

**TRANSFERENCIA DEL ESPECTRO VIBRACIONAL DEL OXIGENO AL
ESPECTRO DE UN CLUSTER DE PLATINO Y DEL ESPECTRO VIBRACIONAL
DEL BENCENO AL ESPECTRO DE UN CLUSTER DE SILICIO, COMO
ALTERNATIVA EN LA DETECCION DE MOLECULAS INDIVIDUALES**

**LADY CAROLINA HERRERA GÓMEZ
LINA ROCÍO SÁENZ NOVAL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**TRANSFERENCIA DEL ESPECTRO VIBRACIONAL DEL OXIGENO AL
ESPECTRO DE UN CLUSTER DE PLATINO Y DEL ESPECTRO VIBRACIONAL
DEL BENCENO AL ESPECTRO DE UN CLUSTER DE SILICIO, COMO
ALTERNATIVA EN LA DETECCION DE MOLECULAS INDIVIDUALES**

**LADY CAROLINA HERRERA GÓMEZ
LINA ROCÍO SÁENZ NOVAL**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

**Ph.D JORGE M. SEMINARIO
Texas A&M University**

Lector

**Ph.D ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA
UIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

A mi Diosito y a la Virgencita por llenarme de fortaleza y sabiduría y por guiar cada uno de mis pasos.

A mi mamita, por que gracias a ella estoy donde estoy. Ella ha sido mi guía, mi apoyo y mi amiga en todo momento y a pesar de que esta lejos de mi, me ha enseñado la barraquera que hay que tener para luchar por las metas que uno se propone, para mirar al frente, para no dejarse abatir por los problemas y para levantarse de los errores con muchas más ganas de salir adelante.

A mis hermanitos lindos que me han acompañado y han crecido junto a mí.

A una personita especial que llego a mi vida llenándola de felicidad, por su apoyo y por su compañía en el desarrollo de este trabajo.

A mis amigos, compañeros y profesores, por su colaboración y aporte en este proceso de formación.

Lina R. Sáenz Novat

A mi mama, quien ha sido ejemplo de perseverancia y trabajo, quien siempre se preocupó y ayudó a convertirme en la personita que soy.

A mi hermano, cuñada y sobrinita, quienes siempre me han apoyado y aconsejado y aunque no estén cerca sé que acompañan todo el tiempo.

To that person who's always been there, loving me, holding me and living every experience like his.

Carolina

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresamos agradecimientos a:

Nuestro Director en Texas A&M University, Dr. JORGE SEMINARIO, por sus enseñanzas y por el apoyo que nos brindó en la realización del proyecto. Igualmente, a los compañeros del grupo de investigación quienes nos orientaron en el desarrollo del proyecto.

Nuestro Lector en la UIS, Dr. ALVARO RAMIREZ GARCIA por ser nuestra guía en el proceso de formación y a LA ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA DE LA UIS por la oportunidad de aprendizaje brindada.

EL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE TEXAS A&M, por la oportunidad ofrecida y por la amabilidad y buen trato durante el desarrollo de nuestra investigación.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEORICO	3
2.1 Espectroscopia Raman y amplificación de la intensidad	3
2.2 Química computacional	10
3. METODOLOGIA	13
3.1 Optimización de geometrías	13
3.2 Cálculo de la frecuencia	16
3.3 Cálculo de los orbitales moleculares	16
4. RESULTADOS Y ANALISIS	18
4.1 Optimización de las estructuras	18
4.1.1 Clusters de Platino-Hidrógeno	18
4.1.2 Clusters de Silicio-Hidrógeno	20
4.2 Análisis de las Intensidades Raman	23
4.2.1 Clusters de Platino-Hidrógeno	23
4.2.2 Clusters de Silicio-Hidrógeno	24
4.3 Análisis de los orbitales moleculares	26
4.3.1 Clusters de Platino-Hidrógeno	26
4.3.2 Clusters de Silicio-Hidrógeno	28
5. CONCLUSIONES	31
6. RECOMENDACIONES	32
BIBLIOGRAFIA	33
ANEXOS	36

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Energías y multiplicidades de las estructuras optimizadas de Pt 20

Tabla 2. Energías de los clusters de Si 21

Tabla 3. Energías de los complejos de Si a diferentes distancias del Benceno desde la superficie 22

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de los niveles energéticos para la dispersión Raman	5
Figura 2. Proceso Iterativo de Gaussian para la optimización	14
Figura 3. Superficie generada en Gausview para orbitales moleculares	17
Figura 4. Estructuras de platino optimizadas	19
Figura 5. Estructuras de Silicio optimizadas	21
Figura 6. Estructura del Benceno sujeta a los cluster de Si	22
Figura 7. Actividades Raman para los complejos de Pt	24
Figura 8. Espectros Raman de los clusters de Si	25
Figura 9. Energías de los orbitales moleculares ocupados y desocupados para los clusters de platino, para el platino y para el oxígeno	27
Figura 10. Orbitales moleculares ocupados y desocupados mas cercanos al HOMO y LUMO	28
Figura 11. Contribuciones mas importantes del benceno a los orbitales moleculares de los clusters de Silicio	29
Figura 12. HOMO y LUMO de los clusters de Si	30

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Desarrollo del método Computacional.....	36
Anexo 2. Teoría de los funcionales de la densidad electrónica.....	38
Anexo 3. Introducción de los Basis Set. Los Alamos National Laboratory.....	42
Anexo 4. Archivos de Gaussian.....	44

GLOSARIO

Basis set. Representación matemática de los orbitales moleculares. Necesario en el archivo de entrada de Gaussian.

Cluster. Arreglo de átomos.

Core. Centro, referente a los electrones interiores.

HOMO. El más alto orbital molecular ocupado.

LUMO. El más bajo orbital molecular desocupado.

Sección Transversal. Sección de la muestra por la cual pasa la luz en la espectroscopia.

Single Point. Punto simple para el cálculo de la energía a una geometría especificada.

Singlete. De multiplicidad 1 sin electrones desapareados.

Tesbed. Arreglo de átomos empleado en un estudio determinado.

Triplete. Multiplicidad tres, con dos electrones desapareados.

RESUMEN

TÍTULO: TRANSFERENCIA DEL ESPECTRO VIBRACIONAL DEL OXIGENO AL ESPECTRO DE UN CLUSTER DE PLATINO Y DEL ESPECTRO VIBRACIONAL BENCENO AL ESPECTRO VIBRACIONAL DE UN CLUSTER DE SILICIO, COMO ALTERNATIVA EN LA DETECCIÓN DE MOLECULAS INDIVIDUALES*

AUTORES: LADY CAROLINA HERRERA GÓMEZ, LINA ROCIO SAENZ NOVAL**

PALABRAS CLAVES: Amplificación Raman, modos vibracionales, orbital molecular, simulación molecular, cluster.

La detección de moléculas individuales con las técnicas experimentales actuales requiere la amplificación en varios órdenes de magnitud de las intensidades espectrales. Sin embargo, es un reto técnico y científico que requiere del incremento del número de moléculas o de su sección transversal al campo de radiación en orden para tener una señal detectable.

En esta investigación se desarrollaron estructuras optimizadas de Platino y Silicio empleando Gaussian como paquete computacional de cálculo y Gaussview como interfase gráfica. A partir de este estudio, moléculas individuales de oxígeno y benceno fueron unidas a la superficie de las estructuras para determinar el efecto en el espectro Raman y en los orbitales moleculares de los cluster. El fin de este trabajo es proveer las características del sistema estudiado, de tal forma que constituya las bases para los trabajos posteriores que se realizarán en la detección de moléculas individuales.

En el presente trabajo se demuestra mediante los principios de la espectroscopia amplificada Raman que una molécula individual, al ser unida a un nanocluster, transfiere los rasgos característicos del espectro de la molécula al complejo (molécula- cluster). Igualmente, la deslocalización de los orbitales moleculares permite la transferencia de los modos vibracionales de la molécula individual al espectro Raman del cluster, independientemente del tamaño del cluster y de la ubicación de la molécula. Por esta razón, la detección puede enfocarse en el complejo, el cual puede tener una sección transversal mucho más grande que la molécula individual.

* Trabajo de investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Jorge M. Seminario; Texas A&M University. Lector: Álvaro Ramírez García; Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE: TRANSFERENCE OF THE VIBRATIONAL SPECTRA OF OXYGEN TO THE SPECTRUM OF PLATINUM CLUSTERS AND THE VIBRATIONAL SPECTRA OF BEZENE TO THE SPECTRUM OF SILICON CLUSTERS, AS AN ALTERNATIVE OF SINGLE MOLECULES DETECTION*

AUTHORS: LADY CAROLINA HERRERA GÓMEZ, LINA ROCIO SAENZ NOVAL**

KEYWORDS: Raman enhancement, vibrational modes, molecular orbital, molecular simulation, cluster.

Detection of single molecules or just a few molecules with present experimental techniques requires the enhancement of spectral intensities by several orders of magnitude. This is an ambitious goal for analytical techniques that requires the number of molecule or the cross section to be increased in order to obtain a detectable signal.

In our research platinum and silicon structures were optimized by using Gaussian as a computational software and Gaussview as a graphic interface. Single molecules were attached to those structures to carry out the effects produce in the Raman spectrum and molecular orbitals of the clusters. The goal of this work is to provide the features of the studied systems, in order to become a reference for the futures studies in this field.

In this work, we discuss different features of the superficial complex that takes place between a cluster and a single molecule. The transfer of the characteristic vibrations of a single molecule to a cluster, when it is attach to the nanocluster, is study using the principles of raman spectroscopy. The transfer is due to the delocalization of the molecular orbitals of the complex not the relative position of the molecule on the nanocluster or the size of it. For this reason, the detection can be focus on the complex, which has a larger cross section than the one of the single molecule.

* Research Work

** Chemical Engineering Department, Texas A&M University, *Advisor: Ph.D. Jorge Seminario. Lector: Alvaro Ramirez, Universidad Industrial Santander.*

1. INTRODUCCIÓN

La detección de moléculas individuales o de un grupo muy pequeño de éstas es un reto científico que requiere incrementar el número de moléculas o su sección transversal para tener una señal detectable. En orden para detectar una única molécula usando una aproximación espectroscópica, es necesario tener una amplificación de la intensidad de la radiación electromagnética dispersa por la molécula. La intensidad es una función directa del número de moléculas y de la habilidad (sección transversal) de la molécula para dispersar la radiación a una frecuencia específica de una fuente. El problema que se presenta en determinadas circunstancias, como en la detección de agentes químicos y biológicos, es que el número de moléculas en una muestra no puede ser incrementado de la forma en que se desee. Por otra parte, la mayoría de las moléculas usualmente se encuentran en el rango entre 1-100 Å, el cual se encuentra lejos de las longitudes de onda típicas de las fuentes de radiación electromagnética como la luz; esto limita las fuentes que pueden ser usadas y reduce las alternativas a única posibilidad: el uso de los rayos X. Sin embargo, esta es una técnica desfavorable para la detección de moléculas individuales por el gran tamaño que presentan sus fuentes de radiación. Esta es una meta que deben alcanzar las técnicas de análisis relacionadas con el diseño de sensores para la detección de agentes químicos y biológicos. Entre las diferentes técnicas de espectroscopia, la espectroscopia Raman ha sido identificada como candidata para ser utilizada en la detección de moléculas individuales unidas a clusters de manera que formen complejos superficiales, ya que si las vibraciones de la molécula afectan o resuenan fuertemente en los movimientos vibracionales, prácticamente la sección transversal de la dispersión es determinada por la sección transversal del cluster y el tamaño del cluster podría aproximar la longitud de onda del campo de radiación. En este caso algunos de los orbitales

moleculares del complejo son completamente deslocalizados y por tanto cualquier excitación de el complejo desarrolla los efectos de los movimientos vibracionales de la molécula.

La mayoría de detectores están basados en mediciones de la variación de la corriente del electrón, que en muchos casos es muy pequeña, operando cerca de los límites de ruido-senal permitidos. Otro inconveniente que presentan estos dispositivos es la gran disipación de energía la cual impone un obstáculo en el continuo desarrollo de fabricación de circuitos integrados más densos y rápidos. El objetivo de diseñar e implementar sensores basados en moléculas que operen utilizando el concepto de estado de vibración molecular (MVS) en lugar de usar el concepto de carga del electrón y de la corriente asociada con este, tiene la ventaja de requerir un bajo consumo de energía y de presentar un amplio ancho de banda.

En el trabajo desarrollado se demuestra que para los dos casos estudiados, el caso de una única molécula de oxígeno unida a un nanocluster de platino y el de un benceno unido a un nanocluster de silicio, el espectro característico de la molécula es transferido al complejo mas grande (molécula-cluster). Por lo tanto, la detección puede enfocarse en el complejo, el cual puede tener una sección transversal mucho más grande que la pequeña molécula. Se propone implementar los resultados obtenidos en este proyecto, los cuales están basados en una serie de cálculos teóricos llevados a cabo mediante técnicas computacionales, en dispositivos que tengan el potencial de detectar moléculas individuales o pequeños grupos de moléculas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN Y AMPLIFICACION DE LA INTENSIDAD

La espectroscopia Raman es una técnica que se basa en el uso de una fuente la cual emite un rayo de luz que es disperso por la muestra produciendo cambios en la energía vibracional, rotacional o electrónica de la molécula.

Cuando la luz incide en una molécula la mayoría de los fotones son dispersos sin producir cambios en la energía (frecuencia) y por lo tanto, tampoco se producen cambios en la longitud de onda de los fotones incidentes. Este tipo de dispersión elástica se denomina efecto Rayleigh. Sin embargo, una pequeña fracción de luz (aproximadamente 1 en 10^7 fotones) es dispersa a frecuencias diferentes, generalmente de más baja energía que la de los fotones incidentes, produciendo dispersiones inelásticas conocidas como efecto Raman. El análisis de estas frecuencias (espectro) proporciona la composición química y el estado físico de la muestra.

En 1928 Chandrasekhara Venkata Raman y su discípulo Krishnan [1] reportaron el fenómeno de dispersión inelástica que permite el estudio de las vibraciones y rotaciones de las moléculas; casi simultáneamente a los estudios realizados por los científicos rusos Landsberg y Mandelstam [2]. El desarrollo de la espectroscopia Raman durante el período de 1930-1950 ocurrió lentamente debido a los pequeños avances logrados en el perfeccionamiento e invención de los instrumentos requeridos para esta técnica. El mejoramiento de las fuentes de radiación fue de gran importancia en el período de 1950-1960, en el cual fue implementada la lámpara Toronto de mercurio de baja presión [3] en 1952, la cual fue reemplazada por el revolucionario invento del láser de rubí que transformó la calidad del espectro Raman en 1960 [4]. Experimentos desarrollados con esta

fuentes de radiación fueron reportados por Porto y Word en 1962 [5]. Durante la década de los 70 se implementó el uso de los láseres de Ar^+ y Kr^+ . En 1982 Chase reportó demostraciones hechas de espectroscopia FT Raman [6]. De gran importancia en los últimos años ha sido la implementación de la fibra óptica en la espectroscopia Raman; como resultado se han podido estudiar sistemas inaccesibles anteriormente como corrientes de procesos que se encuentran a altas temperaturas [7].

Desde el comienzo, el entendimiento del mecanismo de la espectroscopia Raman ha impulsado el desarrollo de la espectroscopia molecular, el estudio de la geometría y la estructura electrónica de las moléculas. El campo de la mecánica cuántica interpreta la dispersión como un proceso transitorio en el cual la molécula es excitada a un estado de energía virtual, llevando a la molécula a emitir un fotón con el fin de llegar a un estado estable de más baja energía. La descripción de este fenómeno se puede observar en la Figura 1, en la cual cada estado energético es representado por una línea horizontal y las diferentes energías de los fotones incidentes y dispersos son representados por las flechas de diferente longitud. En el caso de la Figura 1a, se observa que el fotón disperso tiene una energía menor a la que tenía al incidir a la molécula, y la molécula ha pasado de un nivel de vibración de menor energía a uno mayor. Esta dispersión es llamada Stokes y es la que usualmente es observada en la espectroscopia Raman. La Figura 1b muestra la transición de la molécula de un nivel de vibración mayor a uno menor, produciendo la dispersión de un fotón con mayor energía al fotón incidente. Esta dispersión es llamada anti-Stokes y es de menor intensidad que la Stokes. Es utilizada cuando el espectro Stokes no es directamente observable.

La diferencia de energía entre los niveles de vibración inicial y final de la molécula tiene valores discretos, debido a que la energía de un modo vibracional depende de la estructura molecular. La masa atómica, el tipo de enlace, los grupos funcionales, la geometría molecular y los puentes de hidrogeno afectan la constante de fuerza vibracional, a su vez afectando la energía vibracional.

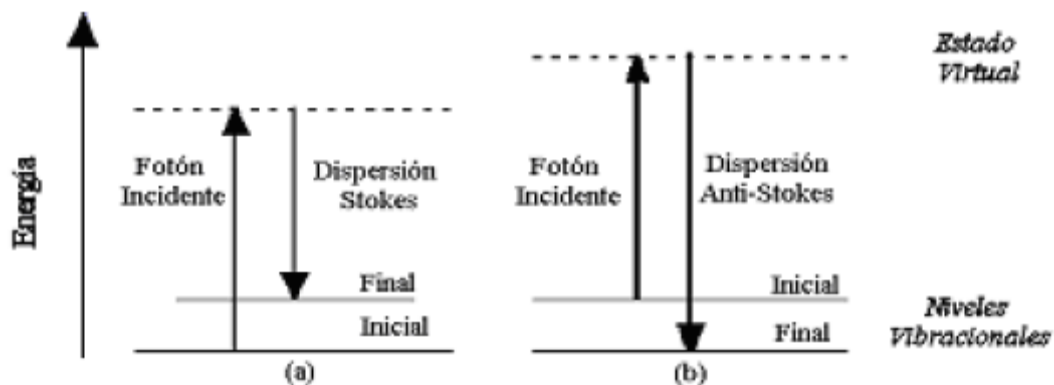


Figura 1. Diagrama de los niveles energéticos para la dispersión Raman: (a) Dispersión Stokes y (b) dispersión anti-Stokes (Tomado de HERNANDEZ R.. Espectroelectroquímica, Cap IX)

Las características de las bandas presentadas en la espectroscopia Raman pueden ser explicadas utilizando la teoría electromagnética. El efecto Raman ocurre cuando un fotón incide e interactúa con el momento dipolo de la molécula, \mathbf{P} . Esta interacción puede ser vista como una perturbación de la molécula por un campo eléctrico, \mathbf{E} . El momento dipolo es proporcional al campo de acuerdo a la ecuación:

$$P = \alpha E \quad (1)$$

La constante de proporcionalidad α es la polarizabilidad de la molécula. Ésta mide la facilidad con que la nube electrónica que rodea la molécula puede ser distorsionada. La dispersión Raman ocurre por el cambio de polaridad que se presenta debido a las vibraciones moleculares. El cambio es descrito por la derivada de la polaridad con respecto a las coordenadas de vibración. La regla que indica las vibraciones activas Raman dice que debe haber un cambio en la polaridad durante la vibración, esto es dado en la ecuación 2.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (2)$$

Si la vibración cambia en una pequeña proporción la polaridad de la molécula, la derivada es aproximadamente cero y la intensidad de la banda Raman será muy débil. Las vibraciones de las moléculas altamente polares como aquellas con

enlaces O-H, son usualmente débiles debido a que el campo eléctrico no puede producir un gran cambio en el momento dipolo y estirar o doblar dicho enlace tampoco produce cambios. Las típicas dispersiones Raman provienen de moléculas con nubes electrónicas distribuidas a lo largo de ella como la que se da con los enlaces dobles de C=C ya que el enlace π del doble enlace puede ser fácilmente distorsionado por un campo eléctrico externo. Doblar o estirar el enlace cambia la distribución de la densidad de electrones en una gran proporción y causa un gran cambio en el momento dipolo inducido.

La regla de selección utilizada en la espectroscopia Raman es análoga a la utilizada en IR, la cual manifiesta que debe ocurrir un cambio neto en el momento dipolo durante la vibración. En general, la espectroscopia Raman e infrarroja envuelven cambios en la energía de los niveles vibracionales de las moléculas. Las ventajas que presenta la espectroscopia Raman sobre la IR son:

- Las muestras a analizar no necesitan ningún tratamiento previo
- Es una técnica de carácter no destructivo, puede ser empleada como espectroscopia *in situ*, esto quiere decir que el rayo incidente puede viajar a través de gas, líquido o sólido sin mayor decrecimiento de su intensidad.
- Las muestras pueden ser sólidas, particuladas, geles, suspensiones, líquidas o gaseosas
- Puede ser utilizada en la región del ultravioleta, visible y del infrarrojo cercano
- Ideal para muestras orgánicas, inorgánicas y metales
- La espectroscopia remota es efectiva hasta 200 metros
- Trabaja a altas y bajas temperaturas

Entre las desventajas que presenta esta espectroscopia es la débil señal que presentan las dispersiones Raman, las interferencias que se pueden presentar por el efecto de fluorescencias, las altas concentraciones a las que se deben llevar a cabo los experimentos y las débiles señales espectrales que se producen al realizarse la espectroscopia Raman en moléculas individuales, ya que la intensidad del espectro es directamente proporcional a la sección transversal de la

muestra objetivo y, por lo tanto, directamente proporcional al tamaño de la muestra.

Existen gran número de procedimientos en la espectroscopia Raman que pueden ser usados con el fin de aumentar la magnitud de las intensidades del espectro vibracional de una única molécula. Ejemplos de estos procedimientos son la resonancia Raman, el uso de substratos activos y la espectroscopia Raman amplificada por superficies (SERS, por su nombre en inglés). SERS fue descubierta por Martin Fleischmann y sus colaboradores [8] en 1974, los cuales observaron las dispersiones Raman de la piridina cuando había sido absorbida sobre la superficie rugosa de un electrodo de plata. El fenómeno Raman es generalmente débil pero en este caso las dispersiones presentaron un aumento de varias magnitudes mayores a las esperadas, la cuales fueron atribuidas a la interacción de la muestra con el substrato. En 1977 Jeanmaire y Van Duyne [9] y Alberecht y Creighton [10] reconocieron independientemente que las grandes intensidades observadas no podían provenir únicamente del incremento del número de dispersiones y surgieron dos teorías para explicar el fenómeno observado: la existencia de un mecanismo basado en el aumento que se producía por un campo eléctrico y que las interacciones de las dispersiones Raman con las superficies metálicas eran las responsables de las amplificaciones de las intensidades. Más adelante se aceptaron los conceptos que ambas teorías proponían pero se demostró que su explicación era errada. Las investigaciones en el campo de SERS se aceleraron en la década de los 80 gracias a las contribuciones hechas por químicos, físicos e ingenieros alrededor del mundo [11]. En 1997, dos grupos independientes reportaron SERS en una molécula individual absorbida en nanocristales de plata [12-15]. Estos trabajos identificaron a SERS como un candidato para la detección de moléculas individuales y su potencial uso en nanosensores para agentes químicos y biológicos.

SERS es una técnica de espectroscopia Raman que proporciona señales con factores de 10^6 hasta 10^{14} órdenes de magnitud mayor que las proporcionadas por la espectroscopia normal de Raman. Estas emisiones son provenientes de las

moléculas activas del analito que han sido adsorbidas en ciertas superficies incluyendo: Cu, Ag, Au, Li, Na, K, In, Pt y Rh y algunas superficies de semiconductores. El mecanismo de estas emisiones no ha sido claramente definido, proporcionando un gran número de teorías y discusiones alrededor de los espectros obtenidos. Existen dos mecanismos muy reconocidos y descritos en la literatura como los mecanismos responsables de la magnificación de las emisiones Raman: el electromagnético y el químico.

La mayor parte de la intensificación SERS proviene del efecto electromagnético, el cual domina sobre el químico que contribuye solamente con un orden de magnitud de 10^2 . La magnificación electromagnética (Electromagnetic Enhancement, EME, por su nombre en inglés) depende de la presencia de una superficie con características morfológicas específicas que amplifica el campo electromagnético incidente; de esta manera las moléculas adsorbidas sobre estas superficies se verán sometidas a una radiación más intensa por lo que tendrán dispersiones Raman mucho más notables que a su vez son amplificadas por la superficie. Este mecanismo presenta vacíos que surgen de la ineficiencia que éste presenta al explicar los fenómenos que ocurren en moléculas de diferente naturaleza. Debido a que en esta teoría el papel fundamental lo desempeña la superficie y no la naturaleza del analito, la intensificación de moléculas diferentes debería ser similar, pero esto no se da de esta forma. Para el caso de N_2 y CO la dispersión SERS difiere por un factor de 200 bajo las mismas condiciones experimentales. Este resultado es difícil de explicar utilizando únicamente el mecanismo electromagnético, ya que las polaridades de estas moléculas son casi idénticas y hasta los cambios más radicales de orientación que pueden suceder al realizarse la absorción no pueden producir una diferencia tan enorme. Esto puede ser explicado mediante la magnificación química, (Chemical Enhancement, CE, por su nombre en inglés; también conocido como Charge Transfer CT) la cual envuelve cambios en el estado electrónico del analito debido a la adsorción en el substrato. Este mecanismo supone que la formación de un complejo superficial entre una molécula y una superficie de cierto material puede presentar nuevas transiciones

electrónicas, diferentes a los que presenta la molécula o el sustrato. Es común que el más alto orbital molecular ocupado (HOMO) y el más bajo orbital molecular desocupado (LUMO) del analito estén simétricamente dispuestos en energía con respecto al nivel Fermi (también conocido como función de trabajo) del sustrato. En este caso, al ocurrir excitaciones, las transferencias de cargas (ya sea desde el sustrato hacia el analito o viceversa) pueden ocurrir a más bajas energías. El comportamiento diferenciado que presentan las moléculas en la intensidad de sus espectros puede ser explicado en función de la fortaleza de la adsorción molecular; cuanto más fuertemente esté unida la molécula al sustrato habrá un mayor grado de mezcla entre los orbitales de uno y otro sistema y se favorecerá el proceso de transferencia de carga. Otro factor importante es la facilidad con que el sustrato cede un electrón en el proceso de CT, esto puede ser observado en la función de trabajo del sustrato, la cual mide la energía necesaria para arrancar un electrón del nivel de Fermi del sustrato.

El nivel de Fermi es el término usado para describir la colección de los niveles de energía del electrón a la temperatura del cero absoluto. Este concepto viene de las estadísticas de Fermi-Dirac. Los electrones son fermiones y por el principio de exclusión de Pauli no pueden existir en estados idénticos de energía. Entonces a cero absoluto, estos se empaquetan en el nivel más bajo de energía y construyen un “mar Fermi” de estados de energía de electrones. El nivel Fermi es la superficie del mar a cero absoluto donde los electrones no tendrán suficiente energía para subir sobre esta superficie.

2.2 QUIMICA COMPUTACIONAL

Las simulaciones de mecánica molecular usan las leyes de la física clásica para predecir las estructuras y propiedades de las moléculas. Hay diferentes métodos de mecánica molecular, caracterizados por su campo particular de fuerza, los cuales se basan en las interacciones en el núcleo y los efectos electrónicos son implícitamente incluidos en los campos de fuerza a través de la parametrización. Sin embargo, estos métodos se restringen a cierta clase de problemas químicos

donde los efectos electrónicos no son predominantes [16].

Los métodos de estructura electrónica emplean las leyes de la mecánica cuántica, donde la energía y otras propiedades relacionadas de una molécula pueden ser obtenidas resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$\mathbf{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (3)$$

Donde \mathbf{H} es el operador Hamiltoniano, Ψ es la función de onda y E es la energía de la partícula (Anexo 1).

Las diferentes soluciones de la ecuación 3 corresponden a los diferentes estados estacionarios de la partícula. La solución de menor energía es llamada estado basal. La ecuación 3 es una descripción no-relativística del sistema, la cual no es válida cuando las velocidades de las partículas se aproximan a la velocidad de la luz.

Hay tres principales clases de métodos de estructura electrónica:

Métodos Semi-Empíricos. Resuelven la ecuación de Schrödinger de forma aproximada utilizando sólo los electrones de valencia e incluyendo parámetros derivados de datos experimentales. El más antiguo de los métodos semiempíricos es el propuesto por Hückel.

Métodos *Ab initio*. Tienen en cuenta todos los electrones y son basados en leyes de la mecánica cuántica y en valores de constantes físicas como la velocidad de la luz, la constante de Planck y las masas y cargas de electrones y núcleo. Estos métodos se basan en la aproximación de Hartree-Fock, la cual considera el término de repulsión electrónico como la interacción entre cada electrón y una nube que representa a los demás electrones. El proceso de solución es iterativo, resultando al final la energía y función de onda electrónica del sistema: este método iterativo es denominado como el método del campo autoconsistente (SCF: self consistent field).

Métodos de la teoría de los funcionales de la densidad electrónica (DFT-Density Functional theory). Incluyen los efectos de la correlación del electrón, donde los electrones reaccionan al movimiento de otros y procuran mantenerse lejos de su trayectoria. Este método cuenta las interacciones instantáneas de pares de electrones con spin opuesto. La energía puede ser obtenida por medio del funcional (función que depende de otra función) de la densidad electrónica (ρ). Los funcionales DFT parten la energía electrónica en varios componentes los cuales son calculados separadamente: la energía cinética, la interacción núcleo-electrón, la repulsión de Coulomb y un término de correlación de intercambio, el cual cuenta el resto de interacciones electrón-electrón. La correlación de intercambio E_{XC} se fundamenta en los teoremas de Hohenberg y Kohn y la ecuación de Kohn y Sham (Anexo 2) y pueden ser divididos en cuatro: Método $X\alpha$, el método de la aproximación local de la densidad (VWN), métodos del gradiente corregido (BLYP, PW91, P86 y B96) y los métodos de los funcionales híbridos (B3LYP, B3P86 y B3PW91) [17].

B3PW91 es un funcional no local consistente de un gradiente de aproximación generalizado (GGA) de Becke [18] para el intercambio funcional en combinación con una contribución calculada de Hartree-Fock. La correlación de contribución es calculada usando la correlación funcional de ab initio GGA PW91 [18-19]. (Anexo 2)

Los cálculos *ab initio* y DFT deben seleccionar un Basis Set, el cual es una representación matemática de los orbitales moleculares en una molécula y puede ser interpretada como una restricción de cada electrón a una región particular del espacio. Los basis sets son una combinación lineal de funciones de base que representan las propiedades de los electrones y consta de funciones tipo Slater (STO) y tipo gaussianas (GTF) (Anexo 2). Las funciones STO, aunque proporcionan un buen ajuste a los orbitales moleculares, requieren de gran esfuerzo computacional, por lo que son reemplazadas por funciones GTF, las cuales son una combinación de funciones gaussianas contraídas (CGTF) denominadas primitivas. Las bases gaussianas pueden incluir primitivas

adicionales con el fin de representar la distorsión de los orbitales por formación de la molécula (polarización) y las regiones lejanas de los núcleos atómicos (función difusa). Si la polarización y la función difusa se aplican a los átomos pesados, se representan por (*) y (+), respectivamente. Si la polarización y la función difusa son aplicados tanto a átomos pesados como a los átomos de hidrogeno, se representan por (**) o (d, p) y (++). Por lo tanto, 6-31G* representaría el basis set de valencia separada 6-31G con funciones d adicionadas a los átomos pesados [17].

Los elementos más pesados deben propiamente manejar los efectos relativísticos, los cuales tienen una influencia significativa en los electrones de valencia exteriores. Por esta razón, los electrones internos de los átomos metálicos se han substituido por un potencial efectivo de *core* (ECP) que describe los electrones de la n-sima capa de valencia y los de la capa anterior, los electrones de semicore (n-1) s² p⁶. Esto fue propuesto por Hay y Wadt [21-22] y es aplicado usando LANL2DZ (Los Álamos National Laboratory, doble- ζ). (Anexo 3)

3. METODOLOGÍA

En el presente estudio se implementó la teoría de los funcionales de la densidad electrónica en Gaussian 2003, para estudiar las estructuras optimizadas, las frecuencias vibracionales y los orbitales moleculares de las moléculas y de los clusters. Todos los cálculos fueron desarrollados usando el funcional híbrido B3PW91, el cual usa una combinación de los funcionales de intercambio Becke3 y los funcionales de correlación de Perdew-Wang (PW91). El funcional combinado B3PW91 es usado con el pseudopotencial cuasi-relativístico LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory, doble- ζ) para describir desde los 1s hasta los 4f electrones core para Pt y Si usando pseudopotenciales efectivos del core. También fue usado el basis set estándar 6-31G(d), también llamado 6-31G*, para estudiar los átomos de carbono del benceno unido al cluster de silicio [23].

Gaussian es una herramienta computacional, que calcula una gran variedad de propiedades moleculares en adición a las energías y las estructuras. Básicamente lo que se necesita es especificar una estructura molecular para producir una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger.

Gaussian incluye muchos modelos químicos diferentes, los cuales son una combinación de un método teórico con un basis set. Cada combinación de método y basis set da una diferente aproximación a la ecuación de Schrödinger.

3.1 OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍAS

La optimización de geometrías se encarga de calcular un punto en la superficie de energía potencial donde las fuerzas (derivada de la energía con respecto a las coordenadas cartesianas) sean cero. A partir de la estructura especificada en el archivo de entrada (input), se calcula el gradiente, el cual determina la dirección a lo largo de la superficie donde la energía decrece más rápidamente desde el punto

en el que se encuentra hasta alcanzar el valor de cero. Sin embargo, se calcula la segunda derivada para garantizar el mínimo local para dicha estructura geométrica. Si no se encuentran valores negativos en la matriz Hessiano, la geometría es optimizada. La Figura 2 muestra un diagrama que representa el proceso de cálculo desarrollado en Gaussian.

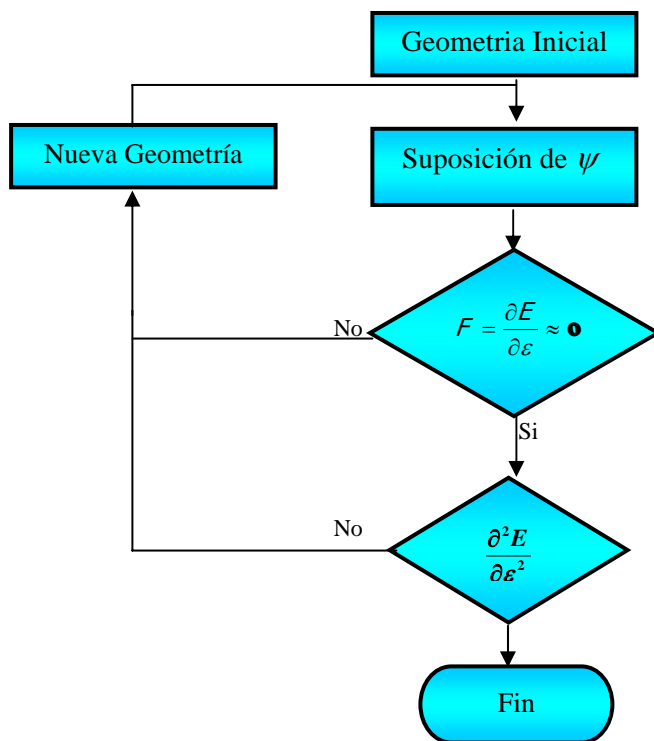


Figura 2. Proceso iterativo desarrollado en Gaussian para la optimización de geometrías. Las primeras y segundas derivadas del la energía **E** con respecto a las coordenadas cartesianas ϵ son las que establecen la terminación del cálculo

Además de definir las coordenadas moleculares, se requiere introducir la multiplicidad y la carga del sistema. La multiplicidad del spin se determina como $2s+1$, donde s es el spin total de la molécula, que es igual a $\frac{1}{2}$ por el número de electrones desapareados. Por lo tanto, los radicales con un electrón desapareado tienen una multiplicidad dos o doblete, si es singlete ($s = 0$, multiplicidad 1), etc. La especificación del archivo de entrada puede ser vista en el anexo 4.

Los criterios de convergencia usados en Gaussian son:

- Fuerzas deben ser 0 (valores menores de 0.00045)
- La raíz cuadrada promedio de las fuerzas debe ser igual a 0 (valores menores de 0.0003)
- El valor del desplazamiento para el siguiente paso debe ser menor de 0.0018
- La raíz cuadrada del promedio del desplazamiento debe ser menor de 0.0012.

Para desarrollar la optimización de las geometrías se utiliza la palabra **opt**, junto con el basis set y el nivel de teoría especificado.

También fueron desarrollados cálculos de single point, el cual predice la energía y las propiedades relacionadas para la molécula con una estructura geométrica específica en un punto simple y fijo en la superficie de la superficie de energía potencial. La validez de estos cálculos depende de estructuras razonables de entrada.

Los cálculos de energía en el single point son desarrollados para:

- ✓ Obtener información básica de la molécula
- ✓ Para revisar la geometría de la molécula antes de comenzar una optimización
- ✓ Para calcular valores precisos para la energía y otras propiedades para una geometría optimizada a un nivel de teoría mas bajo.
- ✓ Cuando es el único cálculo económico para el sistema de interés.

Una energía de single point no requiere la especificación de una palabra, sin embargo, se incluye **pop = full** para incluir la información sobre todos los orbitales moleculares y **scf = tight**, el cual requiere que el criterio de convergencia de la función de onda sea más riguroso.

3.2 CALCULO DE LA FRECUENCIA

Los cálculos de energía y de optimización de geometrías ignoran las vibraciones en los sistemas moleculares. Pero realmente el núcleo en las moléculas esta en constante movimiento y en los estados de equilibrio esas vibraciones son

regulares y predecibles, por lo que pueden encontrarse las características de su espectro.

Las frecuencias moleculares dependen de la segunda derivada de la energía con respecto a la posición nuclear y son válidos sólo en puntos estacionarios de la superficie de energía potencial, por lo que deben ser desarrollados en estructuras optimizadas. Además debe usar el mismo modelo teórico y el basis set de la optimización.

En el proceso de cálculo la matriz Hessiano se diagonaliza (Anexo 4) y se obtiene los modos normales y las frecuencias de vibración asociadas a cada modo normal. Todos los cálculos de frecuencias también incluyen un análisis termoquímico del sistema, el cual es llevado a cabo a 298.15 K y 1 atm de presión, usando el principal isótopo para cada tipo de elemento. En esta sección se obtiene la energía de zero-point, la cual es una corrección a la energía electrónica de la molécula que toma en consideración los efectos de las vibraciones moleculares que persisten aun a 0 K.

Finalmente obteniendo un número de cero frecuencias imaginarias se garantiza el mínimo y no un punto de silla en la superficie de energía potencial.

El cálculo de las frecuencias incluyendo la actividad Raman se llevan a cabo con las palabras **freq = raman**.

3.3 CÁLCULOS DE LOS ORBITALES MOLECULARES

La palabra **pop = full** incluye los orbitales moleculares en el archivo de salida (output). Estos aparecen al comienzo de la sección de análisis de población. Las contribuciones del orbital atómico para cada átomo están dadas para cada orbital molecular, numeradas en orden de incremento de energía. La simetría del orbital y si el orbital esta ocupado o si es virtual (desocupado) aparece bajo el numero del orbital. El mas alto orbital molecular ocupado (HOMO- Highest occupied molecular orbital) y el mas bajo orbital molecular desocupado (LUMO- Lowest unoccupid molecular orbital) pueden ser identificados en el punto en el que la letra en la designación de la simetría cambia de occ a vir.

Las superficies de los orbitales moleculares son obtenidas en Gaussian generando archivos cube de los datos en el checkpoint file. Para esto se emplea la siguiente sintaxis:

cubegen *memoria clase fchkfile cubefile*

Memoria. Generalmente se emplea 0 con lo cual se indica que la maquina asigna el valor.

Clase. Es el tipo de cube que se desea obtener. Para nuestro interés se emplea $mo = n$, donde n puede ser el HOMO, LUMO, all OccA (todos los alfa ocupados), OccB (todos los betas ocupados), Valence (todos los orbitales de valencia y Virtuals (todos los orbitales virtuales. También puede especificarse el número del orbital de interés.

GaussView puede ser usado para visualizar los orbitales moleculares en varias formas. En el caso en que los archivos cube han sido generados previamente, se abre el archivo, seleccionando cube files. En la barra de herramientas se selecciona Resultados, posteriormente Superficies. Después de que el archivo cube es disponible, se genera la nueva superficie con un valor de isodensidad apropiado. La superficie generada puede ser vista en la Figura 3.



Figura 3. Superficie generada por Gaussview para representar los orbitales moleculares

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

4.1.1 Clusters de Platino-Hidrógeno

El estudio de clusters de platino ha sido restringido debido a la complejidad de su estructura electrónica. En el presente estudio, Pt_nH_m clusters fueron desarrollados con el fin de encontrar una geometría estable, donde n representa los átomos de platino en la estructura que guardan una configuración (111) y m representa los átomos de hidrógeno adicionales en los bordes de los clusters para mejorar su estabilización estática y alcanzar cero frecuencias imaginarias.

El cluster más pequeño desarrollado corresponde al singlete de Pt_7H_6 , **1** en la Figura 4. Otras estructuras estables conteniendo 13 átomos de platino fueron estabilizadas con seis átomos de hidrógeno (estructuras **3** y **5**). En este caso, se encontró que tanto el singlete como el triplete presentan cero frecuencias negativas; sin embargo, la estructura singlete es una estructura más estable aún cuando ésta es deformada por la migración de un átomo de hidrógeno al centro de la estructura. El triplete conserva una estructura plana. Finalmente, se desarrolló el singlete de un cluster con 19 átomos de platino estabilizados con 12 hidrógenos (estructura **7**). La ventaja de tener clusters de mayor tamaño es que el efecto de la presencia de los átomos de hidrógeno en los lugares reactivos es mucho más pequeño.

Con el fin de estudiar el efecto de una molécula de oxígeno en las estructuras, O_2 fue anexado a los clusters de platino. La distancia O-O es 1.4 Å, la cual representa el O_2 absorbido. Los estados basales de los clusters son singlete para **4** y triplete para **2**, **6** y **8** (Figura 4). La Tabla 1 sintetiza las energías y multiplicidades de las estructuras estables encontradas. La geometría para **7** presenta un valor negativo en el Hessiano cercano a cero (-7.72), por lo que se

considera como despreciable. La estructura plana de **3** es deformada a **4** cuando el oxígeno esta sobre la superficie, sin embargo se conserva la configuración (111) del platino.

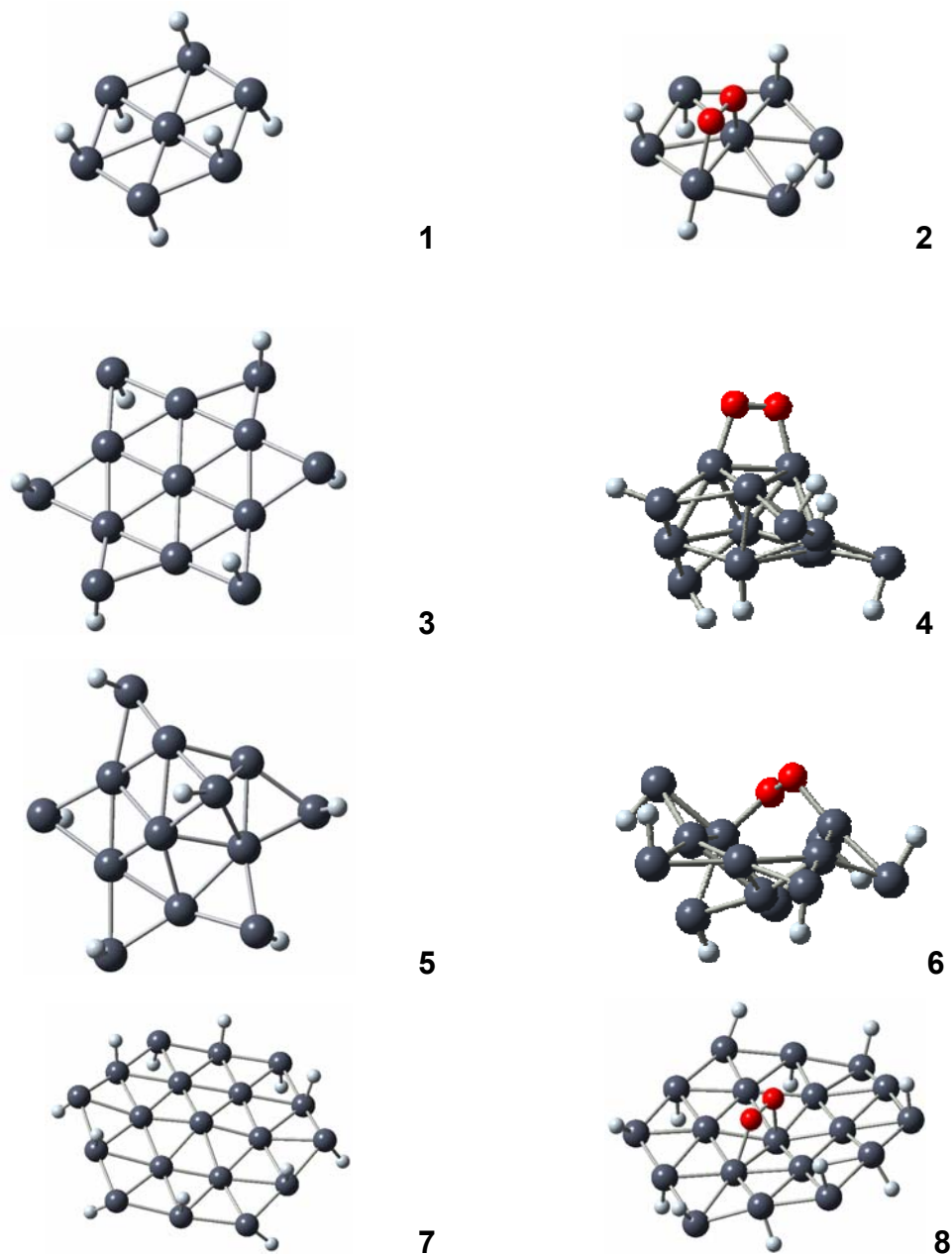


Figure 4. Estructuras de Platino optimizadas de **1** Pt_7H_6 (singlete), **2** $\text{Pt}_7\text{H}_6\text{-O}_2$, **3** Pt_{13}H_6 (triplete), **4** Pt_{13}H_6 (triplete) -O_2 , **5** Pt_{13}H_6 (singlete), **6** Pt_{13}H_6 (singlete) -O_2 , **7** $\text{Pt}_{19}\text{H}_{12}$ (triplete) y **8** $\text{Pt}_{19}\text{H}_{12}$ (triplete) -O_2 clusters. La distancia O-O es 1.4 Å. Los estados basales para las estructuras platino-oxígeno son singlete para **4** y triplete para **2**, **6** y **8** y son mostrados en la Tabla 1 [24]

Tabla 1. Energías y multiplicidades para las estructuras estables **1- 8** mostradas en la Figura 1. La distancia O-O es de 1.4 Å. **7** presenta una frecuencia imaginaria aproximada a cero [24]

	Multiplicidad	Energía (Ha)
Pt ₇ H ₆ 1	1	-838.10145
Pt ₇ H ₆ O ₂ 2	3	-988.36838
Pt ₁₃ H ₆ 3	3	-1553.51307
Pt ₁₃ H ₆ O ₂ 4	1	-1703.86773
Pt ₁₃ H ₆ 5	1	-1553.54263
Pt ₁₃ H ₆ O ₂ 6	3	-1703.85055
Pt ₁₉ H ₁₂ O ₂ 7	3	-2272.59834
Pt ₁₉ H ₁₂ O ₂ 8	3	-2422.83128

4.1.2 Clusters de Silicio-Hidrógeno

Nuestro objetivo es desarrollar estructuras similares a las superficies de Si (111). Estas estructuras han sido desarrolladas a partir de clusters de Silicio con simetría tetraédrica, estado singlete (el cual es el estado basal para este tipo de estructuras) y con un número dado de átomos de hidrógenos para mantener estable la estructura con cero frecuencias imaginarias. Inicialmente se construye una pequeña celda de 10 átomos de silicio partiendo de la estructura de un tetraedro perfecto y completando con átomos de hidrógeno aquellos átomos de silicio que tienen valencias libres para formar puentes de hidrógeno. Con el fin de estudiar las interacciones de los cluster de Si con moléculas de gran tamaño, el tamaño de los cluster de silicio fue incrementado hasta desarrollar testbeds de 26 átomos de silicio con 32 átomos terminales de hidrógeno y 51 átomos de silicio con 52 átomos terminales de hidrógeno. A continuación se realizan optimizaciones con el fin de encontrar la geometría más estable para cada estructura. Las energías calculadas para las estructuras estables se encuentran en la Tabla 2 y las estructuras estudiadas son mostradas en la Figura 5.

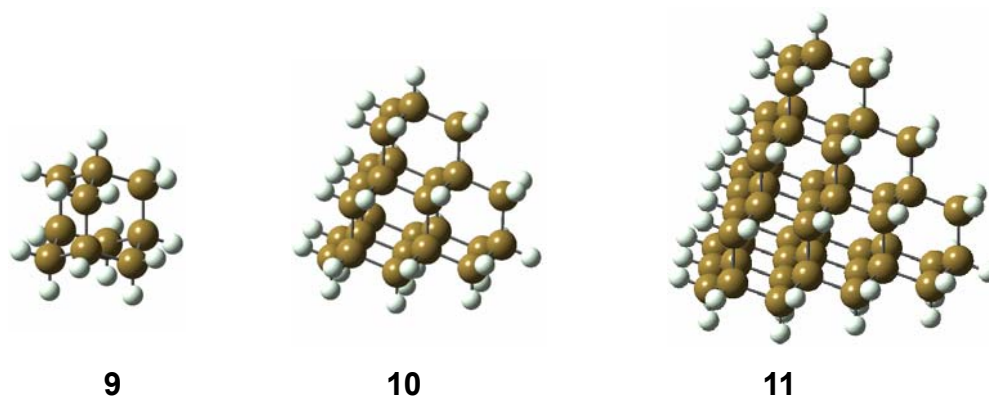


Figura 5. Estructuras de Silicio optimizadas de **9** $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$, **10** $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$, y **11** $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$ con átomos terminales de hidrógeno, obtenidos usando B3PW91/LANL2DZ niveles de teoría [25]

Tabla 2. Energía de los clusters de silicio obtenidas al realizar optimizaciones totales usando B3PW9/LANL2DZ niveles de teoría. La simetría para todos los casos es tetraédrica. No se encontraron frecuencias imaginarias [25]

Cluster	Energía (Ha)
$\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$	-48.67027
$\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$	-120.93151
$\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$	-230.91403

Una vez clusters de tamaño razonable han sido contruidos, la molécula de benceno, optimizada previamente, se sujeta en la punta y en la superficie de los clusters de Silicio a diferentes distancias. Este procedimiento nos permite encontrar una estructura en equilibrio debido a que en la literatura no se han reportado las configuraciones estables para estas diferentes conformaciones. Las estructuras analizadas se muestran en la Figura 6. Para cada caso en que el benceno se adhiere al cluster de silicio se realizan cálculos de la energía que presenta cada estructura con el fin de encontrar el arreglo más estable. En este punto se realizan cálculos de single point con el fin de encontrar las energías de estos arreglos. La geometría más estable se encuentra cuando el benceno esta a una distancia de 1.9 Å del cluster de silicio.

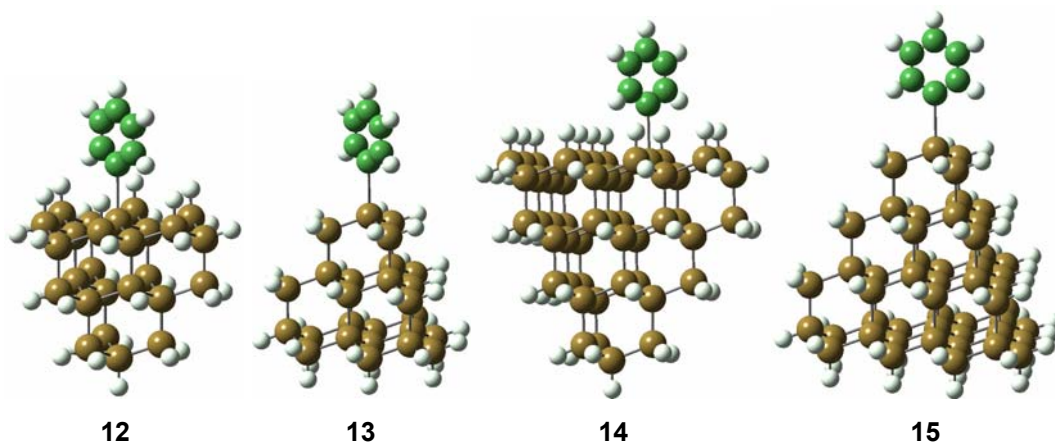


Figura 6. Estructuras del benceno sujeto al centro del plano **12, 13** y al extremo **14, 15** del cluster $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$ y $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$ respectivamente. Los estados basales de estas estructuras corresponden a singlete [25]

Este procedimiento se siguió ya que se comprobó que los cálculos de single point de todas las estructuras arrojaron resultados que concuerdan con los obtenidos a partir de las optimizaciones realizadas. La distancia de absorción optimizada del benceno en los clusters de silicio es 1.9 Å, la cual concuerda con los cálculos de single point. La distancia a la cual el benceno es absorbido en el testbed de silicio es independiente del tamaño de este. Las energías obtenidas se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3. Energías obtenidas usando B3PW91/LANL2DZ para los átomos de Si y H y B3PW91/6-31G* para los átomos de C, cuando el benceno se encuentra a diferentes distancias del centro de la superficie y de la punta del cluster. Las energías están dadas en Ha [25]

Distancia (Å)	$\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$		$\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$	
	Superficie	Punta	Superficie	Punta
1.7	-351.8567	-351.8694	-461.8433	-461.847
1.9	-351.8801	-351.8895	-461.8654	-461.8668
2.1	-351.8755	-351.882	-461.8597	-461.8594
3	-351.7923	-351.7932	-461.7746	-461.7708
4	-351.7358	-351.736	-461.7174	-461.7137
5	-351.7121	-351.7126	-461.6932	-461.6907
6	-351.7033	-351.7041	-461.6839	-461.6812

4.2 ANÁLISIS DE INTENSIDADES RAMAN

4.2.1 Clusters de Platino-Hidrógeno

La Figura 7 muestra el espectro Raman del oxígeno, los clusters de platino y sus complejos. En la parte baja son mostrados el estado singlete y triplete (estado basal) del oxígeno. Solo hay un modo vibracional alrededor de 1500 cm^{-1} el cual es visible en Raman pero invisible en Infrarrojo.

La siguiente curva (azul) corresponde a Pt_7H_6 . Se puede observar que en el rango entre 500 y 2300 cm^{-1} no hay ninguna frecuencia. Las bajas frecuencias están el dominio THz, la cual actualmente describe la naturaleza del cluster. Los picos ubicados aproximadamente en 2400 cm^{-1} son artificiales y son debido a los átomos de hidrógeno, los cuales han sido adicionados para proporcionar estabilidad a la estructura y forzar a la matriz Hessiano del cluster a obtener eigenvalores positivos. Las siguientes dos curvas muestran el espectro para el singlete y el triplete de $\text{Pt}_7\text{H}_6\text{-O}_2$. El efecto de la molécula de oxígeno es evidente en la región en blanco del cluster ($500\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$) donde se presenta un pico dominante alrededor de 900 y 940 cm^{-1} , respectivamente. Igualmente, es importante el efecto en la parte baja del espectro debido a que esta región es empleada para la detección y discriminación de agentes biológicos y químicos.

La interacción del O_2 con los átomos de hidrógeno se refleja en la parte alta del espectro.

El singlete de la estructura plana de Pt_{13}H_6 tiene la molécula de oxígeno más fuertemente anexada al cluster que el triplete, debido a esto el complejo triplete muestra una frecuencia más cercana a la frecuencia O_2 original, sin embargo su intensidad es todavía fuerte. Aún para el cluster deformado, el pico sigue siendo visible. Finalmente, para el cluster más grande $\text{Pt}_{19}\text{H}_{12}$ no hay diferencia significativa en las señales espectrales. Sin embargo, entre más grande sea el nanocluster, más grande será la sección transversal para la medida y aunque la intensidad de los picos parezca constante, la amplificación de la intensidad es debida a que el tamaño del cluster alcanza el campo de excitación de la longitud de onda.

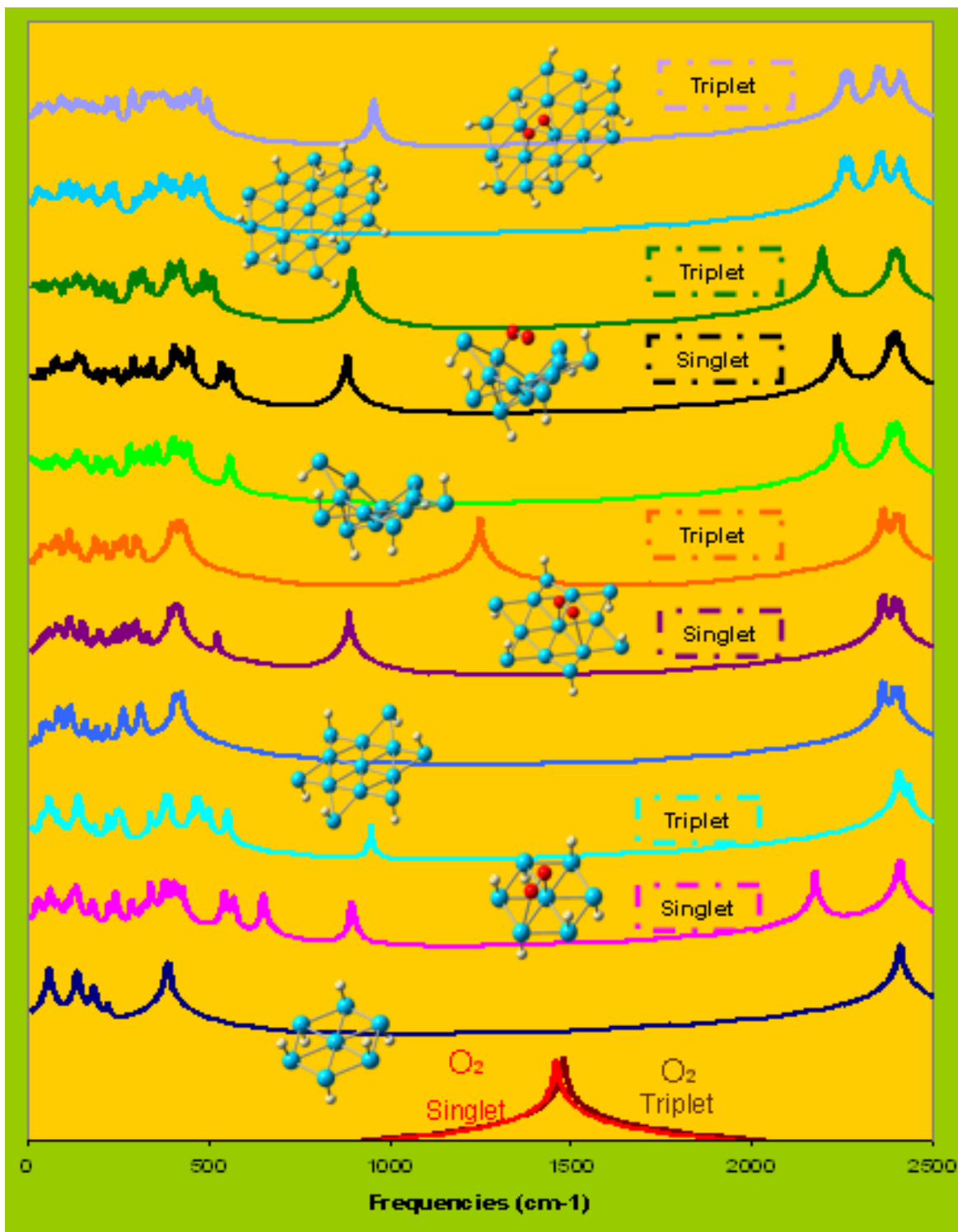


Figura 7. Actividades Raman para los clusters 1- 8. El singlete y triplete de la molécula de oxígeno es representado en la parte inferior. Para los clusters platino-oxígeno se corrieron las frecuencias como single point para los estados singlete y triplete [26]

4.2.2 Clusters de Silicio-Hidrógeno

Una vez encontradas las configuraciones más estables se calcularon los espectros Raman para las diferentes estructuras. La Figura 8 contiene los espectros Raman de los complejos, los clusters de silicio y el del benceno.

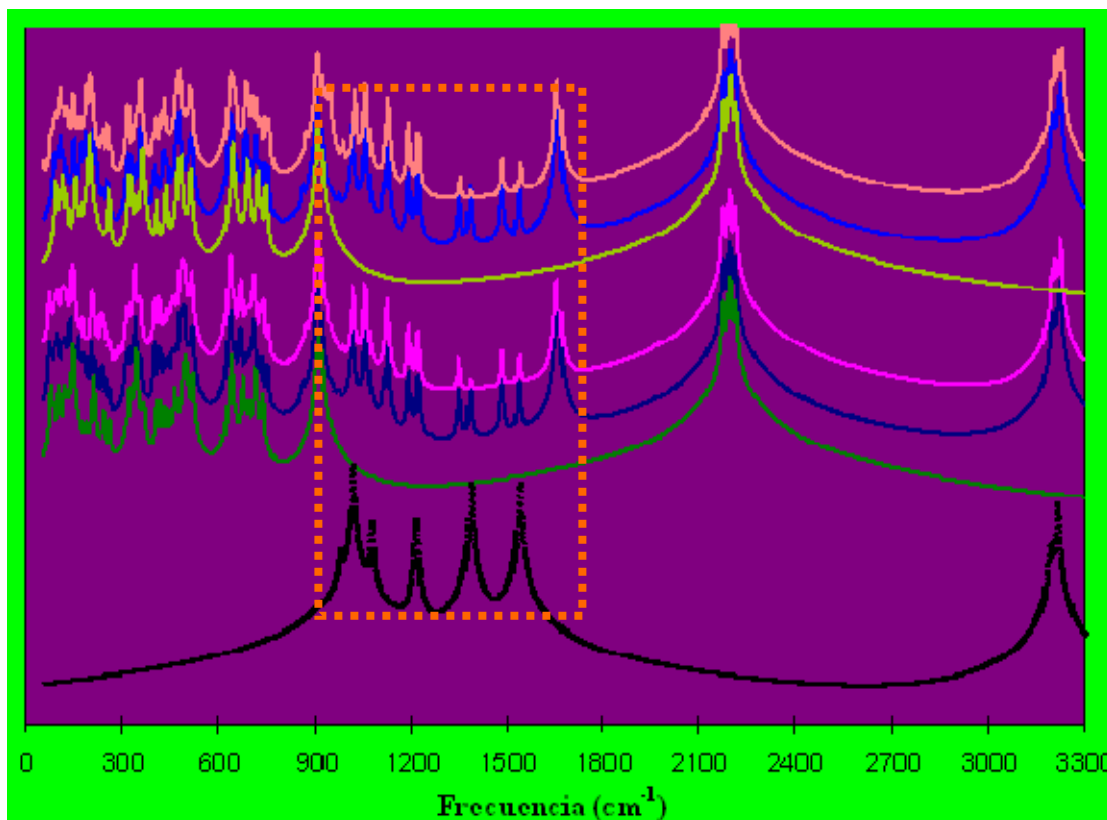


Figura 8. Espectros Raman (de arriba hacia abajo) de $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$ -fenil (punta), $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$ -fenil (base), $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$, $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$ -fenil (punta), $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$ -fenil (base), $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$, y benceno. Todas las curvas excepto la del benceno han sido trasladadas con el fin de compararlas y sus frecuencias fueron obtenidas como single point [27]

El espectro del benceno muestra 6 picos característicos en la región resaltada, de los cuales 3 de ellos (los que se encuentran en la región de 900 a 1200 cm^{-1}) no son visibles en el infrarrojo pero si en Raman. Adicionalmente el benceno presenta una serie de picos en la región de 3100 - 3300 cm^{-1} debido a al interacción de los hidrógenos que presenta en su estructura. Como se puede observar en la Figura 8

los clusters de silicio puros (líneas verdes) no presentan ningún pico en la región resaltada. Estas estructuras presentan vibraciones en la región de 2100 a 2250 cm^{-1} debido a las interacciones de los hidrógenos presentes en los clusters de silicio utilizados con el fin de estabilizar estas estructuras. El efecto del benceno es observado en el espectro de los complejos cluster-fenil formados, los cuales muestran picos adicionales debidos a las diversas interacciones presentes por el complejo superficial formado. El efecto de la molécula de benceno es evidente en la región resaltada de 1100 a 1700 cm^{-1} en la cual se observan una serie de picos provenientes del espectro del benceno. También se puede observar en la región de 3100-3300 cm^{-1} las vibraciones correspondientes a las interacciones de los hidrógenos del benceno con los carbonos del mismo. Al mismo tiempo son importantes los efectos que se producen en la parte baja del espectro debido al benceno en la estructura, que aunque complican el espectro permiten una discriminación sistemática de la molécula que se quiere censar.

4.3 ANÁLISIS DE LOS ORBITALES MOLECULARES

4.3.1 Clusters de Platino-Hidrógeno

La Figura 9 muestra las energías de orbitales moleculares para **1-6**, Pt (triplete), Pt₂ (triplete), O (triplete) y O₂ (triplete). Varias características pueden ser vistas de la distribución de las energías mostradas en la Figura 9. Una de las que requiere un estudio más detallado es la marcada similitud en los valores de energía del LUMO de los clusters de Pt, incluyendo tanto el monómero y el dímero como la molécula O₂. Todos los LUMOs están 1.5 eV por encima de la energía de Fermi del Platino. Esto justifica que varios cálculos usando pequeños clusters desarrollaron resultados razonables en la catálisis del platino. Se destaca aun más que las energías de los HOMO de todos estos clusters de Pt, incluyendo el monómero y el dímero, están prácticamente a -6 eV, el cual es un valor aproximado al nivel Fermi del Pt (-5.93 eV) [28].

El efecto específico del O₂ en los orbitales moleculares de los clusters puede ser

observado en la Figura 10, la cual muestra los orbitales moleculares ocupados y desocupados mas cercanos al HOMO y LUMO, respectivamente, incluyendo sus separaciones de energías relativas o barreras.

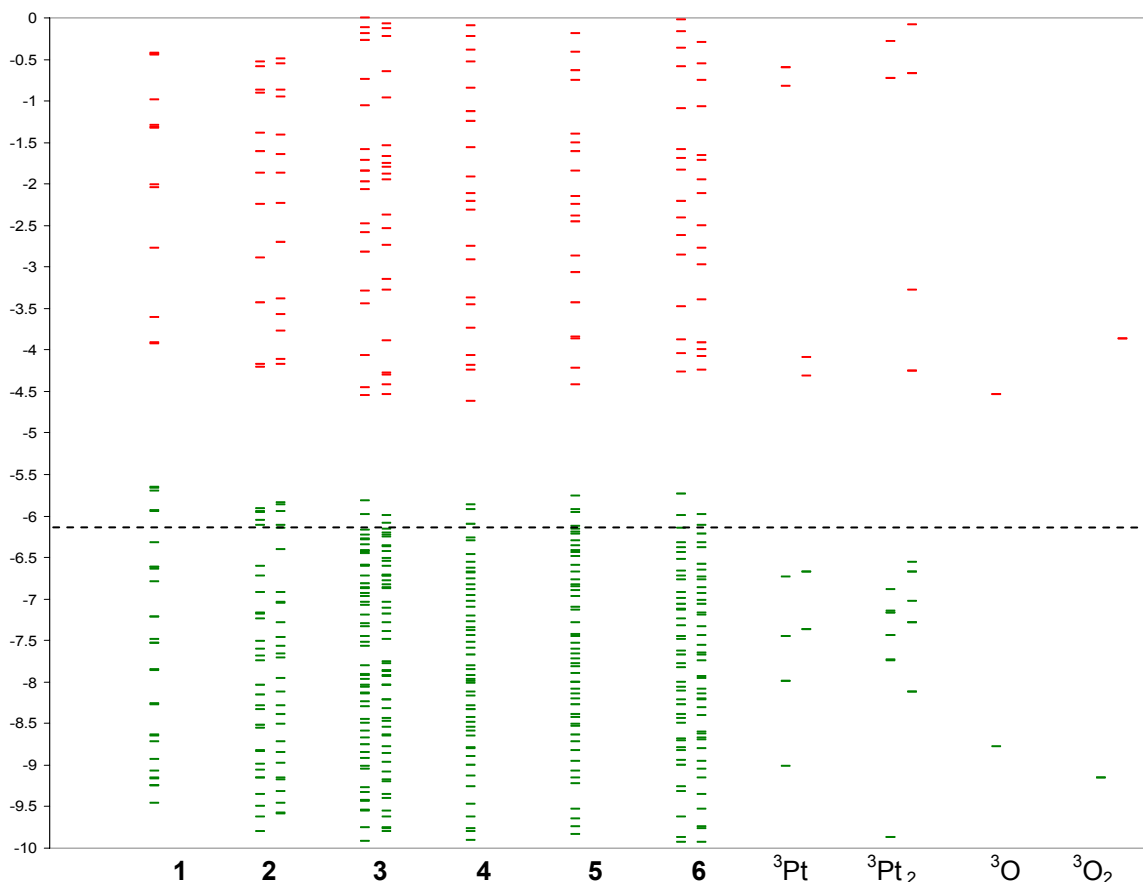


Figure 9 Energías de los orbitales moleculares ocupados (verde) y desocupados (rojo) en el rango entre 0 y -10 eV para **1** (singlete), **2** (tripleto), **3** (singlete), **4** (tripleto), **5** (singlete) y **6** (tripleto), Pt (tripleto), Pt₂ (tripleto), O (tripleto), O₂ (tripleto). **2**, **3**, **6**, Pt, Pt₂ y O₂ presentan orbitales α (izquierda) y β (derecha) [24]. El nivel del Fermi de Pt esta localizado a -5.93 eV [28]

La interacción significativa de los orbitales moleculares antienlace π^* del oxígeno con el cluster de platino es claramente mostrado en todos los clusters. En todos los casos, hay al menos un orbital que esta prácticamente al mismo nivel de energía del HOMO o LUMO de los complejos. Este comportamiento es responsable de la transferencia de rasgos vibracionales de la pequeña molécula al cluster, excitándolo. Por lo tanto, si el cluster más grande desarrolla una sección transversal mucho más grande para la detección que la molécula individual,

entonces una fuerte amplificación de la señal tomará lugar. Este es el principio para la detección de cierto número de moléculas pequeñas.

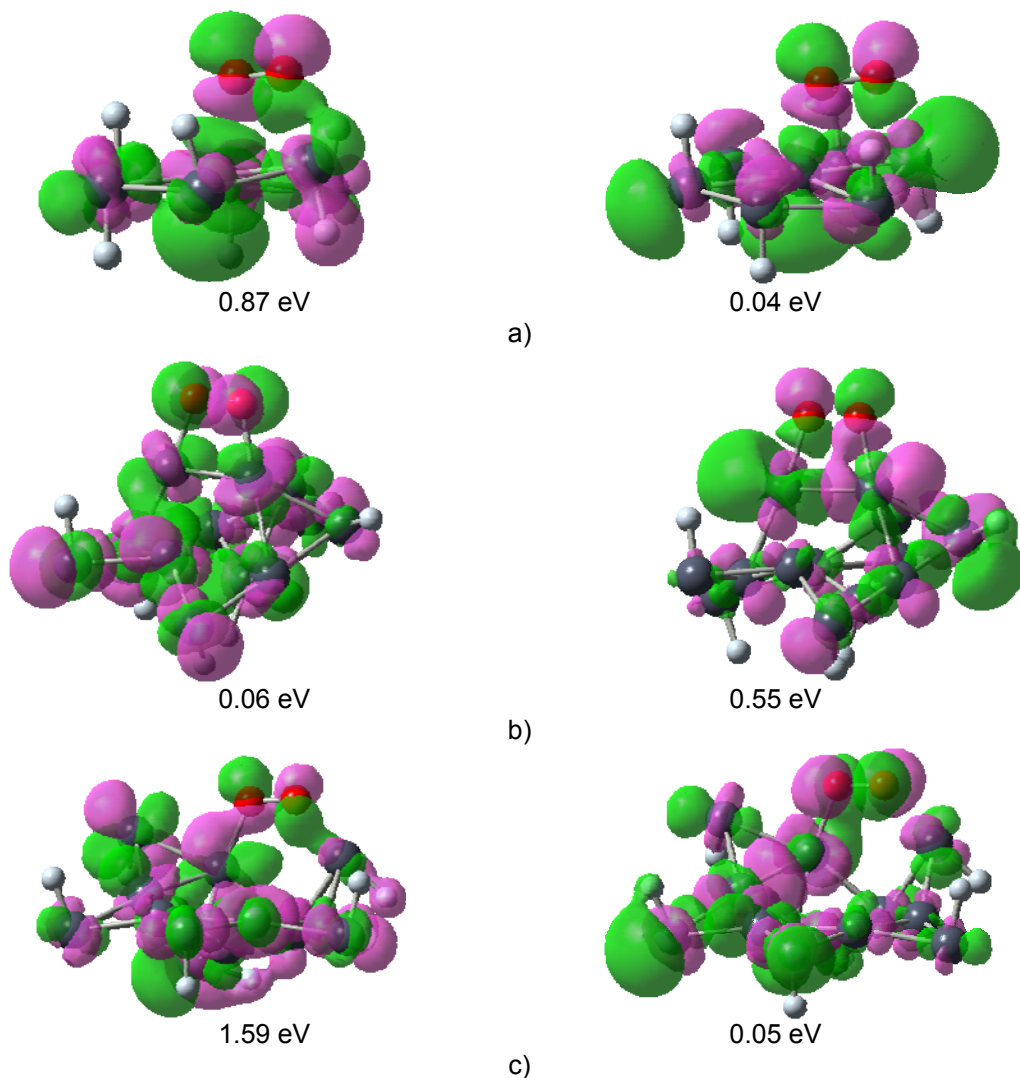


Figure 10. Orbitales moleculares ocupados y desocupados mas cercanos al HOMO y LUMO, respectivamente, incluyendo sus separaciones de energías relativas o barreras. Todos los orbitales moleculares se desarrollaron a un isovalor de 0.02 a.u [24]

4.3.2 Clusters de Silicio-Hidrógeno

La Figura 11 contiene la energía de todos los orbitales moleculares que presentan las estructuras analizadas. Todas las estructuras presentaron estado singlete y únicamente orbitales del tipo alfa, a diferencia de los obtenidos en las estructuras de platino.

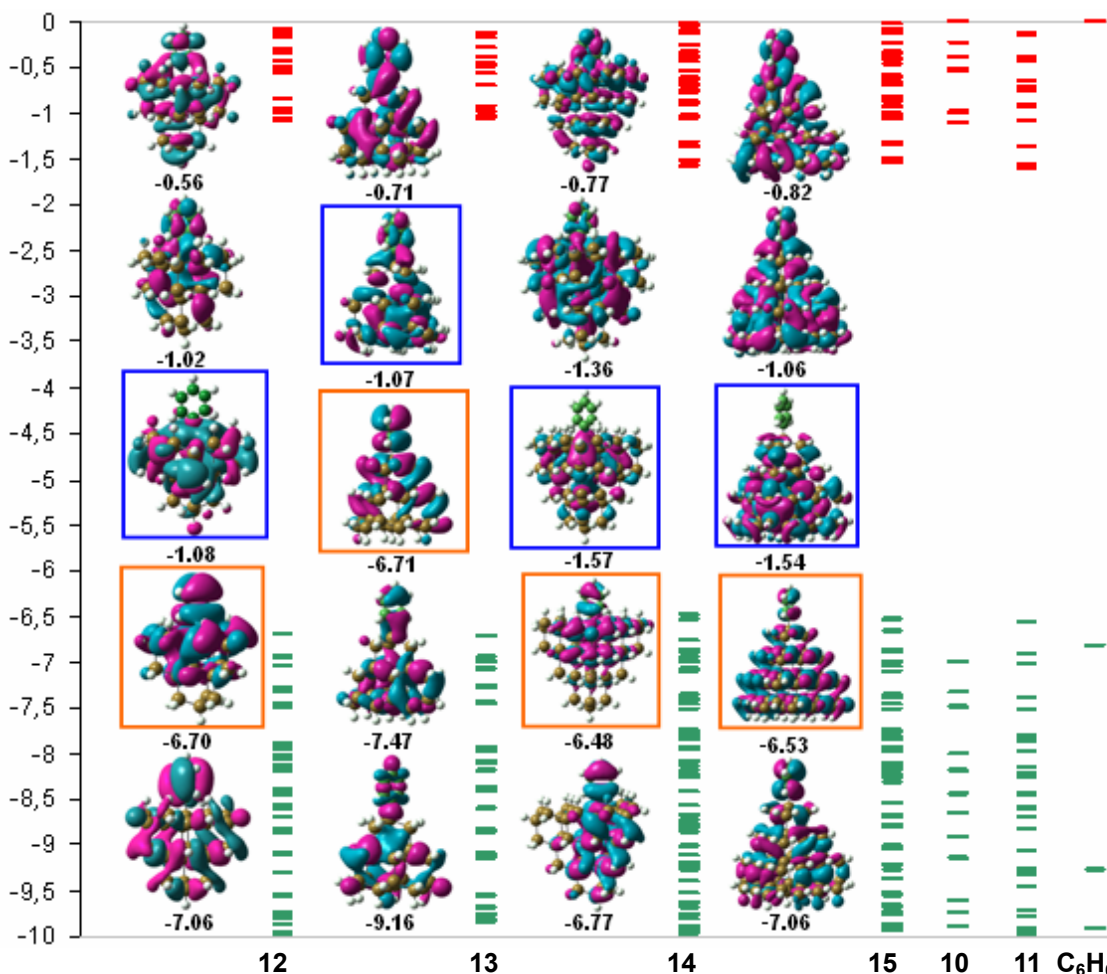


Figura 11. Contribuciones más importantes del benceno a los orbitales moleculares de **12** benceno adherido en la superficie del $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$ cluster, **13** benceno adherido a la punta del $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$ cluster, **14** benceno adherido en la superficie del $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$ cluster, **15** benceno adherido a la punta del $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$ cluster, en el rango entre 0 y -10 eV. Los orbitales HOMO (recuadro naranja), LUMO (recuadro azul), ocupados (líneas verdes) y desocupados (líneas rojas) son mostrados [25]. Las energías de los orbitales moleculares de las estructuras **10** $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$ cluster, **11** $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$ cluster y del benceno son mostradas al lado derecho

Los orbitales HOMO de los clusters de silicio se encuentran al mismo nivel que el del benceno (Figura 11), facilitando el acoplamiento de este al nanocluster, por otro lado, el orbital LUMO del benceno se encuentra prácticamente a 0 eV. Sin embargo, cuando este orbital es combinado con los orbitales del cluster, se encuentra un nuevo LUMO para el complejo de aproximadamente 1.5 eV más bajo en energía. Esto provee la característica necesaria para usar una fuente

electromagnética compatible con el cluster en lugar de la molécula, favoreciendo la detección de un gran número de moléculas.

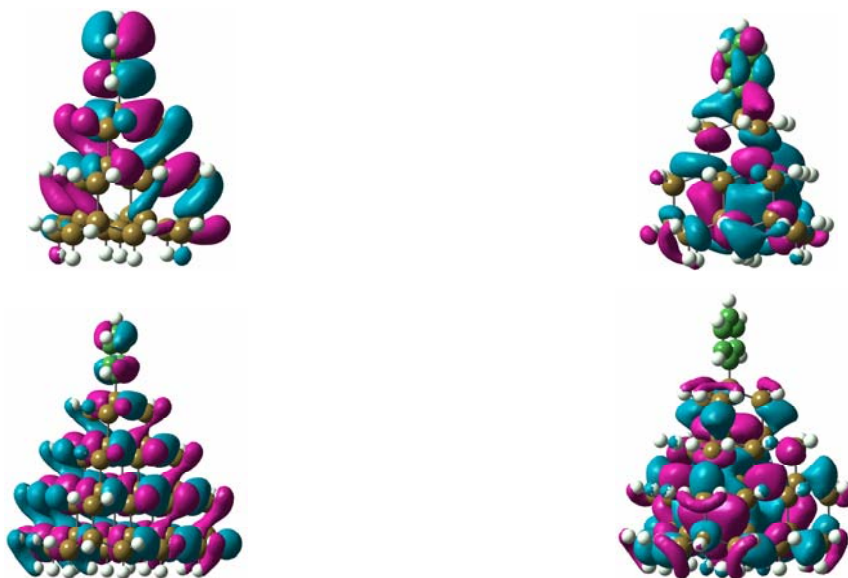


Figura 12. HOMOs (izquierda) y LUMOs (derecha) para $\text{Si}_{26}\text{H}_{32}$ -fenil (arriba) y $\text{Si}_{51}\text{H}_{52}$ -fenil (abajo). La mayoría de los MOs desarrolla un fuerte acoplamiento entre el benceno y los nanoclusters. Para Si_{26} , el HOMO esta a -6.71 eV y el LUMO a -1.07 eV. Para Si_{51} , el HOMO esta a -6.53 y el LUMO a -1.54 eV del nivel de vacío. La orientación relativa del benceno al cluster determina el grado de deslocalización del complejo [27]

El fuerte acoplamiento entre la molécula y el cluster es observado según la clase del orbitales moleculares que existen en la frontera. En la Figura 12 se observa que en la mayoría de los casos la estructura del benceno esta cubierta completamente por orbitales del tipo π , el cual se acopla a los orbitales deslocalizados sp^3 que presenta el cluster, extendiendo uniformemente los orbitales a lo largo del complejo. Esto explica como cualquier tipo de excitación electrónica que tome lugar en cualquier lugar del complejo excitará los modos vibracionales del benceno proveyendo una mayor sección transversal para la radiación incidente que la proveída por el benceno cuando se encuentra solo. Entonces, si al menos uno de los orbitales frontera cubre a la mayoría de los átomos del cluster, los modos vibracionales de la única molécula se verán reflejados a través del espectro del complejo.

5. CONCLUSIONES

Si una molécula es absorbida en un cluster de gran sección transversal, de tal manera que formen un complejo superficial, el espectro vibracional del complejo proveerá información de la molécula absorbida.

Al formarse un complejo superficial se debe cumplir que por lo menos uno de los orbitales frontera cubra a la mayoría de los átomos del cluster, es decir, el orbital debe ser deslocalizado, de tal forma que se observe que los modos vibracionales de la molécula individual se reflejen a través del espectro del complejo.

La energía HOMO-LUMO debe ser independiente de la molécula a ser estudiada. Sin embargo, la similitud de las energías de estos orbitales de los clusters con las moléculas acopladas explica los resultados favorables que se obtienen tanto en la detección de moléculas simples como en otras áreas como la catálisis.

El uso de los métodos *ab initio* con el fin de estudiar el efecto que tiene una pequeña molécula en un cluster provee un medio de cálculo muy útil ya que incluye un número de características químicas y físicas de los materiales. Igualmente, Gaussian y Gaussview son herramientas computacionales que permiten el estudio de los sistemas moleculares de interés.

6. RECOMENDACIONES

El desarrollo de Clusters de Platino y Silicio abre una amplia posibilidad a estudios posteriores con enfoque en otras áreas como la electrocatálisis y la energía solar. Igualmente provee las bases para el estudio de clusters de mayor tamaño y específicamente en el caso del Platino, se están llevando a cabo cálculos para encontrar estructuras estables con una segunda capa.

En cuanto a la detección de moléculas simples pueden realizarse estudios con otro tipo de moléculas.

Por otra parte, un estudio experimental de este tema complementaría las simulaciones desarrolladas y proporcionaría una verificación de los resultados expuestos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] RAMAN C.V. y KRISHNAN K.S.. The optical analog of the Compton effect, *Nature*, 121, 711 (1928).
- [2] LANDSBERG G. y MANDELSTAM L.. A novel effect of light scattering in crystals, *Naturwissenschaften*, 16, 557 (1928).
- [3] WELSH H.L., CRAWFORD M.F., THOMAS T.R., y LOVE G.R.. Raman spectroscopy of low-pressure gases and vapors, *Can. J. Phys.*, 30, 577 (1952).
- [4] MAIMAN T.H., Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, 187, 493 (1960).
- [5] PORTO S.P.S. y WOOD D.L., Ruby optical maser as a Raman source, *J. Opt. Soc. Am.*, 52, 251 (1962).
- [6] HIRSCHFELD T. y CHASE D.B.. FT-Raman spectroscopy: development and justification, *Appl. Spectrosc.*, 40, 133 (1986).
- [7] ANGEL S.M., COONEY T.F., y SKINNER H.T.. Applications of fiber optics in NIR Raman spectroscopy, in *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*, J.J. Laserna (Ed.), Wiley, Chichester, 1996
- [8] FLEISCHMANN M., HENDRA P. J. y McQUILLAN A. J., *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26, 163.
- [9] JEANMAIRE D. L. y VAN DUYNE R. P., *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 84, 1.

- [10] ALBRECHT M. G. y CREIGHTON J. A., J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 5215.
- [11] CAMPION A. y KAMBHAMPATI P.. Surface-enhanced Raman scattering. *Chemical Society Reviews*. 1998
- [12] NIE S. y EMORY S. R. Science. 1997, 275, 1102-1106.
- [13] KNEIPP, K.; WANG, Y.; KNEIPP, H.; PERELMAN, L. T.; ITZKAN, I.; DASARI, R. R.; FELD, M. S. Phys. Rev. Lett. 1997, 78, 1667-1670.
- [14] KNEIPP, 1998. Detection and identification of a single DNA base molecule using surface-enhanced Raman scattering (SERS)
- [15] KNEIPP, 1998 Detection single-Molecule of a Cyanine Dye .
- [16] FORESMAN J. B. y FRISH E.. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2 ed.. Gaussian Inc., 1993. ISBN: 0-9636769-0-3.
- [17] MORALES G.. Introducción al Modelamiento Molecular en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2005.
- [18] BECKE A. D.. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. J. Chem. Phys. Vol. 98. 1993.
- [19] PERDEW J. P., CHEVARY J.A., VOSKO S.H., JACKSON K.A., PEDERSON M. R., SINGH D. J. y FIOLETTI. Atoms, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys. Rev. B. Vol. 46. 1992.
- [20] PERDEW J. P. y WANG Y.. Accurate and simple analytic representation of the

electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B. Vol. 45. 1992.

[21] HAY P.J., y WADT. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. J. Chem. Phys.. Vol. 82. 1985.

[22] HAY P.J. Gaussian Basis sets for molecular calculations. The representation of 3d orbitals in transition-metal atoms. J. Chem. Phys. Vol. 66. 1977.

[23] BALBUENA P. B., SAENZ L. R., HERRERA C. y SEMINARIO J. M.. Electrical Characteristics of bulk-molecule interfaces. *In press*.

[24] SAENZ L. R., BALBUENA P. B. y SEMINARIO J. M.. The Platinum-Oxygen interface at the nanoscale. *In press*.

[25] HERRERA C. y SEMINARIO J. M.. Study of nano-structured silicon-phenyl nanoclusters towards single molecule sensing. *In press*.

[26] SEMINARIO J. M. y SAENZ L. R.. Intensity-enhancement of the vibrational spectrum of oxygen when attached to a platinum nanocluster. *In press*.

[27] SEMINARIO J. M y HERRERA C.. Transference of the vibrational spectrum of benzene to the spectrum of a Silicon clusters. *In press*.

[28] LIDE D. R.. Handbook of Chemistry and Physics. Vol. 86. 2005-2006.

ANEXO 1

DESARROLLO DEL MÉTODO COMPUTACIONAL

La mecánica cuántica explica como las entidades como electrones tienen características tanto de partícula como de onda. La ecuación de Schrödinger describe la función de onda de la partícula como:

$$\left\{ \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \mathbf{V} \right\} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

En esta ecuación, Ψ es la función de onda, m es la masa de la partícula, h es la constante de Planck y \mathbf{V} es el campo de potencial en el cual la partícula se está moviendo. El producto de Ψ con su complejo conjugado ($\Psi^* \Psi$ o $|\Psi|^2$) es interpretado como la probabilidad de distribución de la partícula.

La energía y muchas otras propiedades pueden ser obtenidas resolviendo la ecuación de Schrödinger para Ψ , sujeto a las condiciones límites apropiadas.

Si \mathbf{V} no es una función de tiempo, se aplica separación de variables:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\tau(t) \quad (2)$$

Con lo que la ecuación 1 se convierte en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\mathbf{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (3)$$

Donde E es la energía de la partícula y \mathbf{H} es el operador Hamiltoniano igual a:

$$\mathbf{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \mathbf{V} \quad (4)$$

\mathbf{H} consta de los términos correspondientes a la energía cinética y a la energía potencial:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (5)$$

La ecuación 3 es una ecuación de eigenvalores, es decir, una ecuación en la cual actúa un operador en una función para producir un múltiplo de la función como su resultado, teniendo la forma:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}(c\psi) &= c\mathbf{H}(\psi) \\ \mathbf{E}(c\psi) &= c\mathbf{E}(\psi)\end{aligned}\tag{6}$$

Donde c es una constante. ψ debe ser antisimétrico, de tal forma que cambie de signo cuando las partículas son intercambiadas.

El conjunto de funciones para las cuales la ecuación mantiene sus eigenfunciones, cada una de las cuales tiene asociado un valor de c , conocido como su eigenvalor. En el caso de la ecuación de Schrödinger, los eigenvalores son las energías correspondientes a los diferentes estados estacionarios del sistema molecular.

La aproximación Born-Oppenheimer es la primera aproximación usada para simplificar la solución de la ecuación de Schrödinger. Esta simplifica el problema molecular separando los movimientos nucleares y electrónicos. Esta aproximación es razonable ya que la masa del núcleo es mil veces más grande que la de un electrón. Por lo que el núcleo parece fijo a los electrones, y los movimientos electrónicos pueden ser descritos como ocurriendo en un campo fijo del núcleo. Por esto se puede construir un Hamiltoniano electrónico el cual niega el término cinético del núcleo y por tanto se enfoca totalmente en el problema electrónico.

Un desarrollo más detallado de la teoría se puede encontrar en [16].

ANEXO 2

TEORIA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA (DENSITY FUNCTIONAL THEORY, DFT)

Los métodos basados en la teoría de los funcionales de la densidad electrónica derivan de la mecánica cuántica investigada desde 1920, especialmente del modelo de Thomas-Fermi-Dirac y de los trabajos fundamentales de Slater en mecánica cuántica en la década de los 50. La aproximación DFT esta basada en la estrategia de modelar la correlación del electrón a través de los funcionales de la densidad del electrón. Dichos modelos tienen sus orígenes en el teorema de Hohenberg-Kohn, publicado en 1964 y el cual demuestra la existencia de un único funcional el cual determina exactamente el estado basal y la energía. La aproximación emplea la partición de la energía electrónica en varios términos:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (1)$$

Donde E^T es la energía cinética, E^V incluye el término que describe la energía potencial de la atracción nuclear y de la repulsión entre pares de electrones, E^J es el término de repulsión electrón-electrón y E^{XC} es el término de la correlación de intercambio e incluye todas las otras interacciones electrón-electrón:

- ✓ La energía del cambio que surge de la antisimetría de la mecánica cuántica de la función de onda.
- ✓ La correlación dinámica en los movimientos individuales de los electrones.

Todos los términos excepto la repulsión núcleo-núcleo son funciones de ρ , la densidad del electrón.

E^T , E^V , E^J corresponden a la energía clásica de la distribución de carga ρ .

$$\rho = \sum_i^N |\Psi|^2 \quad (2)$$

Hohenberg y Kohn demostraron que E^{XC} está determinado enteramente por la densidad del electrón y usualmente es dividido en dos partes, referidas como el intercambio y la correlación, pero que actualmente corresponden a interacciones entre el mismo spin y spin mezclado, respectivamente:

$$E^{XC}(\rho) = E^x(\rho) + E^c(\rho) \quad (3)$$

Ambos componentes pueden ser de dos distintos tipos: funciones locales que dependen sólo de la densidad de electrón ρ , mientras que las funciones de gradiente corregido depende tanto de ρ como de su gradiente $\nabla\rho$.

La formulación de la parte local de Perdew y Wang [19-20] de su correlación funcional de 1991 propone:

$$E^c = \int \rho \varepsilon_c(r_s(\rho(\mathbf{r})), \zeta) d^3\mathbf{r}$$

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3} \quad (4)$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

r_s corresponde al parámetro de densidad, ζ es el spin relativo de polarización. $\zeta=0$ corresponde a iguales densidades α y β , $\zeta=1$ corresponde a todas las densidades α y $\zeta=-1$ corresponde a todas las densidades β . La expresión general para ε_c envuelve a r_s y ζ .

Hay varios funcionales híbridos, los cuales definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de Hartree-Fock, local, y los términos de intercambio del gradiente corregido; este funcional de intercambio es entonces combinado con el funcional de correlación local y/o de gradiente corregido.

La teoría de Hartree-Fock provee un tratamiento exacto de intercambio a un buen costo y es una gran herramienta computacional, aun para grandes sistemas químicos. Desafortunadamente, ésta tiene deficiencias al describir enlaces

químicos y no puede ser usada en aplicaciones termoquímicas. Por otra parte, la correlación de densidad funcional local puede ser evaluada fácil y rápidamente y ofrece una alternativa a la convencional tecnología post Hartree-Fock.

Becke [18] ha formulado funcionales los cuales incluyen una mezcla de intercambio de Hartree-Fock y DFT con una correlación DFT, definiendo E^{XC} como:

$$E_{hibrido}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (5)$$

Donde las c son constantes.

La forma más conveniente de E^{XC} propuesta en la referencia [18] es:

$$E_{XC} = \int_0^1 U_{XC}^\lambda d\lambda \quad (6)$$

donde λ es un parámetro inter-electrónico de una pareja de fuerzas que tiene en cuenta la $1/r_{12}$ repulsión de Coulomb entre los electrones y U_{XC} es la energía potencial de la correlación de intercambio a un intermedio de pareja de fuerza λ .

Aunque la ecuación solo se refiere explícitamente a la energía potencial, la integración sobre λ , genera la parte cinética de la energía de la correlación de intercambio.

Empleando una interpolación lineal:

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} U_{XC}^0 + \frac{1}{2} U_{XC}^1 \quad (7)$$

Donde el primer término U_{XC}^0 es la correlación de intercambio de la energía potencial del sistema de referencia no-interactuando y el segundo término U_{XC}^1 es la correlación de intercambio de la energía potencial del sistema real interactuando completamente. De aquí U_{XC}^0 es igual a la energía de intercambio E_X de Kohn-Sham y U_{XC}^1 es estimada como una aproximación local de la densidad de spin,

$$U_{XC}^1 \approx U_{XC}^{LSDA} = \int u_{XC} [\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (8)$$

La cual refleja la convencional LSDA, pero envuelve la energía potencial de la correlación de intercambio en lugar de la energía total. Por lo tanto:

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} E_{XC} + \frac{1}{2} E_{XC}^{LSDA} \quad (9)$$

Un estudio mas detallado puede ser encontrado en la referencia 16 y 18.

Los cálculos *ab initio* y DFT deben seleccionar una función que aproxime a los orbitales atómicos y moleculares. La aproximación que se realiza comúnmente es la combinación lineal de un numero finito de funciones base; dichas funciones base representan las propiedades de los electrones y su forma matemática puede ser aproximada por las funciones tipo Slater (STO) y las funciones tipo Gaussianas (GTF).

1. Funciones de tipo **Slater**:

$$r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad (10)$$

Donde α es un parámetro que se puede determinar bien por las reglas de Slater o bien de forma variacional. Estas funciones presentan una convergencia muy rápida, pero tienen la contrapartida de que no son ortogonales.

2. Funciones de tipo **Gaussianas**:

$$r^L e^{-\alpha r^2} \quad (11)$$

Aquí el parámetro α se determina variacionalmente. Estas funciones si son ortogonales de nuevo, pero no son de tan rápida convergencia como lo son la de Slater. Presentan sin embargo unas características que hacen que su uso sea más simple y ventajoso a la hora de efectuar integrales multicéntricas.

ANEXO 3

INTRODUCCIÓN A LOS BASIS SET LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY (LANL2DZ)

Una aplicación de los cálculos *ab initio* de estructura electrónica a los problemas moleculares ha sido restringido principalmente a los elementos livianos de las primeras columnas de la Tabla Periódica. Los elementos pesados deben tratar propiamente los efectos relativísticos, los cuales tienen una importante influencia en los electrones exteriores de valencia.

Los potenciales *ab initio* efectivos del core (ECP's, Effective core potentials) han sido generados para reemplazar los efectos de Coulomb, de intercambio y de ortogonalidad de los electrones químicamente inertes del core, en los átomos de transición desde Sc hasta Hg. También se emplean para reducir los cálculos de un problema electrones de valencia, de tal forma que sean computacionalmente más fáciles.

El método empleado para la generación de ECPs sigue el método básico descrito por Kahn, Baybutt y Truhlar para el caso no-relativístico y por Kahn, Cowan y Hay para el caso relativístico. La secuencia de pasos desarrollados es:

- 1) Los orbitales core son reemplazados y el resto de orbitales de valencia son definidos.
- 2) Las valencias numéricas de los orbitales son obtenidas de los cálculos auto-consistente (relativístico o no-relativístico) de Hartree-Fock por $l=0,1,\dots, L$, donde L es uno mas grande que el mas alto numero cuántico del momento angular de cualquier orbital core.
- 3) Los pseudos-orbitales son derivados de los orbitales Hartree-Fock de manera tal que se comporten de forma parecida a los externos, los de la región de valencia del átomo.

- 4) Los potenciales numérico efectivos del core son derivados para cada l mostrando que el pseudo-orbital es una solución en el campo del potencial con la misma energía que los orbitales de valencia.
- 5) Los potenciales numéricos son fijados en forma analítica con funciones Gaussian.
- 6) Los pseudos-orbitales numéricos son también fijados con funciones Gaussian para obtener basis set para los cálculos moleculares.

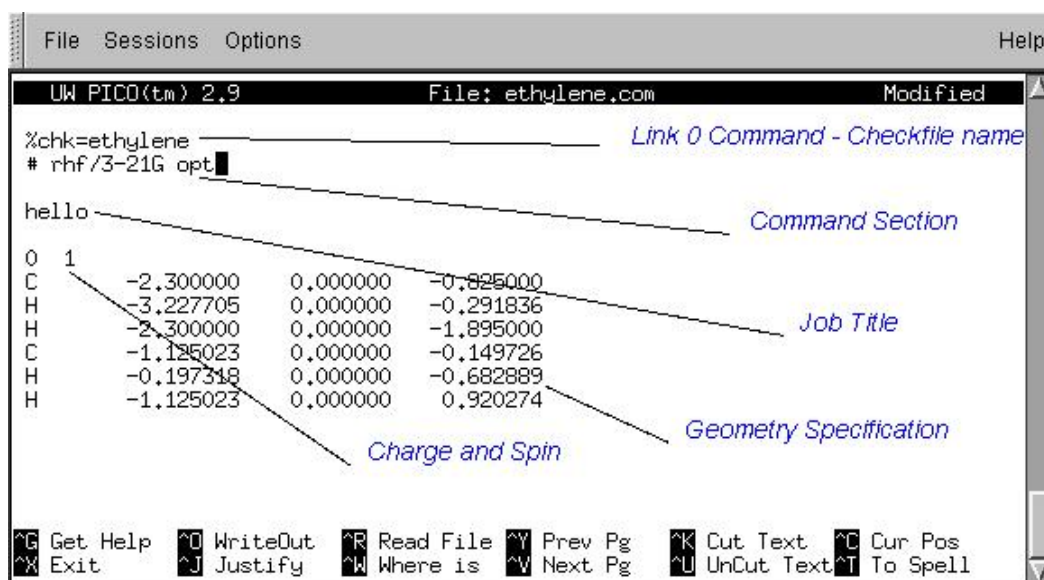
Un estudio mas profundo de estas etapas es encontrado en la referencia [21].

ANEXO 4

ARCHIVOS DE GAUSSIAN

ARCHIVOS DE ENTRADA DE GAUSSIAN (INPUT FILES)

Los grupos de entrada en orden como deben aparecer en Gaussian son:



The screenshot shows the Gaussian 2.9 input file editor interface. The window title is "UW PICO(tm) 2.9" and the file name is "File: ethylene.com". The input file content is as follows:

```
%chk=ethylene
# rhf/3-21G opt
hello
0 1
C -2.300000 0.000000 -0.825000
H -3.227705 0.000000 -0.291836
H -2.300000 0.000000 -1.895000
C -1.125023 0.000000 -0.149726
H -0.197318 0.000000 -0.682889
H -1.125023 0.000000 0.920274
```

Annotations in the image point to specific parts of the input file:

- "Link 0 Command - Checkfile name" points to the line `%chk=ethylene`.
- "Command Section" points to the line `hello`.
- "Job Title" points to the line `0 1`.
- "Charge and Spin" points to the first column of the atom list (charges and spins).
- "Geometry Specification" points to the Cartesian coordinates of the atoms.

The bottom of the window shows a menu bar with the following options: Get Help, WriteOut, Read File, Prev Pg, Cut Text, Cur Pos, Exit, Justify, Where is, Next Pg, UnCut Text, To Spell.

Los grupos de entrada en orden como deben aparecer en Gaussian son:

- **Comandos de 'Link 0':** Designan la forma en la cual el programa debería correr. La línea comienza con %, con lo que Gaussian lo guardará en un directorio temporáneo "Checkfile" y lo nombrará como se especifica. Éste paso en un comando de entrada simple.
- **La Sección de Comando:** Esta es la parte más importante del input y le especifica a Gaussian que hacer. La primera línea debe comenzar con #, luego se especifica el nivel de teoría, el basis set (escrito como método/basis set) y la instrucción que quiere ser desarrollada (opt, freq = raman ...).

- **Titulo del trabajo:** Este es de libre elección y corresponde a una línea que identifica el trabajo.
- **La carga global molecular y la multiplicidad del spin:** Da la descripción de la molécula que se desea calcular.
- **Especificación de la geometría:** Esta es una línea múltiple de entrada. El formato puede ser cartesiano o en Z matriz. Para todos los trabajos aquí desarrollados se emplearon coordenadas de Z-Matriz.

Las geometrías en coordenadas cartesianas son entradas como:

```
nivel1 x1 y1 z1

nivel2 x2 y2 z2

nivel3 x3 y3 z3 ...
```

Todas las distancias con respecto a cada uno de los ejes están en Ångstroms.

Una Z-matriz describe una geometría en términos de distancia átomo-átomo, ángulo átomo-átomo-átomo y en ángulo dihedral entre dos planos formado por cuatro átomos.

```
átomo 1
átomo 2 1 r12
átomo 3 2 r23 1 a123
átomo 4 3 r34 2 a234 1 d1234
átomo 5 4 r45 3 a345 2 d2345
...
```

Es muy importante incluir el punto decimal para incluir la especificación del ángulo.

La conectividad es una serie de números que le indican a Gaussian la posición relativa entre los átomos que conforman la molécula y es un paso opcional.

ARCHIVOS DE SALIDA EN GAUSSIAN (OUTPUT FILE)

El archivo de salida es llamado log file. Las primeras líneas representan detalles e información copyright y no es muy interesante. Lo siguiente es un encabezado:

```
*****  
Gaussian 98: SGI-G98RevA.6 19-Oct-1998  
6-Sep-2000  
*****
```

Posteriormente se ven detalles de la geometría en coordenadas cartesianas (aun si el input esta en Z-matriz)

```
Standard orientation:  
-----  
Center  Atomic  Atomic      Coordinates (Angstroms)  
Number  Number  Type        X        Y        Z  
-----  
1       6       0       0.000000 -0.677600 0.000000  
2       1       0      -0.924521 -1.216266 0.000000  
3       1       0       0.927705 -1.210763 0.000000  
4       6       0       0.000000 0.677600 0.000000  
5       1       0       0.924521 1.216266 0.000000  
6       1       0      -0.927705 1.210763 0.000000  
-----
```

Todos los átomos son representados por su número atómico y no por su símbolo.

Entonces, los cálculos comienzan. Se vera la suposición inicial de la función de onda que Gaussian genera y si es buena aparecerá un mensaje que indicara que la función de onda ha convergido. Este será diferente dependiendo del tipo de trabajo que se este corriendo.

Los resultados siguientes dependerían del tipo de trabajo requerido. Para la optimización de geometrías, el gradiente de energía será computado, la energía será actualizada y habrá una prueba de convergencia, la cual aparecerá como:

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.080863	0.000450	NO
RMS Force	0.048414	0.000300	NO
Maximum Displacement	0.181555	0.001800	NO
RMS Displacement	0.173872	0.001200	NO

Par que el trabajo finalice los cuatro criterios de convergencia serán requeridos. En caso contrario, habrá un nuevo cálculo de energía a una nueva geometría y como la optimización procede, los valores decrecerán hasta alcanzar el criterio (threshold), entonces los NO se convertirán en YES y cuando ha convergido aparecerá:

(...)

Maximum Force	0.000048	0.000450	YES	
RMS Force	0.000013	0.000300	YES	
Maximum Displacement	0.000999	0.001800	YES	YES
RMS Displacement	0.000184	0.001200	YES	

Predicted change in Energy=-1.137258D-08
 Optimization completed.
 -- Stationary point found.

 ! Optimized Parameters !
 ! (Angstroms and Degrees) !

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,6)	1.3724	-DE/DX = 0.	!
! R2	R(1,9)	1.087	-DE/DX = 0.	!
! R3	R(1,14)	1.0957	-DE/DX = 0.	!
! R4	R(2,3)	1.3856	-DE/DX = 0.	!

(...)

La geometría final optimizada aparecerá.

Para los trabajos de frecuencia los resultados se verán como:

(...)

Full mass-weighted force constant matrix:
 Low frequencies --- -0.0010 -0.0008 0.0006 114.6950 189.0486 193.7753
 Low frequencies --- 929.2244 1074.4697 1116.6974
 Harmonic frequencies (cm**⁻¹), IR intensities (KM/Mole),
 Raman scattering activities (A**⁴/AMU), Raman depolarization ratios,
 reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

1 2 3

	BU			AU			BG		
Frequencies --	929.2244			1074.4697			1114.7150		
Red. masses --	1.0406			1.1607			1.4837		
Frc consts --	0.5294			0.7895			1.0862		
IR Inten --	1.0153			142.6862			0.0000		
Raman Activ --	0.0000			0.0000			7.4672		
Depolar --	0.0000			0.0000			0.7500		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 6	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.15
2 1	0.23	-0.44	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	-0.49
3 1	0.23	0.44	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	-0.49
4 6	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	-0.15
5 1	0.23	-0.44	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.49
6 1	0.23	0.44	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.49
	4		5			6			
	AU			AG			AG		
Frequencies --	1140.4661			1385.7888			1434.9169		
Red. masses --	1.0078			1.4914			1.7488		
(...)									
VIBRATIONAL TEMPERATURES:	1336.94	1545.91	1603.82	1640.87	1993.83				
(KELVIN)	2064.51	2305.24	2471.81	4795.66	4817.39				
	4933.10	4974.48							
Zero-point correction=				0.054602			(Hartree/Particle)		
Thermal correction to Energy=				0.057575					
Thermal correction to Enthalpy=				0.058519					
Thermal correction to Gibbs Free Energy=				0.033080					
(...)									

Estos muestran la simetría asignada a cada modo vibracional, su frecuencia (en número de onda), su intensidad IR y Raman, los movimientos de los átomos a los cuales estos corresponden, etc. También mostrará la energía en el punto cero (zero-point energy) en unidades atómicas y mucha más información.

CALCULO DE LAS FRECUENCIAS

Las frecuencias, constantes de fuerza, modos normales y masas reducidas son calculadas a partir del Hessiano o la matriz de segundas derivadas. El análisis vibracional es válido sólo cuando las primeras derivadas de la energía con respecto al desplazamiento de los átomos son cero.

Los modos normales. Son combinaciones de las coordenadas atómicas que permiten describir de manera sencilla el movimiento vibracional de la molécula, ya que la energía potencial asociada con las vibraciones se puede descomponer como una suma de los términos armónicos, uno por cada modo normal.

Las frecuencias de vibración asociadas a cada modo normal. Estas frecuencias de vibración pueden asignarse a las frecuencias observadas en espectros IR y/o Raman.

Los pasos que Gaussian desarrolla para el análisis vibracional son:

1. Peso de las masas del Hessiano: Se comienza con la matriz Hessiano y convierte las constantes de fuerza a coordenadas cartesianas de peso mediante:

$$f_{MWCij} = \frac{f_{CARTij}}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (1)$$

En este caso todos los movimientos de rotación y translación deben ser cercanos a cero. Si se ha optimizado a un estado de transición o a un punto de silla de alto orden, entonces se obtendrán frecuencias negativas o frecuencias imaginarias.

2. Determinar los principales ejes de inercia: En este paso se traslada el centro de masas al origen y se determinan los momentos y los productos de inercia con el fin de encontrar la matriz que diagonaliza el tensor de momento de inercia.

$$\mathbf{I}' = \mathbf{X}^+ \mathbf{I} \mathbf{X} \quad (3)$$

3. Generar las coordenadas en la estructura de rotación y translación: En este punto se genera la transformación \mathbf{D} desde las coordenadas cartesianas de peso a un conjunto de coordenadas 3N donde la rotación y translación de la molécula son separados.

$$\mathbf{S} = \mathbf{D} \mathbf{q} \quad (4)$$

4. Transformar el Hessiano a coordenadas internas y diagonalizar: el Hessiano, todavía en coordenadas de peso, se transforma a coordenadas internas y posteriormente se diagonaliza.

$$\mathbf{f}_{\text{INT}} = \mathbf{D}^+ \mathbf{f}_{\text{MWC}} \mathbf{D} \quad (5)$$

5. Calcular las frecuencias: Los eigenvalores deben ser convertidos en cm^{-1} empleando los factores de conversión apropiados, mediante la siguiente ecuación:

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2}} \quad (6)$$

6. Calculo de masas reducidas, constantes de fuerza y desplazamientos cartesianos: Finalmente las piezas están en su lugar para el calculo de las masas reducidas, las constantes de fuerza y los desplazamientos

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\sum_k^{3N} l_{\text{CART}k,i}^2 \right)^{-1} \\ k_i &= 4\pi^2 \tilde{\nu}_i^2 \mu_i \\ \mathbf{I}_{\text{CART}} &= \mathbf{MDL} \end{aligned} \quad (7)$$

La explicación y análisis detallado de estos pasos puede ser encontrado en OCHTERSKI J. W.. Vibrational Análisis in Gaussian. 1999.