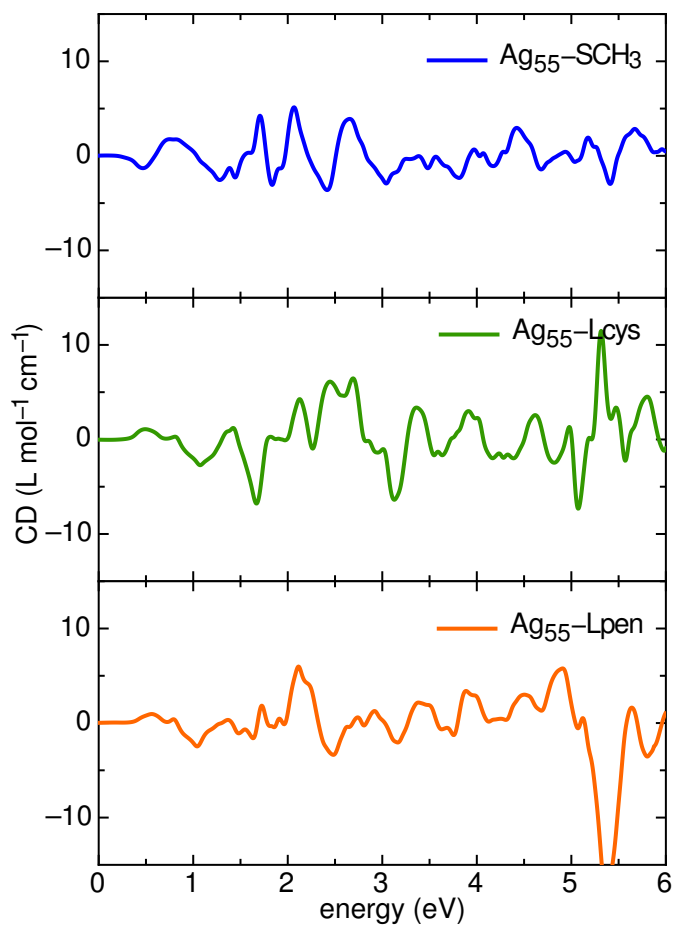


Figura 9.2: Espectros de CD para los arreglos bridge-face de los complejos Ag<sub>55</sub>-SCH<sub>3</sub> (azul), Ag<sub>55</sub>-Lcys (verde) y Ag<sub>55</sub>-Lpen (naranja).

en la siguiente sección, el número de ligandos así como su arreglo sobre la superficie, resultan fundamentales para definir la actividad óptica del complejo, más allá de si los ligandos son quirales o no.

## 9.2. Número de ligandos y arreglo disimétrico: casos Ag<sub>55</sub>-(SCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> y Ag<sub>55</sub>-(Lcys)<sub>n</sub> con $n = 2, 3$ .

Construiremos ahora diferentes arreglos empleando como ligandos el metiltiol y la Lcys, esto es, un ligando aquiral y otro quiral. Nuevamente utilizaremos el nanocúmulo Ag<sub>55</sub>, asumiendo que permanece aquiral después de la adsorción; sin embargo, es necesario confirmar

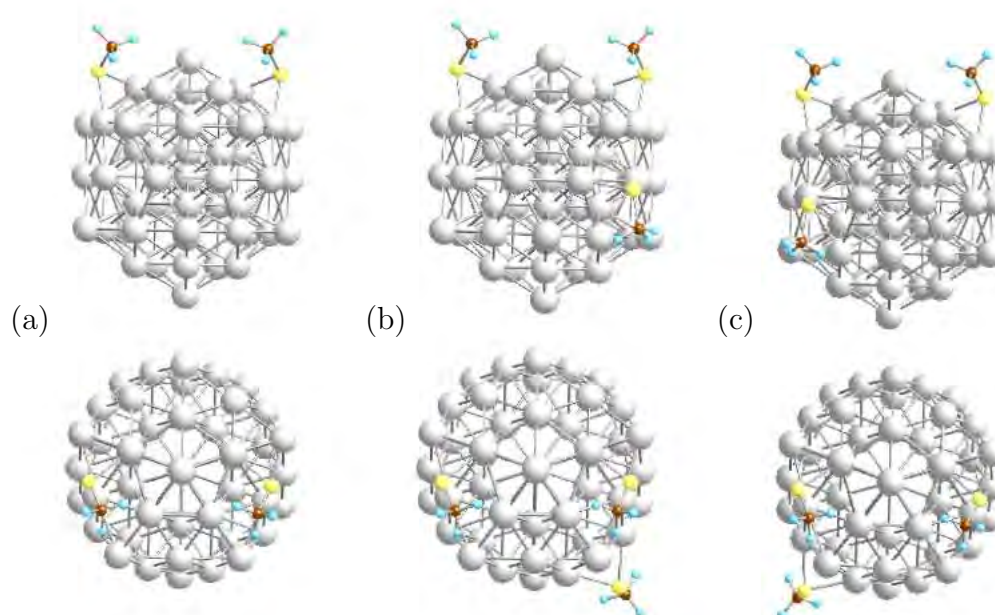


Figura 9.3: Diferentes arreglos de  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_n$ . En (a) se tiene una configuración con  $n = 2$ , que resulta aquiral, mientras que en (b) y (c), con  $n = 3$ , se muestran configuraciones quirales en el arreglo y que son enantiómeros entre sí. La fila superior e inferior solo difieren en el tipo de vista.

en un futuro que, bajo la adsorción de más de un ligando, el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$  conserva su alta simetría. Los ligandos serán adsorbidos mediante una configuración bridge-face ya que, como hemos mencionado, resulta ser la de más baja energía para este tamaño de nanocúmulo. La figura 9.3 muestra los tres arreglos considerados para el complejo  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_n$ . En (a) se muestra el arreglo con dos ligandos ( $n = 2$ ) construido de modo tal que el complejo conserva un plano de simetría que cruza por su centro geométrico. En (b) se adsorbe un tercer ligando ( $n = 3$ ) de tal modo que rompe totalmente la simetría del complejo. Esto es, a pesar de que el ligando es aquiral el arreglo de los 3 ligandos en la superficie del nanocúmulo genera que la simetría total del complejo sea quiral. En (c) se muestra el enantiómero de (b), que se consigue sólo cambiando el sitio de adsorción del tercer ligando. Es decir, el arreglo de los tres ligandos es lo que genera la quiralidad del complejo. Ahora, en la figura 9.4 se muestran los arreglos equivalentes empleando a la Lcys como ligando, esto es,  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_n$ , con  $n = 2$  en (a) y  $n = 3$  para (b) y (c). Sin embargo, hay diferencias fundamentales en la quiralidad de estos complejos. Mientras que en  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_n$  su quiralidad viene definida por el arreglo de los ligandos, para  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_n$ , además del arreglo, debe considerarse la quiralidad inherente de los ligandos. De tal manera que, mientras que el arreglo mostrado en la figura 9.3(a) es claramente aquiral, su equivalente mostrado en la figura 9.4(a) no lo es,

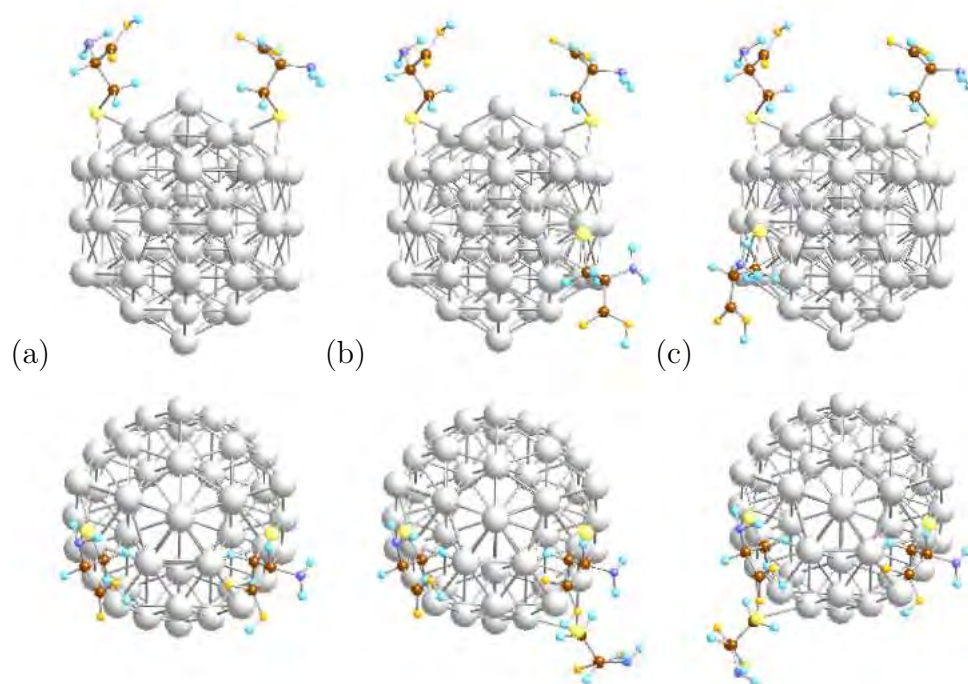


Figura 9.4: Los arreglos descritos en la figura 9.3, ahora se construyen para el complejo  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_n$ . En (a) se tienen configuraciones con  $n = 2$  mientras que en (b) y (c) con  $n = 3$ . La fila superior e inferior solo difieren en el tipo de vista.

ya que la imagen espejo de la Lcys es la Dcys. Si se reemplazara un ligando Lcys por Dcys en esta configuración, entonces el arreglo sí sería una configuración aquiral.

Discutamos los espectros de CD. Del lado izquierdo de la figura 9.5 se muestran los espectros de  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_n$ , mientras que del lado derecho los de  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_n$ . Es claro que el espectro de CD exhibido por  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_2$  debe ser prácticamente nulo, pues al presentar un plano de simetría resulta aquiral. Esto se confirma y se muestra en el panel superior izquierdo de la figura 9.5 denotado por la curva en color negro. Este espectro de CD aunque no es totalmente nulo sí es de intensidad muy pequeña como se muestra en el panel inferior izquierdo de la misma figura. El origen de esta actividad óptica puede deberse a que los  $\text{SCH}_3$  se encuentren ligeramente desalineados de los planos de simetría del nanocúmulo, como fue discutido para la configuración bridge-face en el capítulo 7. En el panel superior izquierdo de la figura 9.5 los espectros en azul y rojo corresponden a los arreglos quirales  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_3$  descritos en la figura 9.3(b) y (c). Es evidente que ambos espectros sólo difieren por un signo, como es de esperarse para enantiómeros. Comparando los espectros de CD con el de un sólo ligando (panel superior de la figura 9.2) observamos que el mero mecanismo de adsorber tres ligandos aquirales en un arreglo quiral aumenta la actividad óptica en más de 10 veces,



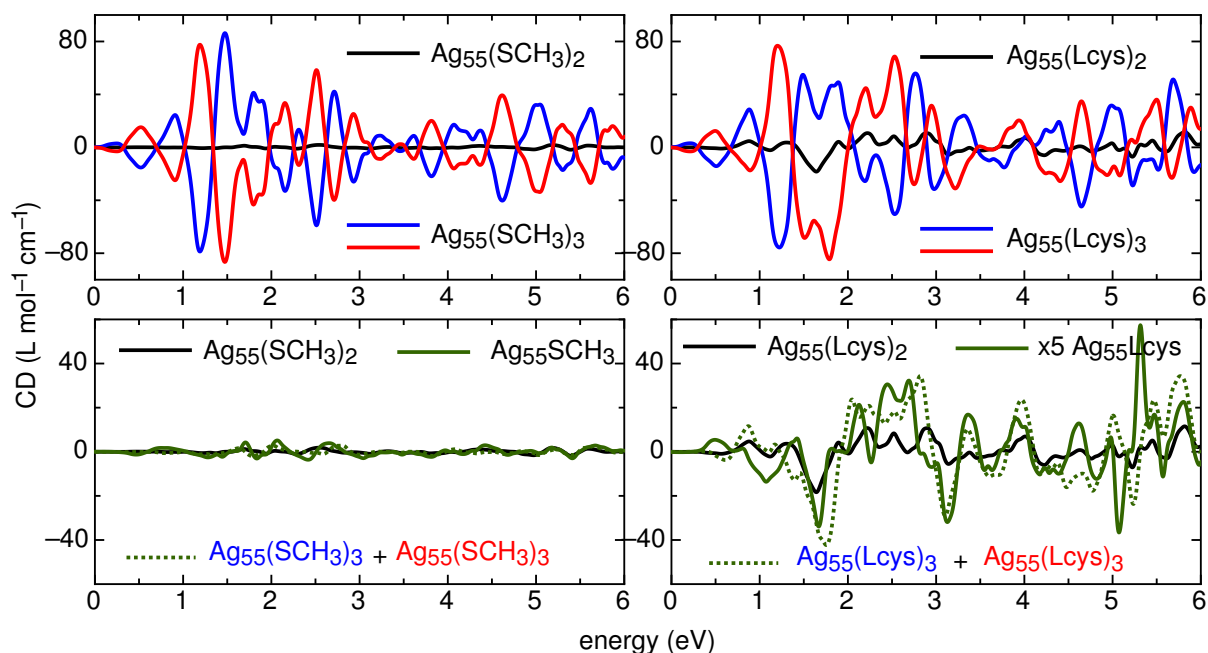


Figura 9.5: Los paneles superiores muestran los espectros de CD para los arreglos  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_n$  (izquierda) descritos en la figura 9.3 y los correspondientes a los arreglos  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_n$  (derecha) descritos en la figura 9.4. Los espectros en negro corresponden a los arreglos en (a) mientras que azul y rojo a los arreglos (b) y (c). En el panel inferior se muestran la suma de los espectros de CD azul y rojo en línea verde punteada. Para cada caso y por comparación el espectro de un sólo ligando adsorbido en el nanocúmulo se incluye en línea continua verde.

siendo la forma del espectro totalmente diferente al de un sólo ligando adsorbido. El origen de esta actividad óptica tan intensa está directamente relacionado con el arreglo de los ligandos más que con la contribución de los ligandos en sí (que son inópticamente activos). Es decir, el modo en que fueron adsorbidos los ligandos genera un complejo notablemente quiral que exhibe un espectro de CD muy intenso. Así, al igual que para el caso del complejo  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_2$ , es posible construir un complejo  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_3$  cuyo arreglo sea aquiral, el cual exhibirá un espectro de CD prácticamente nulo. Por lo anterior, es claro que el arreglo que forman los ligandos al adsorberse en el nanocúmulo resulta fundamental para definir la quiralidad y actividad óptica del complejo.

Del lado derecho panel superior de la figura 9.5 se muestran los correspondientes espectros de CD para los complejos  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_n$  discutidos en la figura 9.4(a) (en negro), (b) (azul) y (c) (rojo). Mientras que el arreglo  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_2$  exhibe una actividad óptica nula, el arreglo  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_2$  no, debido a la quiralidad intrínseca de los ligandos. Sin embargo, su

intensidad es pequeña respecto a la exhibida por los enantiómeros  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_3$ , que a simple vista pareciera que fueran espectros de enantiómeros difiriendo sólo en un signo. Además, la similitud entre los espectros de CD de  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_3$  y  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_3$  es notable, no sólo en la intensidad del CD sino además en la forma del espectro en prácticamente todo el rango de energías. Esto confirma lo que ya se había observado en trabajos previos: más allá de la quiralidad de los ligandos, el arreglo de éstos alrededor del nanocúmulo predomina en la quiralidad del complejo, independientemente de si se emplean ligandos quirales o aquirales [35, 36, 38].

Para mostrar la contribución propia de los ligandos, en los paneles inferiores de la misma figura 9.5 se muestra la suma de los correspondientes espectros azul y rojo denotada por la línea verde punteada. Para el caso  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_3$  (lado izquierdo) la suma genera un espectro prácticamente nulo, que evidencia que los arreglos son realmente enantiómeros; en el mismo panel se incluye el espectro generado por un sólo ligando en línea verde continua igualmente nulo a las escalas mostradas. Sin embargo, la situación cambia para el caso del ligando inherentemente quiral, discutido en el panel inferior derecho. Pese a que los espectros azul y rojo parecieran idénticos, excepto por un signo, al realizar la suma de éstos se obtiene un espectro (línea verde punteada) cuya intensidad es de la mitad que el exhibido por uno de los complejos. Más aún, al comparar tal diferencia con el espectro de CD generado por un sólo ligando, el  $\text{Ag}_{55}-\text{Lcys}$ , la forma del espectro también prevalece, mientras que la intensidad se incrementa notablemente. De tal manera que para una mejor comparación, el espectro de CD de un ligando es reescalado por un factor de 6, como se muestra en la línea continua verde en el panel inferior derecho. En la misma figura, se incluye el espectro del complejo  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_2$ , que como discutimos anteriormente, no es nulo debido a la quiralidad intrínseca de los ligandos, manteniendo la forma del espectro de CD de la suma de los arreglos  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_3$  aunque de menor intensidad.

Por la discusión anterior, se observa que el incremento de número de ligandos adsorbidos en el nanocúmulo puede incrementar de manera notable la actividad óptica del complejo. Además, corroboramos que el arreglo de ligandos resulta fundamental en la respuesta óptica del complejo, más que la quiralidad inherente de los ligandos. La conclusión al respecto de la suma de los espectros requiere una discusión más extensa. Supongamos una situación experimental ideal en el que se realiza la adsorción del ligando  $\text{SCH}_3$  en el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ . Existen muchos factores experimentales que pudieran influir en la muestra obtenida; sin embargo, por simplicidad, asumamos que se alcanzan a sintetizar los enantiómeros  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_3$ . Estos complejos son ópticamente activos por su arreglo, más que por sus

constituyentes; en otras palabras, el origen de su actividad óptica se debe a una quiralidad de arreglo, no de sus constituyentes. Dado que no existe ninguna disimetría en la muestra, se sintetizarán por igual ambos enantiómeros. Si se mide el espectro de CD de la muestra final, que será racémica tanto por los constituyentes como por el arreglo, exhibirá una señal nula, como ya ha sido discutido. Es hasta el momento en que se realiza la separación enantiomérica, como la realizada en el trabajo de Dolamic y colaboradores en nanocúmulos de oro [36] que se distinguirá su actividad óptica. Vayamos ahora al caso en que el ligando es intrínsecamente quiral. Nuevamente asumamos que tenemos una situación experimental ideal donde se adsorbe Lcys en el nanocúmulo  $\text{Ag}_{55}$ , obteniendo una síntesis constituida por ambos complejos  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_3$ . Ahora, los complejos son quirales en el arreglo y también por sus constituyentes. Si es posible realizar la separación enantiomérica (referida al arreglo no a los constituyentes, puesto que en la solución no está presente la Dcys), observaremos que el espectro de CD entre ellos sólo difieren aparentemente en un signo, y que al comparar con el espectro de un  $\text{Ag}_{55}-(\text{SCH}_3)_3$  es prácticamente el mismo. Sin embargo, si medimos el espectro de CD de la muestra sintetizada, esto es sin realizar la separación enantiomérica, no exhibirá un espectro nulo sino uno definido prácticamente por el generado por un sólo ligando en el nanocúmulo. Es decir, basándonos en nuestros resultados, parecería que la quiralidad de arreglo exhibida por los complejos se anula en la muestra sintetizada, generando únicamente un aumento drástico en la señal quiróptica de un ligando adsorbido en el nanocúmulo.

La discusión anterior está basada en los resultados observados en este trabajo y son preliminares. Se requiere por tanto hacer una exploración más exhaustiva al respecto. Por ejemplo, observar si esta misma tendencia se observa para complejos  $\text{Ag}_{55}-(\text{Lcys})_n$ , con  $n > 3$ .

### 9.3. Tamaño del nanocúmulo: casos $\text{Ag}_n-\text{Lcys}$ con $n = 55, 147$ y $309$ .

A continuación estudiaremos el espectro de CD de los complejos  $\text{Ag}_{147}-\text{Lcys}$  y  $\text{Ag}_{309}-\text{Lcys}$  y los compararemos con el  $\text{Ag}_{55}-\text{Lcys}$  ya mostrado previamente. Justamente se ha establecido al tamaño de la nanopartícula como el principal factor asociado al aumento de la actividad óptica en esta clase de complejos. En la sección 6.1.2 describimos estructuralmente estos tres tamaños que exhiben simetría icosaedra y que se muestran en la figura 6.3. Dado que es nuestro interés distinguir las contribuciones generadas por el tamaño del nanocúmulo a la actividad óptica del complejo, emplearemos a la Lcys como ligando, además que en todos los

casos la adsorción se llevará a cabo en un sitio bridge-face. Dado que los nanocúmulos  $\text{Ag}_{147}$  y  $\text{Ag}_{309}$  exhiben en su superficie átomos con número de coordinación nueve mientras que el  $\text{Ag}_{55}$  no, la adsorción de la Lcys se llevará a cabo en sitios bridge-face de número de coordinación 8. Tales consideraciones tienen como objetivo tratar de distinguir las contribuciones a la actividad óptica estrictamente del tamaño. En la figura 9.6 se muestra únicamente la faceta donde se lleva a cabo la adsorción para los tres tamaños diferentes. Es necesario hacer notar la dimensión de la faceta del nanocúmulo conforme aumenta su tamaño respecto al del ligando. De hecho, mientras que el área de la faceta del  $\text{Ag}_{147}$  casi duplica su tamaño respecto al del  $\text{Ag}_{55}$ , la del  $\text{Ag}_{309}$  es casi el triple.

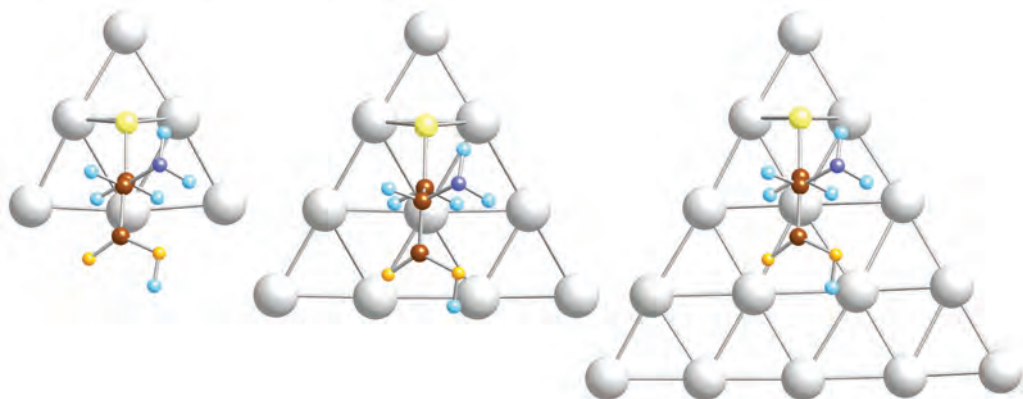


Figura 9.6: **Faceta donde se lleva a cabo la adsorción para los complejos  $\text{Ag}_{55}$ -Lcys,  $\text{Ag}_{147}$ -Lcys y  $\text{Ag}_{309}$ -Lcys.**

La figura 9.7 muestra los espectros de CD para los tres diferentes tamaños descritos. Al comparar los espectros de CD observamos una gran similitud entre ellos en el intervalo de energías por debajo de 2 eV. Por arriba de este valor, los espectros resultan muy diferentes entre sí, no habiendo concordancia en la altura de los picos ni en su signo en general. Sin embargo, debemos señalar que la intensidad de los espectros de CD sí es totalmente diferente: el espectro de CD del  $\text{Ag}_{147}$ -Lcys duplicó su intensidad respecto al exhibido por el  $\text{Ag}_{55}$ -Lcys, mientras que para el caso  $\text{Ag}_{309}$ -Lcys es más de 5 veces mayor.

El origen de este aumento en la intensidad de la actividad óptica es totalmente diferente al observado cuando se incrementa el número de ligandos, expuesto en la sección anterior. Tratemos de alcanzar a distinguir el origen de este aumento en la intensidad del CD. Para ello, emplearemos el concepto de la medida de la quiralidad de Hausdorff,  $\overline{H}$ , empleada en la discusión del capítulo 8. Recordemos que todo sistema que sea aquiral exhibirá un va-

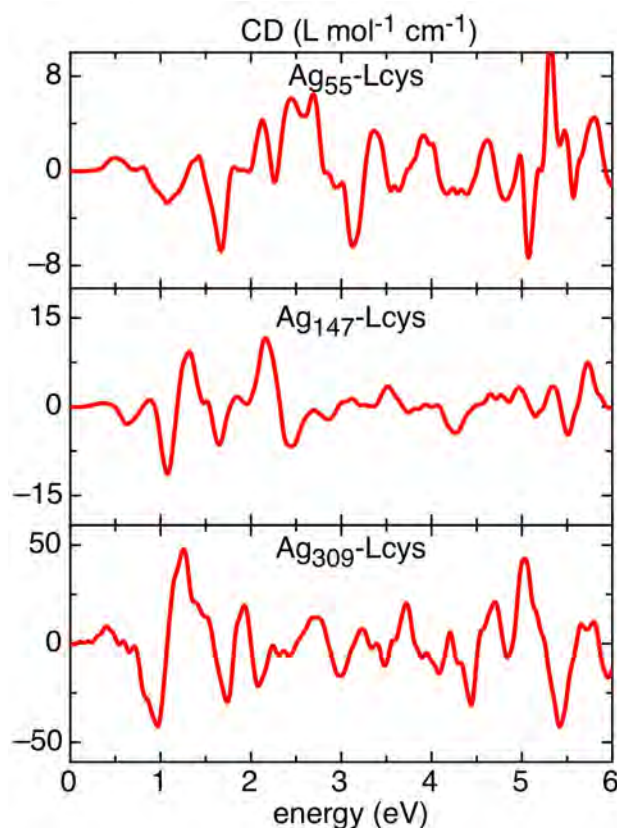


Figura 9.7: Espectros de CD para los complejos  $\text{Ag}_{55}\text{-Lcys}$  (superior),  $\text{Ag}_{147}\text{-Lcys}$  (central) y  $\text{Ag}_{309}\text{-Lcys}$  (inferior).

lor de  $\bar{H} = 0.000$  o al menos cercano a cero. Sin embargo, por definición de  $\bar{H}$ , ésta debe ser independiente del tamaño del sistema, de modo tal que adopta valores dentro del intervalo de  $[0, 1]$  (ver apéndice C). Ahora bien, la adsorción de la Lcys en el nanocúmulo conducirá a que  $\bar{H} > 0.000$  debido a la quiralidad inherente del ligando, e independientemente del tamaño del nanocúmulo, pues los tres exhiben la misma simetría. Sin embargo, consideramos que la medida de Hausdorff será diferente en los tres complejos, de tal modo que  $\bar{H}_{\text{Ag}_{55}\text{Lcys}} > \bar{H}_{\text{Ag}_{147}\text{Lcys}} > \bar{H}_{\text{Ag}_{309}\text{Lcys}}$ . Esto es, la quiralidad exhibida por el complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-Lcys}$ , será mayor respecto a los otros dos tamaños de los complejos. La razón por la que creemos esto es la siguiente. Recordemos que el cálculo de  $\bar{H}$  no distingue la naturaleza atómica de las especies, simplemente calcula cuán semejante es una colección de puntos (definidos por las coordenadas atómicas) de su imagen espejo ideal. Entonces, la absorción del ligando genera un relieve que distorsiona la alta simetría del nanocúmulo metálico. Para el  $\text{Ag}_{55}$ , tal relieve es considerable al compararlo con su propio tamaño, por lo que exhibirá un  $\bar{H}$  mayor a todos. Para los nanocúmulos  $\text{Ag}_{147}$  y  $\text{Ag}_{309}$  la presencia y el tamaño mismo del

relieve disminuirá, por lo tanto su  $\overline{H}$  será menor.

Por lo tanto, como discutimos en el capítulo 8, para sistemas con un mayor número  $\overline{H}$  debería de exhibir una mayor intensidad en los espectros de CD. Sin embargo, por la suposición anterior respecto a  $\overline{H}$ , en el caso del estudio de tamaño el comportamiento es contrario: el complejo que exhibe un mayor  $\overline{H}$  mostrará un CD menos intenso, mientras que aquel que presenta un  $\overline{H}$  menor tendrá un CD más intenso. Asumiendo nuevamente que las adsorción de la molécula no distorsiona de manera importante los nanocúmulos, entonces deducimos que el único mecanismo presente capaz de aumentar la intensidad de CD es de carácter electrónico. Es decir, posiblemente existe una mayor presencia de estados electrónicos ocupados y vacíos capaces de contribuir a la actividad óptica de estos complejos cuando se incrementa el tamaño del nanocúmulo metálico. Igualmente, la diferencia en la forma de los espectros de CD podría deberse precisamente a que la densidad de estados electrónicos de los 3 complejos es totalmente diferente, debido justamente al incremento del tamaño.

Las conclusiones anteriores son preliminares, por lo que es necesario estudiar en un futuro su validez. Es necesario volver a mencionar que es en el estudio del tamaño, y en general a lo largo de todo el presente trabajo, donde se aprecia la conveniencia de nuestra metodología, la cual permite realizar el cálculo del espectro de CD de un sistema tan grande como el Ag<sub>309</sub>, lo cual exige una demanda computacional de tiempo y memoria importante. Por describir someramente el tiempo de cómputo requerido, la tabla 9.1 muestra cómo escala la demanda de tiempo conforme el tamaño del nanocúmulo se incrementa para el cálculo (serial) del CD de los complejos. Para los nanocúmulos de 55 y 147 átomos fue suficiente utilizar un procesador Mac Pro dual quad core a 2.26 Ghz, 32 GB de RAM. Sin embargo, para el nanocúmulo de 309 átomos, se utilizó un procesador Intel Intel Xeon CPU E7-8837 a 2.67GHz con 512 GB de RAM, con la siguiente capacidad aproximada de 800 Gigaflops por procesador.

Tabla 9.1: **Tiempo de cómputo demandado para el cálculo del dicroísmo circular para los 3 tamaños estudiados de nanocúmulos.**

Caso	Tiempo (horas)
Ag <sub>55</sub> -Lcys	0.5
Ag <sub>147</sub> -Lcys	14
Ag <sub>309</sub> -Lcys	550



## Parte V

# Conclusiones y perspectivas





# Conclusiones

Como hemos mostrado a lo largo de este trabajo, existen muchos factores asociados a la actividad óptica de nanopartículas metálicas protegidas con ligandos. Con los resultados obtenidos en los tres capítulos anteriores, podemos alcanzar conclusiones importantes respecto a este fenómeno.

1. La absorción óptica lineal es incapaz de distinguir diferencias estructurales pequeñas en esta clase de complejos, tales como orientación del ligando o el sitio de adsorción. Incluso dos nanocúmulos con igual simetría y tamaño pero diferente especie metálica, exhiben una respuesta óptica muy similar. En cambio, el espectro de CD se muestra como una herramienta muy sensible a tales variaciones estructurales y de especie capaz de detectar tales diferencias.
2. Hay mecanismos bien marcados que contribuyen, en mayor o menor grado, a la actividad óptica de estos complejos y que son característicos de los constituyentes: por parte de la nanopartícula metálica, su especie química y su tamaño, mientras que el tipo de ligando y su quiralidad inherente también lo hacen de manera importante.
3. Es necesario identificar el sitio en la nanopartícula metálica donde se lleva a cabo la adsorción del ligando. Aunque hay mecanismos que prevalecen sobre la contribución del sitio de adsorción, esta determinación de la manera en que se lleva a cabo la adsorción resulta fundamental, ya que si la adsorción se lleva a cabo entre dos o tres átomos metálicos, con seguridad la orientación del ligando estará fuertemente restringida, lo cual es un factor que puede modular la actividad óptica del complejo. Además, el sitio de adsorción más estable del ligando genera un espectro de CD que es característico del ligando.
4. El proceso de adsorción del ligando puede generar distorsiones en la nanopartícula metálica que contribuyan en la actividad óptica del complejo. Por ejemplo, en nuestros casos observados los nanocúmulos de plata presentaban una distorsión mínima de su

estructura en comparación con la observada en los nanocúmulos de oro. Esto conduce a que los nanocúmulos de oro pueden exhibir una contribución a la actividad óptica asociada a una quiralidad inducida en el propio nanocúmulo. Aunque este mecanismo no fue observado en plata, es posible que aparezca en otros tamaños.

5. La quiralidad inducida en el nanocúmulo de oro genera una actividad óptica que prácticamente define la que observa el complejo. Esto se ha confirmado con diferentes resultados experimentales donde se señala que la actividad óptica de complejos de oro viene definida por la distorsión del nanocúmulo, independientemente de los ligandos utilizados [36].
6. Por efectos relativistas, el nanocúmulo de oro exhibe una riqueza de estados ocupados cercanos al nivel de Fermi mucho mayor que el observado en un arreglo similar de plata, contribuyendo de manera importante a la respuesta quiróptica del complejo.
7. Tres mecanismos resultan determinantes en la actividad óptica de estos complejos: el arreglo de los ligandos entorno a la nanopartícula, el tamaño de la nanopartícula y si la adsorción le induce una quiralidad a la nanopartícula. Hemos encontrado que estos tres mecanismos son los que principalmente contribuyen en la intensidad de la actividad óptica. Por ejemplo, en el estudio de tamaño que realizamos, el complejo  $\text{Ag}_{309}\text{-Lcys}$  exhibía un espectro de CD 5 veces mayor que el exhibido por el complejo  $\text{Ag}_{55}\text{-Lcys}$ , mientras que la adsorción de 3 ligandos en un arreglo disimétrico era capaz de incrementar la señal de CD hasta en un factor de 10.

Una conclusión relevante es respecto al aumento de la intensidad del CD de ligandos inherentemente quirales al ser adsorbidos en nanopartículas metálicas. A lo largo de este trabajo lo que hemos observado es, más que un aumento en la señal de CD del ligando, un surgimiento de una señal de CD totalmente nueva, independiente de la generada por los constituyentes. Simplemente, el nanocúmulo icosaedral  $\text{Ag}_{55}$  y el ligando  $\text{SHCH}_3$  son inópticamente activos en lo individual, mientras que el complejo formado por ellos, el  $\text{Ag}_{55}\text{SCH}_3$ , puede exhibir actividad óptica. Más aún, mientras que la Lcys exhibe actividad óptica en el UV, el complejo  $\text{Ag}_{55}\text{Lcys}$  exhibe actividad óptica en regiones donde la Lcys individualmente no. Por lo anterior, consideramos que más allá de identificar un aumento en la señal quiróptica de ligandos quirales al adsorberse en nanopartículas metálicas, lo que se observa es el surgimiento de una respuesta quiróptica totalmente diferente, asociada a todos los factores estructurales que discutimos y exploramos en este trabajo.

# Perspectivas y trabajo futuro

Es claro que hay otros factores relevantes en la actividad óptica que no han sido explorados. Por ejemplo podemos citar los siguientes:

1. Ausencia del grupo tiol en el ligando. Se ha reportado ampliamente que es la afinidad química entre el átomo de azufre y los átomos metálicos la responsable del proceso de adsorción de ligandos que contienen el grupo tiol. Es posible que existan otro tipo de ligandos que no contengan este grupo funcional y que puedan adsorberse en nanopartículas metálicas. Esto abriría la posibilidad de que otro tipo de ligandos carentes al grupo tiol también pudiera adsorberse en nanopartículas metálicas y generar un nueva clase de complejos ópticamente activos.
2. Simetría de la nanopartícula. En este trabajo hemos estudiado únicamente una simetría del nanocúmulo, esto es, la icosaedral. Es necesario explorar si las conclusiones observadas en este trabajo se mantienen para otras simetrías, como la octaedral por ejemplo, y distinguir cuáles mecanismos son inherentes a la simetría y cuáles son independientes de ésta. Un estudio de esta magnitud sería deseable pues en la síntesis de nanopartículas metálicas en muchas ocasiones se tienen diferentes tamaños y simetrías, por lo que alcanzar la síntesis de una sólo simetría de nanopartícula sería muy complicado o costoso.

Quizás el más ambicioso de todas estas ideas futuras es tratar de comprender cómo se asocian todos los mecanismos anteriores en la señal quiróptica de nanopartículas metálicas protegidas con ligandos. Por ejemplo, hemos concluido que un arreglo quiral de ligandos puede incrementar la señal de CD hasta en 10 veces, mientras que el aumento de tamaño del nanocúmulo lo hace en un factor de 5. Podríamos preguntarnos, ¿cómo se conjugan estos mecanismos para generar la señal final del complejo  $\text{Ag}_{309}(\text{Lcys})_3$ ? Igualmente es necesario preguntarnos si la contribución de la quiralidad inherente de los ligandos, como fue discutido en la sección 9.2, se mantiene al aumentar el tamaño del nanocúmulo. Además, en el caso de oro que exhibe una distorsión del nanocúmulo, ¿cómo se acopla este mecanismo al arreglo disimétrico de los ligandos y al tamaño del nanocúmulo para definir la señal quiróptica del

complejo? Pareciera, desde el punto de vista de los resultados alcanzados en este trabajo, que la actividad óptica generada podría ser más controlable al emplear nanopartículas de plata que oro, debido precisamente a que los primeros no exhiben una distorsión tan fuerte como la exhibida por los de oro. Sin embargo, esto debe ser corroborado en un futuro, tanto teórica como experimentalmente. Al alcanzar la respuesta a tales interrogantes, se habrá dado un paso importante para la comprensión y predicción de la actividad óptica de esta clase de complejos, lo cual sería fundamental para sus futuras aplicaciones.

Es cierto que un control total de la actividad óptica de esta clase de complejos dista aún mucho de ser alcanzada. Sin embargo, esperamos que este trabajo ayude a la comprensión de este sorprendente e interesante fenómeno, y que contribuya a mejorar los métodos de simulación de esta propiedad, así como a desarrollar nuevos experimentos capaces de controlar la quiralidad de estos complejos, y que conduzcan a controlar su respuesta quiróptica.

# Apéndices



# Apéndice A

## Deducción del tensor molecular

$$\tilde{G}_{\alpha\beta}(\omega).$$

En este apéndice mostramos la deducción del tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}(\omega)$  asociado al CD de todo sistema molecular. Es extraído de nuestro trabajo previo de maestría [51], pero consideramos que es necesario incluirlo.

### A.1. Desarrollo Multipolar del Campo Electromagnético

Es fundamental dentro del desarrollo teórico de este trabajo, el mostrar la relación entre las propiedades del campo electromagnético incidente, en forma de una onda luminosa, con las propiedades microscópicas del medio con el que interactúa. Para ello, comenzaremos recordando que todo campo electromagnético, en particular que cambie armónicamente con el tiempo, puede reescribirse en términos de una densidad de carga  $\rho(\mathbf{r}, t)$  y de una densidad de corriente  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  igualmente dependientes del tiempo. Y dado que tales densidades de carga y corriente pueden expresarse como diferentes contribuciones multipolares, entonces este campo de radiación también se puede expresar como un desarrollo multipolar eléctrico y magnético. Si un haz de luz monocromática incide en nuestro sistema inducirá densidades de carga y de corrientes oscilantes que constituyen la razón física de la luz dispersada por el medio.

Recordemos primeramente que el momento dipolar eléctrico  $\mu_\alpha$ , el momento cuadrupolar



eléctrico  $\theta_{\alpha\beta}$  y el momento dipolar magnético  $m_\gamma$  se definen como [9]:

$$\begin{aligned}\mu_\alpha &= \int r_\alpha \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \\ \Theta_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2} \int (3r_\alpha r_\beta - r^2 \rho(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta}) d^3\mathbf{r}, \\ m_\gamma &= \frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \int r_\alpha J_\beta(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r},\end{aligned}$$

donde los subíndices  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  generalizan las tres coordenadas cartesianas. Hacemos referencia sólo a estos términos multipolares porque son los términos contribuyentes de importancia en el caso dinámico. Por otro lado, los potenciales escalar y vectorial dinámicos se define como:

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t') &= \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}, t')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d^3\mathbf{r}, \\ A_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t') &= \frac{\mu\mu_0}{4\pi} \int \frac{J_\alpha(\mathbf{r}, t')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d^3\mathbf{r},\end{aligned}$$

donde el potencial vectorial  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t')$  fue expresado en términos de las componentes rectangulares como  $A_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t')$ , siendo  $\mathbf{R}$  puntos del campo mientras que  $\mathbf{r}$  hace referencia a puntos de las fuentes. Con las definiciones (A.1.1) y (A.1.2), podemos ahora revisar a detalle el desarrollo para el caso en que las densidades de carga y corriente dependen del tiempo. Debido a que consideramos que la onda monocromática oscila armónicamente en el tiempo dependiendo de una frecuencia angular  $\omega$ , las respectivas densidades de carga y corriente quedan expresadas de la forma:

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}(\mathbf{r}, t') &= \rho(\mathbf{r}) e^{-i\omega t'}, \\ \tilde{J}_\alpha(\mathbf{r}, t') &= J_\alpha(\mathbf{r}) e^{-i\omega t'};\end{aligned}$$

donde  $t'$  se refiere al tiempo de retardo  $t' = t - \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}{c}$ . Sustituyendo  $t'$  en el argumento de la exponencial se obtiene

$$-i\omega t' = -i\omega \left( t - \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}{c} \right) = i(k|\mathbf{R} - \mathbf{r}| - \omega t),$$

donde  $k = \omega/c$ . De este modo, los potenciales escalares y vectoriales (A.1.2) del campo electromagnético producidos por estas densidades de carga y de corriente oscilantes en el

tiempo se reescriben como:

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) &= \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r})e^{i(k|\mathbf{R}-\mathbf{r}|-\omega t)}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} d^3\mathbf{r}, \\ A_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) &= \frac{\mu\mu_0}{4\pi} \int \frac{J_\alpha(\mathbf{r})e^{i(k|\mathbf{R}-\mathbf{r}|-\omega t)}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} d^3\mathbf{r},\end{aligned}$$

Si las dimensiones del sistema que contiene a las densidades de carga y corriente son muy pequeñas con respecto a la longitud de onda del haz incidente, estos potenciales retardados dados por las ecuaciones (A.1.3) y (A.1.3) pueden ser desarrollados en potencias de  $\mathbf{r}$ , esto es, en un desarrollo de Taylor [9, 83], por lo que podemos desarrollar la parte del integrando  $\frac{e^{ik|\mathbf{R}-\mathbf{r}|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|}$  de la ecuación (A.1.3) de modo tal que:

$$\begin{aligned}\frac{e^{ik|\mathbf{R}-\mathbf{r}|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} &= \frac{e^{ikR}}{R} \left[ 1 + \frac{R_\alpha r_\alpha}{R^2} + \frac{1}{2} \left( \frac{3R_\alpha R_\beta r_\alpha r_\beta}{R^4} - \frac{r^2}{R^2} \right) - \frac{ikR_\alpha r_\alpha}{R} \right. \\ &\quad \left. - \frac{ik}{2} \left( \frac{3R_\alpha R_\beta r_\alpha r_\beta}{R^3} - \frac{r^2}{R} \right) - \frac{k^2 R_\alpha R_\beta r_\alpha r_\beta}{2R^2} + \dots \right],\end{aligned}$$

donde  $R^n = |\mathbf{R}|^n$ . Entonces, sustituyendo el desarrollo (A.1) en la expresión del potencial escalar (A.1.3) y utilizando las definiciones (A.1.1) y (A.1.1) obtenemos su correspondiente desarrollo multipolar:

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \approx \phi(\mathbf{R}, t) &= \frac{e^{i(kR-\omega t)}}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \left( \frac{R_\alpha \mu_\alpha}{R^2} + \frac{R_\alpha R_\beta \Theta_{\alpha\beta}}{R^4} - \frac{ikR_\alpha \mu_\alpha}{R} \right. \\ &\quad \left. - \frac{ikR_\alpha R_\beta \Theta_{\alpha\beta}}{R^3} - \frac{k^2 R_\alpha R_\beta \sum_i e_i r_{i\alpha} r_{i\beta}^{(0)}}{2R^2} + \dots \right).\end{aligned}$$

De manera similar, el desarrollo respectivo del potencial vectorial dado por la ecuación A.1.3 queda dada como [9, 83]:

$$\begin{aligned}A_\alpha(\mathbf{R}, t) &= -\frac{\mu\mu_0}{4\pi R} e^{i(kR-\omega t)} \left( \frac{\epsilon_{\alpha\beta\gamma} R_\beta m_\gamma}{R^2} + \frac{ick\mu_\alpha}{n} \right. \\ &\quad \left. - \frac{ik\epsilon_{\alpha\beta\gamma} R_\beta m_\gamma}{R} + \frac{ickR_\beta \sum_i e_i r_{i\alpha} r_{i\beta}}{2nR^2} + \dots \right),\end{aligned}$$

donde fue necesario emplear el principio de conservación de la carga eléctrica, dado como

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t); \quad (\text{A.1-3})$$

el cual se reescribe para nuestras densidades de carga (A.1.3) y (A.1.3) como

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) = i\omega\rho(\mathbf{r}), \quad (\text{A.1.-3})$$

al igual que aplicamos el hecho de que  $c/n = \omega/k$ . Entonces, con ayuda de los desarrollos (A.1) y (A.1)) podemos calcular el campo eléctrico radiado debido a que  $E_\alpha = \partial A_\alpha / \partial t - \nabla_\alpha \phi$ . Tomando en cuenta que la dirección de propagación es a lo largo de  $\mathbf{R}$ , por lo que es conveniente escribir  $\mathbf{R}$  en términos del vector de propagación  $\mathbf{n}$ ,  $R_\alpha = Rn_\alpha/n$ , el desarrollo del campo eléctrico radiado a distancias grandes tales que  $kR \gg 1$  queda descrito como [1]:

$$E_\alpha(\mathbf{R}, t) = \frac{\omega^2 \mu \mu_0}{4\pi R} e^{i(kR - \omega t)} \left[ \left( \mu_\alpha - \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} \mu_\beta \right) - \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta m_\gamma - \frac{i\omega}{3c} \left( n_\beta \Theta_{\alpha\beta} - \frac{n_\alpha n_\beta n_\gamma}{n^2} \Theta_{\beta\gamma} \right) + \dots \right].$$

De este modo se ha obtenido la expresión que describe el campo eléctrico radiado por una densidad de carga y corriente oscilante armónicamente en el tiempo, debido a diferentes contribuciones multipolares eléctricas y magnéticas a distancias muy lejanas de la fuente. Por último, el campo magnético  $\mathbf{B}(\mathbf{R}, t)$  es siempre transversal debido a que  $\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}, t) = 0$ , por lo que para una onda plana se cumple que:

$$B_\alpha(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta E_\gamma(\mathbf{R}, t), \quad (\text{A.1.-5})$$

que manifiesta la estrecha relación entre ambos campos.

## A.2. Solución de un sistema cuántico perturbado por radiación electromagnética

Dado que el objetivo del presente trabajo es realizar el cálculo numérico de la actividad óptica de un sistema cuántico, en esta sección se desarrolla la expresión analítica asociada al CD, dentro del Sistema Internacional de Unidades, siguiendo el planteamiento propuesto por Barron en su texto [1]. Para ello, se considera el problema a través de un modelo semiclásico; es decir, un sistema cuántico perturbado por radiación electromagnética.

El Hamiltoniano de un sistema cuántico en presencia de un campo escalar eléctrico externo  $\phi$  puede ser escrito como:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \sum_i V_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + I + \sum_i e\phi(\mathbf{r}_i, t), \quad (\text{A.2.0})$$

donde  $\mathbf{p}$  representa el operador de momento lineal,  $e$  y  $m$  representan la carga y la masa en reposo del electrón respectivamente, los índices  $i$  y  $j$  se suman sobre todos los  $N$  electrones del sistema,  $V_i(\mathbf{r}_i)$  es la energía potencial del iésimo electrón dentro del campo generado por todos los núcleos iónicos, el tercer término representa la interacción coulombiana entre electrones,  $I$  representa la interacción entre los núcleos iónicos y el último término representa la interacción entre los electrones y el campo escalar externo. Cuando un electrón es perturbado armónicamente por una onda electromagnética, el operador momento  $\mathbf{p}$  se reemplaza por  $\mathbf{p} = \mathbf{p}' - e\mathbf{A}$  [12], donde  $\mathbf{A}$  es el potencial vectorial electromagnético. Así, el Hamiltoniano (A.2) se reescribe como [10]:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i [\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}]^2 + \sum_i V_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + I + \sum_i e\phi(\mathbf{r}_i, t). \quad (\text{A.2.0})$$

Desarrollando el término  $(\mathbf{p}' - e\mathbf{A})^2$  y considerando  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , denominada norma de Coulomb, el Hamiltoniano total perturbado (A.2) puede expresarse por dos contribuciones:

$$H = H_0 + H', \quad (\text{A.2.0})$$

siendo  $H_0$  el Hamiltoniano no perturbado dado por

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \sum_i V_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + I,$$

y  $H'$  es la parte perturbativa dada por

$$H' = -\frac{e}{m} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{2m} e^2 |A|^2 + \sum_i e\phi(\mathbf{r}_i, t).$$

Barron y Gray [57], aprovechando la libertad de elección de norma, demostraron que el término perturbativo (A.2.1) puede expresarse como un desarrollo multipolar de la forma

$$H' = e(\phi)_0 - \mu_\alpha (E_\alpha)_0 - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} (E_{\alpha\beta})_0 - m_\alpha (B_\alpha)_0 + \dots, \quad (\text{A.2.1})$$

donde  $\mu_\alpha$  y  $\Theta_{\alpha\beta}$  son el momento dipolar<sup>1</sup> y cuadrupolar eléctrico respectivamente y  $m_\alpha$  el momento dipolar magnético [9] definidos en la sección A.1;  $E_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha E_\beta$  y el subíndice 0 indica que el campo o el gradiente son considerados en el origen.

Así entonces, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, dada por

$$H|\psi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle, \quad (\text{A.2.1})$$

puede reescribirse para el Hamiltoniano perturbado A.2

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H_0\right)|\psi\rangle = H'|\psi\rangle, \quad (\text{A.2.1})$$

donde  $|\psi\rangle$  son las eigenfunciones del sistema perturbado que en general son dependientes del tiempo y  $H'$  está dada por el desarrollo multipolar (A.2). Tomando como base las eigenfunciones  $|\psi_j(0)\rangle$  del Hamiltoniano no perturbado, podemos expresar de forma general las eigenfunciones dependientes del tiempo  $|\psi_n\rangle$  del Hamiltoniano perturbado (A.2):

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |\psi_j(0)\rangle e^{-i\omega_j t}, \quad (\text{A.2.1})$$

donde  $c_j$  son los coeficientes de la combinación lineal y son en general dependientes del tiempo y  $\omega_j = W_j/\hbar$ , siendo  $W_j$  el eigenvalor de la eigenfunción  $|\psi_j(0)\rangle$ . Podemos construir las eigenfunciones  $|\psi_n\rangle$  del Hamiltoniano (A.2) empleando el desarrollo dado por la ecuación (A.2), de modo que puedan ser expresadas de la forma [1, 84]:

$$|\psi_n\rangle = \left\{ |\psi_n(0)\rangle + \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta^*)_0 + \tilde{e}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + \tilde{f}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t},$$

con el coeficiente  $c_j$  de la ecuación (A.2) definido como:

$$c_j = \tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta^*)_0 + \dots \quad (\text{A.2.-1})$$

De este modo, los coeficientes y con ello las eigenfunciones del Hamiltoniano perturbado dependen del propio desarrollo de la perturbación. Así, el resolver el Hamiltoniano (A.2) implica encontrar los coeficientes  $\tilde{a}_{jn\beta}$ ,  $\tilde{b}_{jn\beta}$ ,  $\tilde{c}_{jn\beta}$ , etc., en (A.2). Para ello, es necesario tener

---

<sup>1</sup>En este trabajo denotaremos el momento dipolar eléctrico mediante  $\mu$ , acorde con la notación empleada en la literatura del tema, en lugar de utilizar  $\mathbf{p}$  como se acostumbra. Esto sólo para evitar posteriores confusiones al relacionar el momento dipolar eléctrico con el operador de momento del sistema cuántico.

presente que el campo eléctrico  $(\tilde{E}_\beta)_0$  oscila armónicamente con el tiempo, por lo que se puede escribir de la forma

$$\begin{aligned}(\tilde{E}_\beta)_0 &= \tilde{E}_\beta^{(0)} e^{-i\omega t}, \\ (\tilde{E}_\beta^*)_0 &= \tilde{E}_\beta^{(0)} e^{i\omega t},\end{aligned}$$

de modo tal que  $\tilde{E}_\beta^{(0)}$  es independiente del tiempo. Calculemos primero el término  $\frac{\partial}{\partial t}|\psi_n\rangle$ ,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}|\psi_n\rangle &= \frac{\partial}{\partial t} \left\{ |\psi_n(0)\rangle + \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t} \\ &= -i\omega_n \left\{ |\psi_n(0)\rangle + \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t} \\ &\quad + i\omega \sum_{j \neq n} [-\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle e^{-i\omega_n t},\end{aligned}$$

que al multiplicar por el factor  $i\hbar$  se obtiene

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial}{\partial t} &= \hbar \left\{ \omega_n |\psi_n(0)\rangle + \omega_n \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right. \\ &\quad \left. - \omega \sum_{j \neq n} [-\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t}.\end{aligned}$$

Ahora, sabiendo que  $H|\psi_n(0)\rangle = \hbar\omega_n|\psi_n(0)\rangle$  entonces el término  $H|\psi_n\rangle$  en (A.2) es:

$$H|\psi_n\rangle = \hbar \left\{ \omega_n |\psi_n(0)\rangle + \sum_{j \neq n} \omega_j [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t}.$$

La expresión del término perturbativo dada por el desarrollo (A.2), al multiplicar por la función perturbada  $|\psi_n\rangle$ , implica que cada uno de los términos del desarrollo multipolar

multiplica a cada uno de los elementos de  $|\psi_n\rangle$ . Esto es:

$$\begin{aligned}
H'|\psi_n\rangle &= e(\phi)_0 \left\{ |\psi_n(0)\rangle \right. \\
&+ \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \left. \right\} e^{-i\omega_n t} \\
&- \mu_\alpha(E_\alpha)_0 \left\{ |\psi_n(0)\rangle \right. \\
&+ \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \left. \right\} e^{-i\omega_n t} \\
&- \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}(E_{\alpha\beta})_0 \left\{ |\psi_n(0)\rangle \right. \\
&+ \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \left. \right\} e^{-i\omega_n t} + \dots .
\end{aligned}$$

Sin embargo, el desarrollo del potencial dado por la ecuación (A.2) está en términos de la parte real del campo eléctrico y magnético complejo; es decir,

$$(E_\alpha)_0 = \frac{1}{2}[(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0]; \quad (B_\alpha)_0 = \frac{1}{2}[(\tilde{B}_\beta)_0 + (\tilde{B}_\beta^*)_0]; \quad (\text{A.2.-12})$$

donde debemos recordar que la parte oscilatoria  $e^{-i\omega t}$  está implícita en los términos  $(\tilde{E}_\beta)_0$  y  $(\tilde{B}_\beta)_0$ . De esta manera, al efectuar el producto (A.2), considerando la ausencia de cargas libres y despreciando las interacciones no lineales de los campos, se obtiene:

$$\begin{aligned}
H'|\psi_n\rangle &= -\frac{1}{2} \left\{ \mu_\beta[(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] + m_\beta[(\tilde{B}_\beta)_0 + (\tilde{B}_\beta^*)_0] \right. \\
&+ \left. \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}[(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] + \dots \right\} |\psi_n(0)\rangle e^{-i\omega_n t}.
\end{aligned}$$

Así entonces, empleando (A.2), (A.2) y (A.2) sustitu 'imos en (A.2) y obtenemos

$$\begin{aligned}
&- \hbar \sum_{j \neq n} [(\omega_{jn} - \omega) \tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + (\omega_{jn} + \omega) \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 \\
&+ (\omega_{jn} - \omega) \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle e^{-i\omega_n t} \\
&= -\frac{1}{2} \left\{ \mu_\beta[(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] + m_\beta[(\tilde{B}_\beta)_0 + (\tilde{B}_\beta^*)_0] \right. \\
&+ \left. \frac{1}{3} \Theta_{\beta\gamma}[(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + (\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0] + \dots \right\} |\psi_n(0)\rangle e^{-i\omega_n t},
\end{aligned}$$

donde  $\omega_{jn} = \omega_j - \omega_n$ . Para calcular los coeficientes  $\tilde{a}_{jn\beta}, \tilde{b}_{jn\beta}, \dots$  multiplicamos ambos lados de (A.2) por  $\langle \psi_j(0)|$ , integramos sobre todo el espacio y comparamos término a término. El lado izquierdo de la igualdad, por condición de ortonormalidad, se reduce a los coeficientes

respectivos, mientras que el lado derecho relaciona los valores esperados entre los estados  $\langle \psi_j(0) |$  y  $|\psi_n(0)\rangle$ :

$$\begin{aligned}
& -\hbar \sum_{j \neq n} [(\omega_{jn} - \omega) \tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + (\omega_{jn} + \omega) \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 \\
& + (\omega_{jn} - \omega) \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + (\omega_{jn} + \omega) \tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 \\
& + (\omega_{jn} - \omega) \tilde{e}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + (\omega_{jn} + \omega) \tilde{f}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + \dots] \\
& = -\frac{1}{2} \left\{ \langle \psi_j(0) | \mu_\beta | \psi_n(0) \rangle [(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] \right. \\
& + \langle \psi_j(0) | m_\beta | \psi_n(0) \rangle [(\tilde{B}_\beta)_0 + (\tilde{B}_\beta^*)_0] \\
& \left. + \frac{1}{3} \langle \psi_j(0) | \Theta_{\beta\gamma} | \psi_n(0) \rangle [(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + (\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0] + \dots \right\}.
\end{aligned}$$

Igualando los términos izquierdo y derecho en (A.2) según la expresión del campo electromagnético, los primeros seis coeficientes quedan dados de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
\tilde{a}_{jn\beta} &= \frac{\langle j | \mu_\beta | n \rangle}{2\hbar(\omega_{jn} - \omega)}; \\
\tilde{b}_{jn\beta} &= \frac{\langle j | \mu_\beta | n \rangle}{2\hbar(\omega_{jn} + \omega)}; \\
\tilde{c}_{jn\beta} &= \frac{\langle j | m_\beta | n \rangle}{2\hbar(\omega_{jn} - \omega)}; \\
\tilde{d}_{jn\beta} &= \frac{\langle j | m_\beta | n \rangle}{2\hbar(\omega_{jn} + \omega)}; \\
\tilde{e}_{jn\beta\gamma} &= \frac{\langle j | \Theta_{\beta\gamma} | n \rangle}{6\hbar(\omega_{jn} - \omega)}; \\
\tilde{f}_{jn\beta\gamma} &= \frac{\langle j | \Theta_{\beta\gamma} | n \rangle}{6\hbar(\omega_{jn} + \omega)};
\end{aligned}$$

donde hemos reemplazado  $|\psi_n(0)\rangle = |n\rangle$  y  $|\psi_j(0)\rangle = |j\rangle$  por simplicidad. De este modo, la función de onda (A.2) queda determinada.

### A.3. Obtención de la expresión analítica de dichroísmo circular

Para alcanzar una expresión que describa el CD mediante las transiciones electrónicas del sistema molecular en cuestión, es necesario efectuar algunas consideraciones. Primeramente,



obtener el valor esperado del momento dipolar eléctrico  $\mu_\alpha$ , lo cual conduce a la existencia de un par de tensores moleculares asociados con la actividad óptica. Posteriormente, es necesario reescribir estos tensores en regiones de resonancia, así como expresarlos de forma simplificada para el caso de sistemas no orientados. Finalmente, relacionar éstos con magnitudes medibles en el laboratorio. Lo anterior es el contenido de la presente sección.

### A.3.1. Tensores Moleculares.

Una vez que se ha logrado construir la función de onda (A.2) del Hamiltoniano perturbado (A.2), entonces podemos emplearla para calcular los valores esperados de diferentes operadores, por ejemplo, los términos del desarrollo multipolar dados por la ecuación (A.2). En particular, nos interesa el valor esperado del momento dipolar eléctrico  $\mu_\alpha$ , de tal modo que podemos construir  $\langle n' | \mu_\alpha | n' \rangle$ , donde  $|n'\rangle$  está dado por (A.2). Revisemos explícitamente el caso de  $\langle n' | \mu_\alpha | n' \rangle$ . El valor esperado del momento dipolar eléctrico  $\mu_\alpha$  está dado como:

$$\mu_\alpha = \langle n' | \mu_\alpha | n' \rangle = \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \sum_{i \neq j} \langle n | \mu_\alpha | j \rangle c_j + \sum_{i \neq j} c_j^* \langle j | \mu_\alpha | n \rangle, \quad (\text{A.3.0})$$

donde  $c_j$  representa todos los coeficientes dados por (A.2),  $c_j^*$  denota su complejo conjugado y además se han omitido las transiciones entre estados excitados de la forma  $\langle j | \mu_\alpha | j \rangle$ . De manera explícita, (A.3.1) es

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = & \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \sum_{i \neq j} \left\{ \langle n | \mu_\alpha | j \rangle [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 \right. \\ & \left. + \tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta^*)_0 + \tilde{e}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + \tilde{f}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + \dots] \right\} \\ & + \sum_{i \neq j} \left\{ \langle j | \mu_\alpha | n \rangle [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta^*)_0 \right. \\ & \left. + \tilde{e}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + \tilde{f}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + \dots] \right\}^* \end{aligned}$$

desarrollando únicamente para los coeficientes  $\tilde{a}_{jn\beta}$  y  $\tilde{b}_{jn\beta}$  se transforma en

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha &= \langle n|\mu_\alpha|n\rangle + \sum_{i \neq j} \left\{ \langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{a}_{jn\beta} [(E_\beta)_0 + i(E_\beta)_0] \right. \\
&\quad + \tilde{a}_{jn\beta}^* [(E_\beta)_0 - i(E_\beta)_0] \langle j|\mu_\alpha|n\rangle + \langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{b}_{jn\beta} [(E_\beta)_0 - i(E_\beta)_0] \\
&\quad \left. + \tilde{b}_{jn\beta}^* [(E_\beta)_0 + i(E_\beta)_0] \langle j|\mu_\alpha|n\rangle + \dots \right\}, \\
&= \langle n|\mu_\alpha|n\rangle + \sum_{i \neq j} \left\{ (E_\beta)_0 [\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{a}_{jn\beta} + \tilde{a}_{jn\beta}^* \langle j|\mu_\alpha|n\rangle] \right. \\
&\quad + i(E_\beta)_0 [\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{a}_{jn\beta} - \tilde{a}_{jn\beta}^* \langle j|\mu_\alpha|n\rangle] \\
&\quad + (E_\beta)_0 [\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{b}_{jn\beta} + \tilde{b}_{jn\beta}^* \langle j|\mu_\alpha|n\rangle] \\
&\quad \left. - i(E_\beta)_0 [\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{b}_{jn\beta} - \tilde{b}_{jn\beta}^* \langle j|\mu_\alpha|n\rangle] + \dots \right\}.
\end{aligned}$$

Ahora bien, debido a que  $\tilde{a}_{jn\beta}^* \langle j|\mu_\alpha|n\rangle = (\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{a}_{jn\beta})^*$ , entonces

$$\begin{aligned}
\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{a}_{jn\beta} + \tilde{a}_{jn\beta}^* \langle j|\mu_\alpha|n\rangle &= 2\text{Re}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{a}_{jn\beta}], \\
\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{a}_{jn\beta} - \tilde{a}_{jn\beta}^* \langle j|\mu_\alpha|n\rangle &= 2\text{Im}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{a}_{jn\beta}], \\
\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{b}_{jn\beta} + \tilde{b}_{jn\beta}^* \langle j|\mu_\alpha|n\rangle &= 2\text{Re}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{b}_{jn\beta}], \\
\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{b}_{jn\beta} - \tilde{b}_{jn\beta}^* \langle j|\mu_\alpha|n\rangle &= 2\text{Im}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{b}_{jn\beta}],
\end{aligned}$$

entonces (A.3.1) se reescribe como

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha &= \sum_{i \neq j} \left\{ 2(E_\beta)_0 \text{Re}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{a}_{jn\beta}] + 2i(E_\beta)_0 \text{Im}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{a}_{jn\beta}] \right. \\
&\quad \left. + 2(E_\beta)_0 \text{Re}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{b}_{jn\beta}] - 2i(E_\beta)_0 \text{Im}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \tilde{b}_{jn\beta}] + \dots \right\}.
\end{aligned}$$

Usando explícitamente los coeficientes (A.2.-23) en la expresión (A.3.1)

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha &= \sum_{i \neq j} \frac{\text{Re}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \langle j|\mu_\beta|n\rangle]}{\hbar(\omega_{jn} - \omega)} (E_\beta)_0 + \sum_{i \neq j} \frac{\text{Im}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \langle j|\mu_\beta|n\rangle]}{\hbar(\omega_{jn} - \omega)} i(E_\beta)_0 \\
&\quad + \sum_{i \neq j} \frac{\text{Re}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \langle j|\mu_\beta|n\rangle]}{\hbar(\omega_{jn} + \omega)} (E_\beta)_0 - \sum_{i \neq j} \frac{\text{Im}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle \langle j|\mu_\beta|n\rangle]}{\hbar(\omega_{jn} + \omega)} i(E_\beta)_0 + \dots,
\end{aligned}$$

que se simplifica a

$$\mu_\alpha = \sum_{i \neq j} \frac{2\omega_{jn} \operatorname{Re}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|\mu_\beta|n\rangle]}{\hbar(\omega_{jn}^2 - \omega^2)} (E_\beta)_0 - \sum_{i \neq j} \frac{2\operatorname{Im}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|\mu_\beta|n\rangle]}{\hbar(\omega_{jn}^2 - \omega^2)} \frac{1}{\omega} (\dot{E}_\beta)_0 + \dots,$$

donde  $(\dot{E}_\beta)_0 = \frac{\partial}{\partial t}(E_\beta)_0 = -i\omega(E_\beta)_0$  y los términos denotados como ... corresponden a los productos entre  $\langle n|\mu_\alpha|j\rangle$  y los coeficientes restantes (A.2.-23)-(A.2.-23).

Siguiendo un desarrollo similar al emplear los demás coeficientes, el valor esperado para el momento dipolar eléctrico  $\mu_\alpha$  está dado por la expresión [1]:

$$\begin{aligned} \mu_\alpha &= \alpha_{\alpha\beta}(E_\beta)_0 + \frac{1}{\omega}\alpha'_{\alpha\beta}(\dot{E}_\beta)_0 + \frac{1}{3}A_{\alpha,\beta\gamma}(E_{\beta\gamma})_0 + \frac{1}{3\omega}A'_{\alpha,\beta\gamma}(\dot{E}_{\beta\gamma})_0 \\ &+ G_{\alpha\beta}(B_\beta)_0 + \frac{1}{\omega}G'_{\alpha\beta}(\dot{B}_\beta)_0 + \dots, \end{aligned}$$

siendo

$$\begin{aligned} \alpha_{\alpha\beta} &= \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \operatorname{Re}(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|\mu_\beta|n\rangle) = \alpha_{\beta\alpha} \\ \alpha'_{\alpha\beta} &= -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \operatorname{Im}(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|\mu_\beta|n\rangle) = -\alpha'_{\beta\alpha} \\ A_{\alpha,\beta\gamma} &= \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \operatorname{Re}(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|\Theta_{\beta\gamma}|n\rangle) = A_{\alpha,\gamma\beta} \\ A'_{\alpha,\beta\gamma} &= -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \operatorname{Im}(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|\Theta_{\beta\gamma}|n\rangle) = A'_{\alpha,\gamma\beta} \\ G_{\alpha\beta} &= \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \operatorname{Re}(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle) \\ G'_{\alpha\beta} &= \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \operatorname{Im}(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle) \end{aligned}$$

Los tensores anteriores (A.3.-22) son denominados *tensores de propiedades moleculares dinámicas*. De manera superficial, podemos señalar que  $\alpha_{\alpha\beta}$ , llamada polarizabilidad simétrica, es el término principal que contribuye a la dispersión y refracción de la luz; la polarizabilidad antisimétrica  $\alpha'_{\alpha\beta}$  es la responsable de la llamada *rotación óptica de Faraday* cuando se activa en presencia de un campo magnético; los términos  $G_{\alpha\beta}$  y  $A'_{\alpha,\beta\gamma}$  generan *birrefringencia magnetoquiral* y *dicroísmo* en presencia de un campo magnético. Los tensores  $G'_{\alpha\beta}$  y  $A_{\alpha,\beta\gamma}$ ,

son responsables de la rotación óptica natural y del CD y para sistemas isotrópicos sólo el primero contribuye al CD como se mostrará en la sección ??, mientras que para sistemas orientados ambos tensores son importantes.

Podemos realizar una simplificación que reescriba a los tensores  $G_{\alpha\beta}$  y  $G'_{\alpha\beta}$  en un solo tensor  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$ . Si definimos

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta} - iG'_{\alpha\beta} \quad (\text{A.3.-22})$$

entonces con las definiciones (A.3.-22) y (A.3.-22)

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{1}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \left\{ \omega_{jn} \text{Re} [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle] + i\omega \text{Im} [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle] \right\}.$$

Como el término  $\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle$  es, en general complejo

$$\begin{aligned} \text{Re} [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle] &= \frac{1}{2} \left\{ [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle] + [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle]^* \right\}, \\ \text{Im} [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle] &= \frac{1}{2} \left\{ [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle] - [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle]^* \right\}, \end{aligned}$$

que conduce a

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\alpha\beta} &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{1}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \left\{ \omega_{jn} [(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) + (\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle)^*] \right. \\ &\quad \left. + \omega [(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) - (\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle)^*] \right\}, \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{1}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \left\{ (\omega_{jn} + \omega) (\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) \right. \\ &\quad \left. + (\omega_{jn} - \omega) (\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle)^* \right\}, \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle)}{\omega_{jn} - \omega} + \frac{(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle)^*}{\omega_{jn} + \omega} \right\}. \end{aligned}$$

Y dado que  $(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle)^* = \langle n | m_\beta | j \rangle \langle j | \mu_\alpha | n \rangle$ , entonces  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$  se reduce a

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle}{\omega_{jn} - \omega} + \frac{\langle n | m_\beta | j \rangle \langle j | \mu_\alpha | n \rangle}{\omega_{jn} + \omega} \right\}. \quad (\text{A.3.-27})$$

De manera similar, se define el tensor

$$\tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma} = A_{\alpha,\beta\gamma} - iA'_{\alpha,\beta\gamma}, \quad (\text{A.3.-27})$$

aunque su desarrollo explícito se omite pues como se demostrará en la sección ??, su contribución al CD en sistemas isotrópicos es nula.

### A.3.2. Transformación del Tensor $G'_{\alpha\beta}$ en regiones de resonancia

En la expresión (A.3.-22), si la energía del campo electromagnético perturbativo  $\hbar\omega$  corresponde a la diferencia de energías entre el estado  $n$  y  $j$ , es decir  $\hbar(\omega_n - \omega_j) = \hbar\omega$ , entonces existirá una singularidad en el tensor  $G'_{\alpha\beta}$  provocando claramente intensidades de órdenes de magnitud infinitas. Esto se debe al hecho de que, al considerar que los niveles de energía son estrictamente discretos, su tiempo de vida media es infinito de acuerdo al principio de incertidumbre Heisenberg [12]. Bajo esta consideración, no sería posible calcular ninguno de los tensores (A.3.-22) dentro de las regiones de absorción. Si deseamos tomar en cuenta el fenómeno de resonancia, es necesario reemplazar los niveles discretos de energía por intervalos de energía de ancho finito, lo cual, nuevamente bajo el esquema del principio de incertidumbre, trasciende en tiempos de vida media igualmente finitos.

El procedimiento es simple: basta reemplazar la función de onda estacionaria

$$\psi_j = \psi_j^{(0)} e^{-i\omega_j t}, \quad (\text{A.3.-27})$$

por una función de onda en estado cuasi-estacionario de la forma

$$\psi_j = \psi_j^{(0)} e^{-i(\omega_j - \frac{1}{2}i\gamma)t}. \quad (\text{A.3.-27})$$

De esta manera, el tiempo de vida media finito de los estados moleculares se puede incorporar en nuestro formalismo desarrollado hasta ahora, cambiando las energías reales  $W_j = \hbar\omega_j$  por una expresión compleja de la energía:

$$\tilde{W}_j = W_j - i\hbar\Gamma, \quad (\text{A.3.-27})$$

o de manera equivalente

$$\tilde{\omega}_j = \omega_j - i\gamma, \quad (\text{A.3.-27})$$

lo cual sustituye en nuestro formalismo la consideración de niveles discretos de energía. Obviamente esta sustitución involucra tanto al estado base como a los excitados, por lo que debemos considerar tanto  $\gamma_n$  como  $\gamma_j$  para cada uno de los estados  $|n\rangle$  y  $|j\rangle$ . Sin embargo, para los propósitos de nuestro trabajo, estamos sólo interesados en transiciones del estado base  $\langle n|$  a estados excitados  $|j\rangle$ , por lo que  $\langle n|$  será considerado estrictamente discreto, su tiempo de vida media infinito y, por lo tanto,  $\gamma_n = 0$ . Entonces, para incorporar el tiempo de vida media finita en los tensores (A.3.-22), en particular para (A.3.-22) en su forma (A.3.1), dentro de las regiones de absorción, basta considerar que  $\omega_{jn}$  es compleja más que real ( $\omega_{jn} \rightarrow \tilde{\omega}_{jn}$ ). De este modo, el denominador en (A.3.1) se transforma del siguiente modo [85]:

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega - i\gamma} + \frac{\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{\omega_{jn} + \omega + i\gamma} \right\}. \quad (\text{A.3.-27})$$

Debemos expresar a (A.3.2) mediante una parte real y una parte imaginaria, por lo que procederemos por el método tradicional de multiplicar y dividir por el complejo conjugado,

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega - i\gamma} \frac{\omega_{jn} - \omega + i\gamma}{\omega_{jn} - \omega + i\gamma} + \frac{\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{\omega_{jn} + \omega + i\gamma} \frac{\omega_{jn} + \omega - i\gamma}{\omega_{jn} + \omega - i\gamma} \right\},$$

que conduce fácilmente a

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ i\gamma \left[ \frac{\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{(\omega_{jn} - \omega)^2 + \gamma^2} - \frac{\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{(\omega_{jn} + \omega)^2 + \gamma^2} \right] + \left[ \frac{(\omega_{jn} - \omega)\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{(\omega_{jn} - \omega)^2 + \gamma^2} + \frac{(\omega_{jn} + \omega)\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{(\omega_{jn} + \omega)^2 + \gamma^2} \right] \right\},$$

que puede reescribirse como

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = G'_{\alpha\beta} + iG''_{\alpha\beta} \quad (\text{A.3.-31})$$

donde [85]

$$G'_{\alpha\beta} = \frac{i}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ \gamma \left[ \frac{\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{(\omega_{jn} - \omega)^2 + \gamma^2} - \frac{\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{(\omega_{jn} + \omega)^2 + \gamma^2} \right], \right.$$

$$G''_{\alpha\beta} = \frac{1}{i\hbar} \left[ \frac{(\omega_{jn} - \omega)\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{(\omega_{jn} - \omega)^2 + \gamma^2} + \frac{(\omega_{jn} + \omega)\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{(\omega_{jn} + \omega)^2 + \gamma^2} \right].$$



## Apéndice B

# El método SIESTA para simulaciones *ab initio* de orden $N$ para materiales

Desde hace algunos años existe la necesidad, dentro de las áreas de investigación en materiales, física y química, de poder realizar cálculos de propiedades de sistemas conformados por cientos de átomos. Con el rápido incremento de la capacidad computacional, los códigos desarrollados han sustituido las metodologías de cálculos empíricos o semiempíricos por los métodos cuánticos *ab initio* o de primeros principios. Sin embargo, el principal problema de estos métodos es que, en general, el costo computacional escala como  $N^3$ , siendo  $N$  el número de átomos.

El método SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) es un método autoconsistente basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Emplea pseudopotenciales estándar que conservan la norma, una combinación lineal de orbitales atómicos numéricos como conjunto base flexible que incluye orbitales múltiple-zeta y orbitales polarizados. Los términos de intercambio y correlación son tratados a través de la aproximación de la densidad local (LDA, Local Density Approximation, y LSDA, Local Spin Density Approximation) o del gradiente generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation). Las funciones base y la densidad electrónica son proyectados sobre una "malla" (grid) del espacio real, con el fin de calcular los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación y los elementos de matriz, a través de un determinado número de operaciones que escala linealmente con el tamaño del sistema. Además las fuerzas y tensiones son también calculadas de manera precisa y eficiente, permitiendo una relajación estructural así como una simulación de la dinámica molecular. La descripción del método puede revisarse en la siguiente referencia [54, 55, 64]. Podemos citar como características generales del método, las siguientes:



1. Utiliza una base atómica flexible, que permite realizar cálculos extremadamente veloces, usando una base mínima, al igual que una rápida convergencia, usando una base múltiple- $\zeta$  polarizada.
2. Emplea pseudopotenciales optimizados que conservan la norma para suavizar los potenciales locales, mientras que la aplicación de los proyectores no locales tipo Kleinmann-Bylander a la base de orbitales es casi libre, usando dos centros de integración.
3. Los términos de intercambio-correlación son tratados dentro del esquema de Kohn-Sham, incluyendo aproximaciones de la densidad local (LDA) con spin (LSDA), con diferentes opciones de parametrización, o dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA).
4. Evalúa los elementos de matriz del pseudopotencial autoconsistente empleando una malla (*grid*) regular en el espacio real. El gradiente de densidad se evalúa mediante diferencias finitas en la malla para calcular el potencial de intercambio-correlación en la aproximación GGA.
5. Para obtener un rango finito de los elementos de matriz, emplea una base de orbitales confinados, esto es, orbitales que son estrictamente cero más allá de cierto radio, llamado radio de corte.
6. La metodología que utiliza para alcanzar la base más pequeña es la desarrollada por Sankey y Niklewski [86].
7. Las interacciones de largo alcance son manipuladas eficientemente usando la diferencia entre los potenciales de Hartree de la densidad electrónica autoconsistente y la suma de las densidades atómicas. Esto genera nuevas expresiones eficientes para el cálculo de la energía total y de las fuerzas, reduciendo los errores debido a la integración finita de la malla en el espacio real.
8. El código SIESTA proporciona cálculos rápidos con una buena precisión, dependiendo de las necesidades y pasos de la simulación, para todo tipo de moléculas, sistemas en bulto y superficies. Basado en el esquema de DFT, permite realizar simulaciones para miles de átomos en modestas PC hasta cientos de miles de átomos en plataformas paralelas. Por supuesto, todo esto dependiendo de las necesidades, requisitos y constricciones impuestas al sistema.

La figura B.1 muestra la idea esquemática de la autoconsistencia. Para mayor información al respecto del código SIESTA puede consultarse la página web

<http://departments.icmab.es/leem/siesta/>

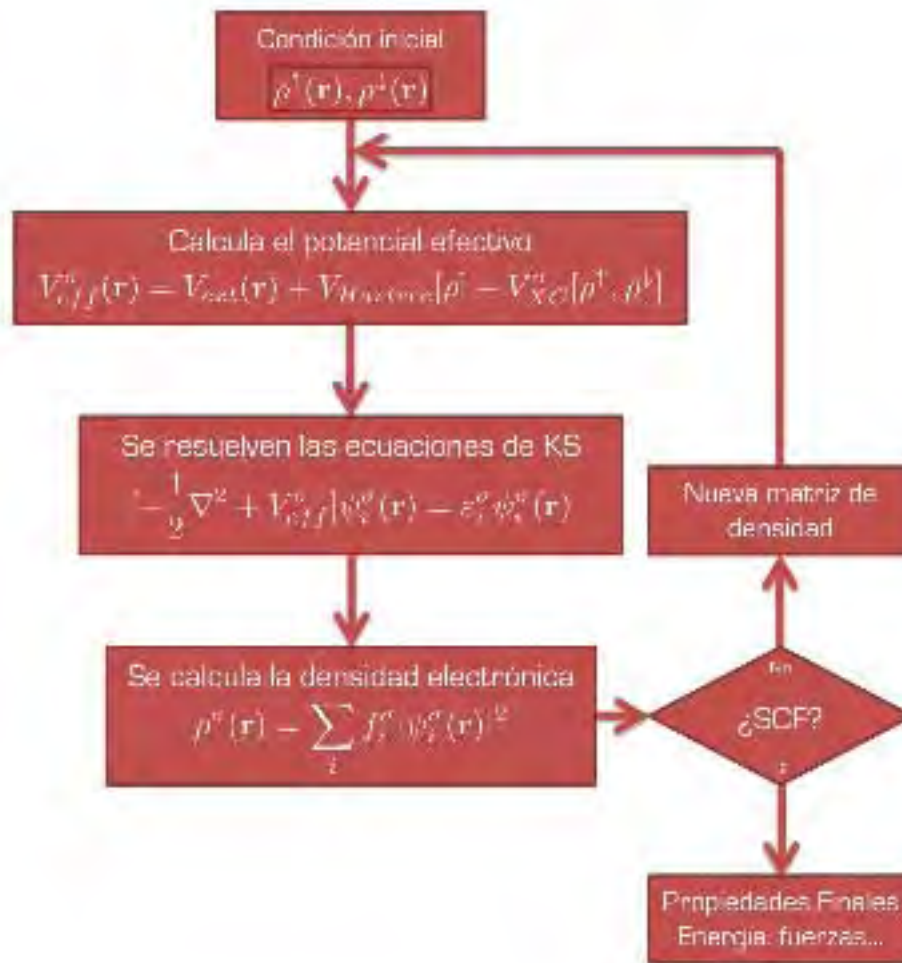


Figura B.1: Variables estructurales consideradas en este trabajo para conocer su relación con el dichroísmo circular electrónico.



## Apéndice C

# La medida de quiralidad de Hausdorff

Debido a que estamos interesados en comparar complejos de plata y oro que presenten una quiralidad semejante para distinguir las contribuciones a la actividad óptica asociadas estrictamente a la parte metálica del nanocúmulo, es necesario emplear una herramienta matemática que sea capaz de cuantificar la quiralidad del arreglo, basada estrictamente en la simetría molecular, independiente de sus características físicas y químicas, y de cualquier dato experimental. Por ello, utilizaremos la medida de quiralidad de Hausdorff [81], denotada como  $\overline{H}$ , para cuantificar y comparar la quiralidad entre los complejos  $\text{Au}_{55}\text{-SCH}_3$  y  $\text{Ag}_{55}\text{-SCH}_3$ . La metodología empleada es la desarrollada por Garzón y colaboradores para cuantificar y explicar la quiralidad y el desorden observado en nanocúmulos de oro puros y pasivados [21, 22], por lo que se agradece la facilitación del código para tales cálculos.  $\overline{H}$  está basada en el concepto de distancias de Hausdorff entre conjuntos en concordancia con las siguientes nociones: aunque un par de enantioformas (sean moléculas u objetos macroscópicos) no puedan ser superpuestos bajo ninguna rotación o traslación, ellos pueden ser traslapados en tal manera que ciertas partes de ellos coincidan. En este sentido, denotemos dos enantioformas como  $Q$  y  $Q'$ , que no son vacíos y determinados por un conjunto de puntos ligados. La distancia de Hausdorff  $h(Q, Q')$  entre  $Q$  y  $Q'$  pueden ser expresadas como el número más pequeño  $\delta = h(Q, Q')$ , tal que una esfera de radio  $\delta$  centrada en cualquier punto de  $Q$  contiene al menos un punto de  $Q'$ , y viceversa, una esfera de radio  $\delta$  centrada en cualquier punto de  $Q'$  contiene al menos un punto de  $Q$ . Entonces, a través de todo un conjunto de operaciones de traslación y rotación es posible encontrar el máximo traslape entre las enantioformas, la cual puede estar asociada directamente con una medida de su quiralidad e independiente de su orientación. Tal artificio matemático debe cumplir las siguientes propiedades: (1) que sea continua; (2) normalizada en el intervalo  $[0, 1]$ ; (3) igual a cero sí y sólo sí la enantioforma es aquiral; y (4) dependiente de la forma pero no del tamaño de la enantioforma.

La figura C.1 muestra el esquemáticamente el algoritmo para calcular la medida de la quiralidad de Hausdorff desarrollado por Garzón y colaboradores [22], a partir de las coordenadas cartesianas optimizadas del sistema, en este caso el nanocúmulo. El mismo algoritmo se emplea en este trabajo.

Como lo hemos discutido en el capítulo 8, asumiremos que dos complejos con una medida de Hausdorff similar muestran una quiralidad similar, que no significa que exhiban a su vez una actividad óptica similar, debido a que esta propiedad óptica depende de factores electrónicos y geométricos. Por ello, la medida de Hausdorff es útil para distinguir contribuciones estructurales y electrónicas de la actividad óptica que exhibe.

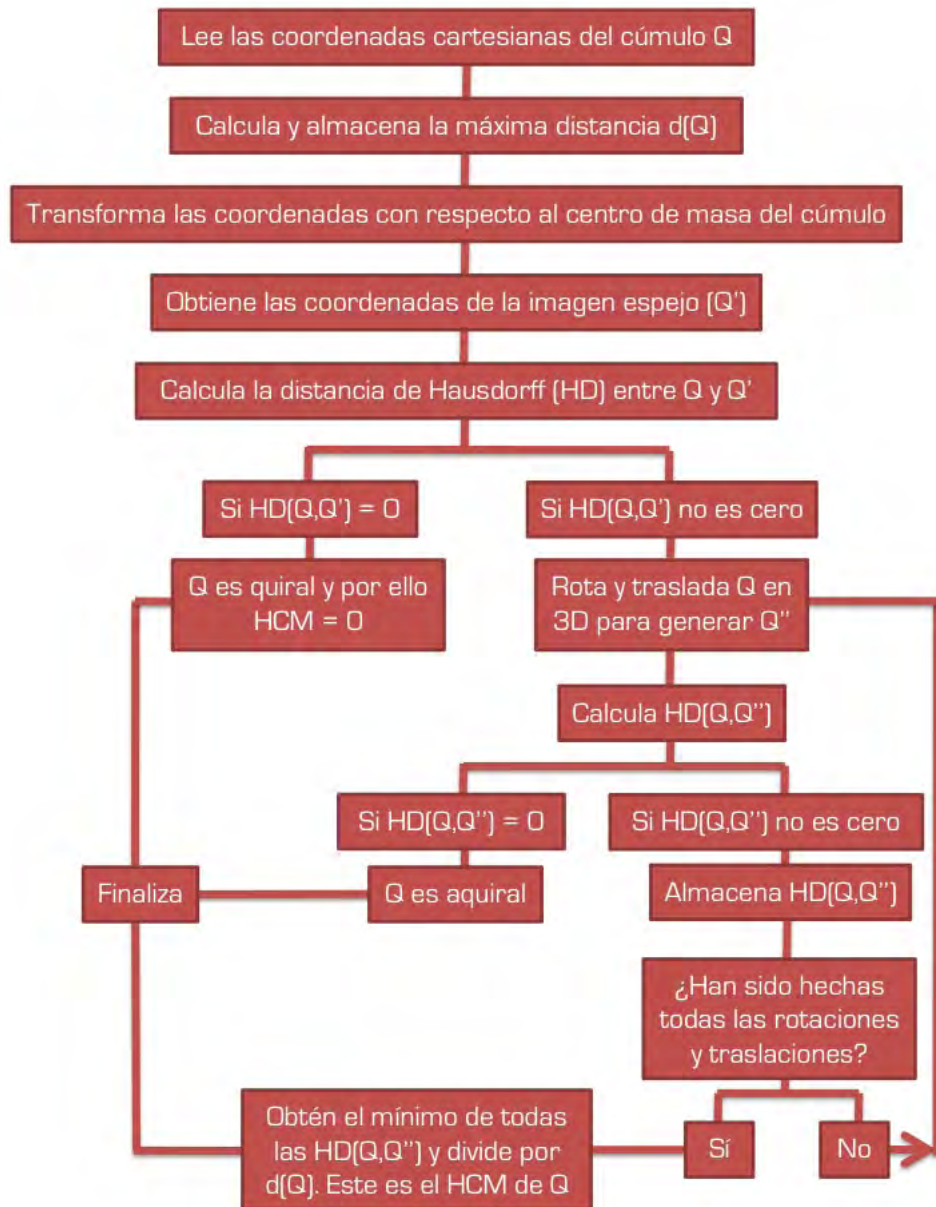


Figura C.1: Algoritmo para el cálculo de la medida de Hausdorff. Adaptado de [22].



# Bibliografía

- [1] Barron, L. D. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, 2nd ed.; Cambridge University Press, 2004.
- [2] Berova, N. In *Circular Dichroism, Principles and Applications*, 2nd ed.; Berova, N., Nakanshi, K., and Woody, R. W., Eds.; Wiley-VCH, 2000; Chapter 1, p 300.
- [3] [http://condor.depaul.edu/mdintzne/171\\_05.html](http://condor.depaul.edu/mdintzne/171_05.html).
- [4] Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed.; J. Wiley and Sons, 1990.
- [5] Atkins, P., and Friedman, R. *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed.; Oxford University Press, 2011.
- [6] Burton, D. J., and Routh, J. I. *Química Orgánica y Bioquímica*; McGraw Hill, 1977.
- [7] Wang, Y., Xu, J., Wang, Y., and Chen, H. (2013) Emerging chirality in nanoscience. *Chem. Soc. Rev.* *42*, 2930–2962.
- [8] Fowles, G. R. *Introduction to Modern Optics*, 2nd ed.; Dover Publications, Inc., New York, 1989.
- [9] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*, 3rd ed.; J. Wiley and Sons, 1999.
- [10] Wooten, F. *Optical Properties of Solids*; Academic Press, 1972.
- [11] Yao, H., Fukui, T., and Kimura, K. (2007) Chiroptical Responses of d-/l-Penicillamine-Capped Gold Clusters under Perturbations of Temperature Change and Phase Transfer. *J. Phys. Chem. C* *111*, 14968–14976.
- [12] Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics*, revised ed.; Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [13] Rosenfeld, L. (1928) Quantenmechanische Theorie der Natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen. *Z. Phys.* *52*, 161–174.



- [14] Eyring, H., Walter, J., and Kimball, G. E. *Quantum Chemistry*; J. Wiley and Sons, 1944.
- [15] Caldwell, D. J., and Eyring, H. *The Theory of Optical Activity*; Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [16] Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; Imperial College Press. London, U. K., 1998.
- [17] <http://www.wikipedia.org>.
- [18] Schaaff, T. G., and Whetten, R. L. (2000) Giant Gold Glutathione Cluster Compounds: Intense Optical Activity in Metal-Based Transitions. *J. Phys. Chem. B* *104*, 2630–2641.
- [19] Hidalgo, F., Sánchez-Castillo, A., Garzón, I. L., and Noguez, C. (2009) First-principles calculations of circular dichroism of ligand-protected gold nanoparticles. *Eur. Phys. J. D* *52*, 179–182.
- [20] Parks, E. K., Kerns, K. P., and Riley, S. J. (1998) The structure of Ni<sub>39</sub>. *J. Chem. Phys.* *109*, 10207–10216.
- [21] Garzón, I. L., Reyes-Nava, J. A., Rodríguez-Hernández, J. I., Sigal, I., Beltrán, M. R., and Michaelian, K. (2002) Chirality in Bare and Passivated Gold Nanoclusters. *Phys. Rev. B* *66*, 073403.
- [22] Garzón, I., Beltrán, M., González, G., Gutiérrez-González, I., Michaelian, K., Reyes-Nava, J., and Rodríguez-Hernández, J. (2003) Chirality, defects, and disorder in gold clusters. *Eur. Phys. J. D* *24*, 105–109.
- [23] Goldsmith, M.-R., George, C. B., Zuber, G., Naaman, R., Waldeck, D. H., Wipf, P., and Beratan, D. N. (2006) The chiroptical signature of achiral metal clusters induced by dissymmetric adsorbates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *8*, 63–67.
- [24] Humblot, V., Haq, S., Muryn, C., Hofer, W. A., and Raval, R. (2002) From Local Adsorption Stresses to Chiral Surfaces: (R,R)-Tartaric Acid on Ni(110). *J. Am. Chem. Soc.* *124*, 503–510, PMID: 11792223.
- [25] Andreiadis, E. S., Vitale, M. R., Mezailles, N., Le Goff, X., Le Floch, P., Toullec, P. Y., and Michelet, V. (2010) Chiral Undecagold Clusters: Synthesis, Characterization and Investigation in Catalysis. *Dalton Trans.* *39*, 10608–10616.

- [26] Molotsky, T., Tamarin, T., Ben Moshe, A., Markovich, G., and Kotlyar, A. B. (2010) Synthesis of Chiral Silver Clusters on a DNA Template. *J. Phys. Chem. C* *114*, 15951–15954.
- [27] Shukla, N., Bartel, M. A., and Gellman, A. J. (2010) Enantioselective Separation on Chiral Au Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* *132*, 8575–8580.
- [28] Yao, H., Nishida, N., and Kimura, K. (2010) Conformational Study of Chiral penicillamine Ligand on Optically Active Silver Nanoclusters with IR and VCD Spectroscopy. *Chem. Phys.* *368*, 28–37.
- [29] Mori, K., Kondo, Y., and Yamashita, H. (2009) Synthesis and Characterization of FePd Magnetic Nanoparticles Modified with Chiral BINAP Ligand as a Recoverable Catalyst Vehicle for the Asymmetric Coupling Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *11*, 8949–8954.
- [30] Santizo, I. E., Hidalgo, F., Pérez, L. A., Noguez, C., and Garzón, I. L. (2008) Intrinsic Chirality in Bare Gold Nanoclusters: The Au<sub>34</sub><sup>-</sup> Case. *J. Phys. Chem. C* *112*, 17533–17539.
- [31] Román-Velázquez, C. E., Noguez, C., and Garzón, I. L. (2003) Circular Dichroism Simulated Spectra of Chiral Gold Nanoclusters: A Dipole Approximation. *J. Phys. Chem. B* *107*, 12035–12038.
- [32] Heaven, M. W., Dass, A., White, P. S., Holt, K. M., and Murray, R. W. (2008) Crystal Structure of the Gold Nanoparticle [N(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>][Au<sub>25</sub>(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)<sub>18</sub>]. *J. Am. Chem. Soc.* *130*, 3754–3755.
- [33] Zhu, M., Aikens, C. M., Hollander, F. J., Schatz, G. C., and Jin, R. (2008) Correlating the Crystal Structure of A Thiol-Protected Au<sub>25</sub> Cluster and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* *130*, 5883–5885.
- [34] Tsukuda, T., Tsunoyama, H., and Negishi, Y. In *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*; Corain, B., Schmid, G., and Toshima, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008; Chapter 5, p 373.
- [35] Sánchez-Castillo, A., Noguez, C., and Garzón, I. L. (2010) On the Origin of the Optical Activity Displayed by Chiral-Ligand-Protected Metallic Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* *132*, 1504–1505.

- [36] Dolamic, I., Knoppe, S., Dass, A., and Bürgui, T. (2012) First enantioseparation and circular dichroism spectra of Au<sub>38</sub> clusters protected by a chiral ligands. *Nature Comm.* *3*, 798.
- [37] Govorov, A. O., Fan, Z., Hernandez, P., Slocik, J. M., and Naik, R. R. (2010) Theory of Circular Dichroism of Nanomaterials Comprising Chiral Molecules and Nanocrystals: Plasmon Enhancement, Dipole Interactions, and Dielectric Effects. *Nano Lett.* *10*, 1374–1382.
- [38] Noguez, C., Sánchez-Castillo, A., and Hidalgo, F. (2011) Role of Morphology in the Enhanced Optical Activity of Ligand-Protected Metal Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* *2*, 1038–1044.
- [39] Li, T., Park, H. G., Lee, H.-S., and Choi, S.-H. (2004) Circular dichroism study of chiral biomolecules conjugated with silver nanoparticles. *Nanotech.* *15*, S660.
- [40] Nan, J., and Yan, X.-P. (2010) A Circular Dichroism Probe for L-Cysteine Based on the Self-Assembly of Chiral Complex Nanoparticles. *Chem. Eur. J.* *16*, 423–427.
- [41] Lieberman, I., Shemer, G., Fried, T., Kosower, E., and Markovich, G. (2008) Plasmon-Resonance-Enhanced Absorption and Circular Dichroism. *Angew. Chem. Int. Ed.* *47*, 4855–4857.
- [42] Zhao,., Jensen, L., and Schatz, G. C. (2006) Pyridine–Ag<sub>20</sub> Cluster: A Model System for Studying Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Am. Chem. Soc.* *128*, 2911–2919.
- [43] Zhang, J., and Noguez, C. (2008) Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. *Plasmonics* *3*, 127–150.
- [44] Haruta, M., and Daté, M. (2001) Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Appl. Catal., A* *222*, 427 – 437.
- [45] Jain, P. K., Lee, K. S., El-Sayed, I. H., and El-Sayed, M. A. (2006) Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *J. Phys. Chem. B* *110*, 7238–7248.
- [46] Clarke, M. L., Chou, S. G., and Hwang, J. (2010) Monitoring Photothermally Excited Nanoparticles via Multimodal Microscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* *1*, 1743–1748.

- [47] Zhang, J. Z. (2010) Biomedical Applications of Shape-Controlled Plasmonic Nanostructures: A Case Study of Hollow Gold Nanospheres for Photothermal Ablation Therapy of Cancer. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 686–695.
- [48] Zhang, J., Albelda, M. T., Liu, Y., and Canary, J. W. (2005) Chiral nanotechnology. *Chirality* 17, 404–420.
- [49] López-Lozano, X., Pérez, L. A., and Garzón, I. L. (2006) Enantiospecific Adsorption of Chiral Molecules on Chiral Gold Clusters. *Phys. Rev. Lett.* 97, 233401.
- [50] Daniel, M.-C., and Astruc, D. (2004) Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* 104, 293–346.
- [51] Hidalgo, F. Actividad óptica de nanopartículas de oro puras y pasivadas. M.Sc. thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico, Mexico City, 2009.
- [52] Hidalgo, F., Sánchez-Castillo, A., and Noguez, C. (2009) Efficient first-principles method for calculating the circular dichroism of nanostructures. *Phys. Rev. B* 79, 075438.
- [53] Hidalgo, F., and Noguez, C. (2010) Optically active nanoparticles: Fullerenes, carbon nanotubes, and metal nanoparticles. *Phys. Status Solidi B* 247, 1889–1897.
- [54] Kohanoff, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules, Theory and Computational Method*; Cambridge University Press, 2006.
- [55] Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*; Cambridge University Press, 2004.
- [56] Buckingham, A. D. *Advances in Chemical Physics*; J. Wiley and Sons, 2007; pp 107–142.
- [57] Barron, L. D., and Gray, C. G. (1973) The multipole interaction Hamiltonian for time dependent fields. *J. Phys. A: Mathematical, Nuclear and General* 6, 59.
- [58] Burke, K., Werschnik, J., and Gross, E. K. U. (2005) Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *J. Chem. Phys.* 123, –.
- [59] Appel, H., Gross, E. K. U., and Burke, K. (2003) Excitations in Time-Dependent Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* 90, 043005.
- [60] Harb, M., Rabilloud, F., Simon, D., Rydlo, A., Lecoultré, S., Conus, F., Rodrigues, V., and Félix, C. (2008) Optical absorption of small silver clusters:  $\text{Ag}_n$ , ( $n = 4-22$ ). *J. Chem. Phys.* 129, 194108.

- [61] Harb, M., Rabilloud, F., and Simon, D. (2011) Optical response of silver nanoclusters complexed with aromatic thiol molecules: a time-dependent density functional study. *J. Phys. B* 44, 035101.
- [62] Aikens, C. M. (2008) Origin of Discrete Optical Absorption Spectra of  $M_{25}(SH)_{18}$  Nanoparticles ( $M = Au, Ag$ ). *J. Phys. Chem. C* 112, 19797–19800.
- [63] Zhu, M., Aikens, C. M., Hollander, F. J., Schatz, G. C., and Jin, R. (2008) Correlating the Crystal Structure of A Thiol-Protected  $Au_{25}$  Cluster and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5883–5885.
- [64] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., and Sánchez-Portal, D. (2002) The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation. *J. Phys.: Cond. Matt.* 14, 2745.
- [65] Noguez, C., and Garzón, I. L. (2009) Optically active metal nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* 38, 757–771.
- [66] Yao, H. (2008) Optically Active Gold Nanoclusters. *Curr. Nanoscience* 4, 92–97.
- [67] Gautier, C., and Bürgi, T. (2009) Chiral Gold Nanoparticles. *Chem. Phys. Chem.* 10, 483–492.
- [68] Schmidbaur, H., Cronje, S., Djordjevic, B., and Schuster, O. (2005) Understanding gold chemistry through relativity. *Chem. Phys.* 311, 151 – 161.
- [69] Häkkinen, H., Walter, M., and Grönbeck, H. (2006) Divide and Protect: Capping Gold Nanoclusters with Molecular Gold-Thiolate Rings. *J. Phys. Chem. B* 110, 9927–9931, PMID: 16706449.
- [70] Angulo, A. M., and Noguez, C. (2008) Atomic Structure of Small and Intermediate-Size Silver Nanoclusters. *J. Phys. Chem. A* 112, 5834–5838.
- [71] Hannu, H. (2012) The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nature Chem* 4, 443.
- [72] Gan, W., Xu, B., and Dai, H.-L. (2011) Activation of Thiols at a Silver Nanoparticle Surface. *Angew. Chem. Int. Ed.* 123, 6752–6755.
- [73] Hidalgo, F., and Noguez, C. (2013) Optical Activity of Achiral Ligand  $SCH_3$  Adsorbed on Achiral  $Ag_{55}$  Clusters: Relationship between Adsorption Site and Circular Dichroism. *ACS Nano* 7, 513–521.

- [74] Aikens, C. M. (2011) Electronic Structure of Ligand-Passivated Gold and Silver Nanoclusters. *J. Phys. Chem. Lett.* *2*, 99–104.
- [75] Eustis, S., and El-Sayed, M. A. (2006) Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.* *35*, 209–217.
- [76] Lechtken, A., Neiss, C., Stairs, J., and Schooss, D. (2008) Comparative study of the structures of copper, silver, and gold icosamers: Influence of metal article and charge state. *J. Chem. Phys.* *129*, 154304.
- [77] Udayabhaskararao, T., and Pradeep, T. (2013) New Protocols for the Synthesis of Stable Ag and Au Nanocluster Molecules. *J. Phys. Chem. Lett.* *4*, 1553–1564.
- [78] Hidalgo, F., Noguez, C., and Olvera de la Cruz, M. (2014) Metallic influence on the atomic structure and optical activity of ligand-protected nanoparticles: a comparison between Ag and Au. *Nanoscale* – ; DOI:10.1039/C3NR06202C.
- [79] Pyykko, P., and Desclaux, J. P. (1979) Relativity and the periodic system of elements. *Acc. Chem. Res.* *12*, 276–281.
- [80] Walter, M., Akola, J., Lopez-Acevedo, O., Jadzinsky, P. D., Calero, G., Ackerson, C. J., Whetten, R. L., Grönbeck, H., and Häkkinen, H. (2008) A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes. *Proc. Nat. Acad. Sc.* *105*, 9157–9162.
- [81] Buda, A. B., and Mislow, K. (1992) A Hausdorff chirality measure. *J. Am. Chem. Soc.* *114*, 6006–6012.
- [82] Haug, H., and Koch, S. W. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, 3rd ed.; World Scientific, 1990.
- [83] Papas, C. H. *Theory of Electromagnetic Wave Propagation*; Dover Publications, Inc., New York, 1988.
- [84] Davydov, A. S. *Quantum Mechanics*, 2nd ed.; Pergamon Press, 1976.
- [85] Jiemchooraj, A., and Norman, P. (2007) Electronic circular dichroism spectra from the complex polarization propagator. *J. Chem. Phys.* *126*, –.

- [86] Sankey, O. F., and Niklewski, D. J. (1989) *Ab initio* multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B* 40, 3979–3995.