



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

ACTIVIDAD ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ORO  
PURAS Y PASIVADAS

TESIS

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

PRESENTA:

FRANCISCO JAVIER HIDALGO MORENO

DIRECTOR DE TESIS: DRA. ANA CECILIA NOGUEZ GARRIDO

COMITÉ TUTORAL: DRA. ROCIO JAUREGUI RENAUD  
DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

MÉXICO, D.F.

2009

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

# Agradecimientos

Primeramente agradecer a la Dra. Cecilia Noguez por la confianza que me brindó al aceptarme en su grupo de trabajo, además de todo su apoyo, comprensión y dirección durante la realización de este proyecto. Ha sido de gran enseñanza trabajar al lado de una gran científica. Toda mi admiración y respeto. Gracias Cecilia.

Sin lugar a dudas, la realización de este trabajo hubiera sido más escabrosa y difícil de no haber sido por la ayuda invaluable en todo momento de la Dra. Ariadna Sánchez Castillo, a quien estoy muy agradecido por todos los comentarios, discusiones y enseñanzas que surgieron. Siempre estaré agradecido por el curso *introducción a la computación No Windows* que me brindó. Gracias Ariadna.

A la Dra. Rocío Jauregui Renaud y al Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda, miembros de mi Comité Tutorial, por todos los comentarios y sugerencias que me dieron durante mi estancia en el posgrado y en la redacción de esta tesis. De igual manera al Dr. Bernardo Mendoza Santoyo, al Dr. Rolando Castillo Caballero y al Dr. Ignacio Garzón Sosa, miembros del Jurado, por todos los comentarios que enriquecieron y mejoraron la redacción y exposición de este trabajo. Muchas gracias a todos ellos.

Mi más sincero agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Física, por toda la infraestructura científica, académica, deportiva y cultural que otorgan a sus estudiantes. Igualmente a la Facultad de Ciencias, que me ayudó a reducir a charcos lo que en algún momento fueron océanos enteros, y donde completé mi transición a la ala roja.

También necesito agradecer en especial a dos profesores de la UAM-Azcapotzalco donde me forjé como ingeniero físico. Al Dr. Sidonio Castillo Ánimas (qepd) por acercarme al sentimiento artístico y apasionante de la Física Teórica. Igualmente al Dr. Juan Salvador Arellano Peraza, por presentarme la siguiente etapa tecnológica: la materia nanoestructurada.

Mención especial también al Departamento de Servicios Docentes, a la Subdirección Académica y a la Academia Local de Investigación y Desarrollo Tecnológico del CETis No. 8 “*Rafael Dondé*”, por su apoyo durante la realización de este trabajo.

Y en seguida los demás, y no por ello los de menos. A Javier (ego), David (deivi) y Hugo (uhgo) y todos los del 8 por las pocas reuniones que compartimos y a las muchas que falté por estar trabajando de más. A Daniel, por todo lo que has soportado. Gracias, y una disculpa por el abandono, a David (gato), Alex (puac), Rodolfo (rodo), Hebert, Lucía, Martín, Ana Paula, Sergio, Alfredo, Hiram y todos los relacionados de una u otra manera con UPIBI: hacerme viejo con ustedes ha sido increíble. Al candidato a doctor Francisco de Moure, el auténtico *ciudadano cero*. A Miguel Angel, que aunque no he visto como aumenta tu familia, se que lo has compartido conmigo. A todos mis exalumnos que se convirtieron en mis amigos y a todos mis amigos que se convirtieron en mis exalumnos. A los amigos del IFUNAM por las mesas que hemos compartido. A Ana Lilia y los días que vivimos en el mismo cubo. A Alí Michel (*monsieur Angulo*) por presentarme Ubuntu. 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”. A Sabina, Cohen, Serrat, Parson, Floyd, Jameson, Walker, Daniels y los demás, porque siempre me acompañaron y ahí seguirán.

A mi madre, a mi hermano y a mi tío: mi puente a la humanidad. Y finalmente, al pueblo de México.

*Por mi raza hablará el espíritu.*

5 de febrero de 2009

# Índice general

Índice general	9
<b>I Nanopartículas de Oro, Actividad Óptica y Quiralidad</b>	<b>15</b>
<b>1. Nuevos nanomateriales ópticamente activos</b>	<b>19</b>
1.1. Introducción: La materia nanoestructurada.	19
1.2. Nanopartículas de oro quirales.	22
1.2.1. El caso del cúmulo $\text{Au}_{34}^-$ .	24
1.2.2. Origen de la actividad óptica en nanopartículas de oro pasivadas.	25
1.3. Nanotecnología y nanoquiralidad.	27
<b>2. Dicroísmo circular, simetría y actividad óptica</b>	<b>31</b>
2.1. Historia de la actividad óptica.	31
2.2. Diferentes tipos de actividad óptica.	35
2.2.1. Rotación óptica natural.	36
2.2.2. Dicroísmo circular natural.	36
2.2.3. Dicroísmo lineal natural.	37
2.2.4. Efecto Faraday o rotación óptica magnética.	38
2.2.5. Fenómeno magnetoquiral.	39
2.3. Quiralidad y actividad óptica natural.	39
<b>II Dicroísmo Circular Electrónico: Aproximación Semiclásica</b>	<b>43</b>
<b>3. Polarización de la luz y dicroísmo circular</b>	<b>47</b>
3.1. Luz polarizada	47
3.2. Dicroísmo circular y elipticidad	52

<b>4. Tensor molecular dinámico de dicroísmo circular</b>	<b>55</b>
4.1. Solución de un sistema cuántico perturbado por radiación electromagnética . . . . .	55
4.2. Obtención de la expresión analítica de dicroísmo circular . . . . .	60
4.2.1. Tensores Moleculares. . . . .	60
4.2.2. Transformación del Tensor $G'_{\alpha\beta}$ en regiones de resonancia . . . . .	65
4.2.3. Simplificación del Tensor $G'_{\alpha\beta}$ y $A_{\alpha,\beta\gamma}$ en sistemas isotrópicos . . . . .	66
4.2.4. Elipticidad y el tensor $G'_{\alpha\beta}$ . . . . .	70
4.3. Cálculo numérico de la elipticidad dentro del código SIESTA . . . . .	75
<b>III Resultados</b>	<b>81</b>
<b>5. Validación del método</b>	<b>85</b>
5.1. Cálculo del dicroísmo circular para moléculas pequeñas . . . . .	85
5.2. Cálculo del dicroísmo circular en fulerenos de carbono . . . . .	89
5.2.1. Fulereo $C_{60}$ . . . . .	90
5.2.2. Fulereo $C_{76}$ . . . . .	90
5.2.3. Fulereo $C_{84}$ . . . . .	95
5.2.4. Fulerenos mayores . . . . .	105
<b>6. Dicroísmo circular electrónico en nanopartículas de oro</b>	<b>107</b>
6.1. Caracterización del cúmulo aniónico $Au_{34}^-$ . . . . .	107
6.2. Origen de la actividad óptica en cúmulos de oro puros y pasivados. . . . .	111
<b>7. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>121</b>
<b>IV Apéndices</b>	<b>123</b>
<b>A. Descripción de Grupos Puntuales.</b>	<b>125</b>
<b>B. Dispersión de Luz por Partículas</b>	<b>129</b>
B.1. Parámetros de Stokes . . . . .	129
B.2. Desarrollo Multipolar del Campo Electromagnético . . . . .	131
<b>C. Expresiones experimentales comunes para la elipticidad y la extinción</b>	<b>135</b>
C.1. Extinción y elipticidad . . . . .	135
C.2. Relación entre la elipticidad y el tensor $G'_{\alpha\beta}$ . . . . .	137

<b>D. Teoría del Funcional de la Densidad.</b>	<b>141</b>
D.1. Introducción . . . . .	141
D.2. Los Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	142
D.3. La aproximación de Kohn-Sham . . . . .	143
D.4. Funcionales de intercambio-correlación . . . . .	146
D.4.1. Aproximación de la densidad local (LDA) . . . . .	147
D.4.2. Aproximación del Gradiente Generalizado. . . . .	148
D.5. Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo. . . . .	148
<b>E. El Código SIESTA</b>	<b>151</b>
<b>F. Presentaciones en Congresos</b>	<b>155</b>
<b>G. Publicaciones</b>	<b>157</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>183</b>

# Resumen

En años recientes se ha observado que ciertos sistemas a escala nanométrica muestran actividad óptica, esto es, reaccionan de manera distinta al incidir sobre ellos luz circularmente polarizada izquierda o derecha, por lo que se ha sugerido una cierta quiralidad a nivel nanométrico. Los desarrollos para que diferentes códigos computacionales puedan predecir esta actividad óptica, en particular el dicroísmo circular electrónico, se han basado en teorías de primeros principios como la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo. Sin embargo, las limitaciones que presenta este esquema desarrollado hace muy difícil, sino es que prácticamente imposible, el estudio de esta propiedad óptica.

En este trabajo se propone un desarrollo basado en la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo dentro de la teoría del funcional de la densidad, que proporciona muy buenos resultados al comparar con espectros experimentales y con otros cálculos desarrollados bajo el esquema de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo. Así, hemos empleado nuestra metodología para estudiar pequeñas moléculas orgánicas, el fulereno  $C_{76}(D_2)$  y  $C_{84}(D_2)$ , ambos de simetría quiral, y analizar los casos del cúmulo de oro aniónico  $Au_{34}^-$  al igual que una descripción del origen de la actividad óptica en cúmulos de oro puros y pasivados, usando específicamente el caso del cúmulo  $Au_{38}(SCH_3)_{24}$ .

Nuestro desarrollo permite obtener los espectros de dicroísmo circular a una demanda computacional relativamente baja, por lo que nuestra metodología emerge como una poderosa herramienta para caracterizar sistemas ópticamente activos.

¡Tire pa'lante, que empujan atrás!  
*Joan Manuel Serrat, Canción infantil (1974)*

---

## Parte I

# Nanopartículas de Oro, Actividad Óptica y Quiralidad

El descubrimiento del dicroísmo circular, y en general de la actividad óptica, data desde hace casi 200 años. En el transcurso de este tiempo, se descubrieron importantes hallazgos en cuestiones químicas y bioquímicas. Por ejemplo, el hecho de que muchísimos compuestos orgánicos exhiben actividad óptica mientras que la mayoría de compuestos inorgánicos no; la existencia de enantiómeros químicamente iguales pero de configuración espacial diferente; la preferencia de moléculas izquierdas o derechas en la mayoría de las reacciones químicas relacionadas en procesos biológicos y el vínculo inherente de la actividad óptica con la quiralidad, siendo ésta última una característica geométrica del sistema molecular, por mencionar sólo algunas. Sin embargo, pese a que desde principios del siglo XIX han sido desarrollados los fundamentos teóricos de la actividad óptica, hasta hace algunos años no habían sido explotadas todas sus posibles aplicaciones científicas y tecnológicas.

A mediados del siglo XX, Henry Eyring en su texto *Quantum Chemistry* [1] escribió en la sección referente a actividad óptica:

*Debido a que las eigenfunciones de moléculas complejas no son conocidas con cierto grado de precisión, todavía no ha sido posible determinar la configuración absoluta de alguna molécula mediante cálculos reales.*

En su texto, Eyring expone los fundamentos teóricos de la actividad óptica pero reflexiona al considerar que, debido a que la actividad óptica está en estrecha relación con la configuración geométrica del sistema, no es posible calcular teóricamente la actividad óptica de una molécula compleja debido a la incapacidad de conocer las eigenfunciones y eigenvalores del sistema. Esto ha cambiado desde hace algunos años con el crecimiento de la capacidad computacional y el desarrollo de poderosos códigos numéricos, capaces de resolver el problema de eigenvalores de casi cualquier sistema cuántico relativamente pequeño, empleando algún tipo de aproximación teórica, sea utilizando ondas planas (planar waves), el método de Hartree-Fock o la Teoría del Funcional de la Densidad. De este modo, el cálculo teórico de la actividad óptica, y en particular el espectro de dicroísmo circular es una realidad desde hace pocos años, el cual, junto a su correspondiente medición experimental, ha resultado una novedosa técnica de caracterización en bioquímica y, recientemente, en la creciente ciencia y tecnología de la materia nanoestructurada.

---

# Capítulo 1

## Nuevos nanomateriales ópticamente activos

### 1.1. Introducción: La materia nanoestructurada.

Durante el siglo XX, conforme la mecánica cuántica se construía, el estudio de la materia se dedicaba a dos clases de situaciones: por un lado, el estudio a nivel atómico de las propiedades cuánticas del átomo o molécula, así como sus posibles interacciones con las demás partículas de sus alrededores; por otro lado, el estudio de propiedades macroscópicas (también llamadas de bulto o de volumen) con base en promedios de diferentes propiedades individuales de una gran colección de partículas, empleando además, en el caso del estado sólido, algunas consideraciones de periodicidad<sup>1</sup>. El crecimiento y evolución de ambas ramificaciones de la Física condujo, durante la segunda mitad del siglo pasado, a una revolución tecnológica sin precedentes. El surgimiento de los láseres, de los componentes microelectrónicos, del desarrollo de sensores ópticos y en general de todos los dispositivos electrónicos que trajo a la ciencia ficción al mundo real antes de lo previsto<sup>2</sup>, es uno de los grandes triunfos del conocimiento humano al estudiar y correlacionar las propiedades cuánticas de los sistemas con sus propiedades macroscópicas.

Sin embargo, debemos hacer notar dos condiciones cruciales en este desarrollo. Primero, el estudio teórico de sistemas moleculares, incluso aquellos pequeños, no fue posible hasta hace algunas décadas con el surgimiento de sistemas computacionales capaces de realizar

---

<sup>1</sup>Si tomamos en cuenta que en 2 microgramos de carbono se encuentran aproximadamente  $10^{17}$  átomos de carbono, entonces entendemos que aún la materia microscópica ya manifiesta propiedades de bulto.

<sup>2</sup>Simplemente recordemos el poderoso reloj-teléfono que empleaba Dick Tracy en su tira cómica en los años veintes del siglo pasado y que hoy, en versión mejorada, es una realidad.

los prolongados cálculos numéricos que exigen las aproximaciones matemáticas para resolver dichos problemas. Segundo, prácticamente no se habían realizado estudios de la materia intermedia; esto es, no en las propiedades del átomo individual ni en las propiedades del bulto, sino en las propiedades físicas de arreglos discretos de algunos cuantos átomos. Quizás la razón principal se debía a la nula evidencia experimental de que la materia se condensase en arreglos de este tipo. Sin embargo, esto cambió radicalmente a partir de 1985 cuando Kroto *et al.*, [2] descubrieron una nueva forma alotrópica del carbono. Se sabe que el carbono se presenta en la naturaleza en dos formas diferentes: como grafito (el carbón cotidiano que conocemos) y como diamante (ver Figura 1.1(a) y (b)). Ambos materiales presentan propiedades completamente diferentes, debido a la disposición geométrica y estructural que exhiben los carbonos en cada caso. Kroto *et al.*, reportaron que el carbono se podía ordenar en aglomerados de 60 átomos, que denominaron fulerenos<sup>3</sup> (Figura 1.1(c)). Más tarde, Kroto reportó también la existencia de fulerenos de carbono estables de mayor y menor número de átomos [3]. Posteriormente, a principios de la década de los noventa Iijima [4] descubrió que existe una nueva forma casi unidimensional en que el carbono se estructura; esto es, también lo hace como una malla de hexágonos, donde en cada vértice se sitúa un átomo de carbono, que se enrolla respecto a un determinado eje (Figura 1.1(d)). Esta nueva estructura fue llamada nanotubo.

Con el descubrimiento de estas nuevas “nanoformas”<sup>4</sup> en que el carbono se estructura, dio comienzo una búsqueda para saber si otros materiales se estructuraban de manera similar. No sólo eso. Una nueva rama de investigación de la Física y la Química se asomaba. Surgían entonces interrogantes fundamentales: ¿de qué manera se estructuraba un cúmulo de cierto elemento, por ejemplo, de 25 átomos?, ¿porqué se estructuraba de esa manera y no de otra?, ¿existen cúmulos, del mismo elemento, más estables que otros?, ¿cómo se modificaban las propiedades mecánicas, electrónicas, termodinámicas y de transporte de la materia nanoestructurada con respecto a las propiedades del bulto y del átomo individual? ¿A qué grado se manifiestan las propiedades cuánticas de estos sistemas nanoestructurados? Fue de este modo que nació lo que hoy se conoce como Nanociencia, y sus futuras aplicaciones como Nanotecnología.

Aparentemente la nanociencia y la nanotecnología son términos modernos, empleados

---

<sup>3</sup>Los arreglos de algunos cuantos átomos se denominan cúmulos, aunque es muy común utilizar la palabra inglesa *cluster*. Los fulerenos son cúmulos, comúnmente de carbono, cuyos átomos están dispuestos geoméricamente en arreglos hexagonales y pentagonales.

<sup>4</sup>A todos estos arreglos se les asocia el prefijo *nano* debido a que su tamaño oscila en el orden de nanómetros, siendo  $1nm = 10 \text{ \AA} = 10^{-9}m$ . Recordemos que el radio de Bohr  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ .

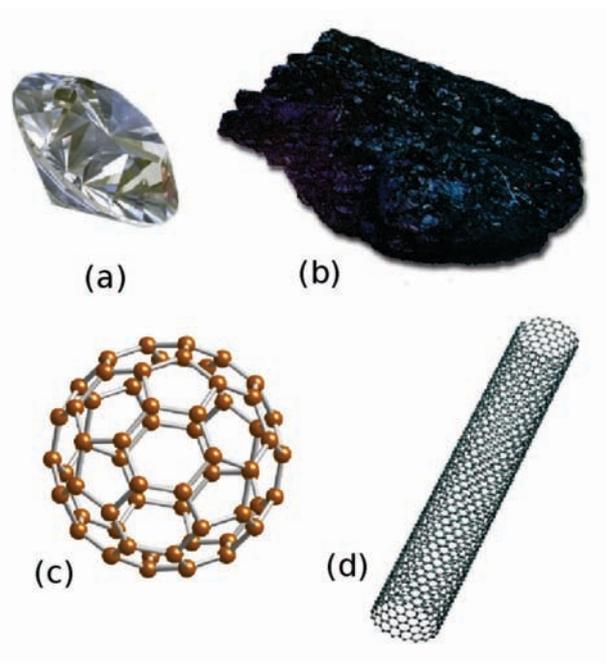


Figura 1.1: Cuatro formas alotrópicas del carbono. (a) Diamante, (b) grafito, (c) fullereno  $C_{60}$  y (d) nanotubo.

hasta hace unos años. Sin embargo, existen ya antecedentes de haber utilizado partículas nanoestructuradas particularmente de oro desde hace muchos años. El oro, un material que ha causado fascinación a lo largo de la historia de la humanidad, siempre ha sido objeto de admiración y de investigación. Mientras que la extracción de oro comenzó alrededor de 5000 años antes de Cristo, es probable que oro “soluble” apareciera alrededor del siglo cuarto o quinto antes de Cristo en Egipto y en China. Estas nanopartículas de oro en solución, que son llamadas también coloides de oro, fueron empleadas, y de hecho aún continúan empleándose, para hacer vidrios y cerámicas. Quizás uno de los más antiguos ejemplos del uso de estas nanopartículas de oro es *la copa de Lycurgus* que data del siglo cuarto antes de Cristo, probablemente fabricada en Roma (Figura 1.2). Su característico color verde en reflexión y rojo en transmisión de la luz, se debe a la presencia de estos coloides de oro. Por otro lado, en la edad media, el oro en soluciones era conocido ya por sus propiedades curativas en enfermedades cardíacas y venéreas. Johann Kunckles publicó un libro en 1676 donde se refería a una “bebida que contiene oro metálico en una solución neutra y ligeramente rosada que ejerce propiedades curativas para diferentes problemas”. Él concluyó que, en este caso, “el oro debe estar presente en determinada forma que no es visible al ojo humano” [5]. En los años recientes, el interés por las soluciones de oro se ha incrementado, centrándose el análisis en las partículas nanoestructuradas de oro. Las nanopartículas de oro son las más estables entre



Figura 1.2: La copa Lycurgus fabricada alrededor del siglo IV antes de Cristo probablemente en Roma. El fenómeno dicróico se debe a la solución coloidal de nanopartículas de oro. Tomado de [6].

aquellas formadas por átomos considerados metálicos<sup>5</sup>, presentando propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y estructurales extraordinarias<sup>6</sup> que las vuelven potencialmente útiles, colocándolas con enormes posibilidades reales de aplicación en biología y catálisis y muchas áreas más [5].

## 1.2. Nanopartículas de oro quirales.

Las propiedades electrónicas y ópticas tan impresionantes que exhiben las nanoestructuras metálicas<sup>7</sup> se deben a los electrones que pertenecen a orbitales parcialmente llenos de la banda de conducción, esto es, que proceden de estados electrónicos deslocalizados en la nanoestructura [7]. Estas partículas se comportan como puntos cuánticos (de dimensión espacial cero) regidos primordialmente por las reglas de la mecánica cuántica. Cuando el diámetro de la nanopartícula se reduce al orden de la longitud de onda del nivel de Fermi del metal, la cuantización de los niveles de energía de los orbitales atómicos se vuelve sumamente importante, con profundas consecuencias en las propiedades ópticas, electrónicas y de transporte. En otras palabras, el tamaño de la nanopartícula es tan pequeño que ciertos efectos cuánticos son observables al no anularse en el promedio de las interacciones. Por ejemplo, la aparición de estados discretos de energía más que bandas de energía. Al mismo tiempo, la actividad

<sup>5</sup>El oro, la plata y el cobre, por mencionar sólo algunos, deben sus propiedades metálicas a su estructura en bulto. Sin embargo, para el caso particular del oro, se ha observado que ciertas nanopartículas no son metálicas.

<sup>6</sup>Estas propiedades extraordinarias se deben a los efectos cuánticos asociados al tamaño de partícula.

<sup>7</sup>Por ejemplo, que algunas nanopartículas metálicas presenten un gap entre la banda de valencia y la de conducción y por ello sean aislantes.

catalítica se incrementa, (por ejemplo para el caso de uno de los principales catalizadores, el platino), mientras que en casos como el oro, surge intensamente <sup>8</sup> como fue observado por Haruta *et al.*, en la oxidación de monóxido de carbono [8, 9]. Esta intensa y novedosa propiedad catalítica que exhiben los cúmulos de oro, conduce a que puedan adsorber <sup>9</sup> en su superficie distintos componentes orgánicos (adsorbatos), pasivando de este modo al cúmulo y exhibiendo el sistema en su totalidad propiedades estructurales diferentes al original [11].

En el caso de nanopartículas metálicas frecuentemente se encontraba, o se suponía, que la forma de estas estructuras eran fragmentos, o uniones simétricas o combinaciones de tales fragmentos de la estructura cristalina del metal en bulto. Sin embargo, Wetzel y DePristo [12] encontraron que el cúmulo de níquel de 39 átomos ( $\text{Ni}_{39}$ ) se estructura exhibiendo una baja simetría ( $D_5$ ), la cual es una geometría quiral como veremos más adelante (sección 2.3 y Apéndice A). Igualmente para el caso de fullerenos y nanotubos de carbono, se encontró que ciertas estructuras eran quirales. El hecho de que nanopartículas metálicas exhiban geometrías de baja simetría y que son quirales, conduce inmediatamente a que presenten propiedades ópticas particulares, como la llamada actividad óptica (sección 2.1). En la sección 2.3 definiremos ampliamente el concepto de quiralidad así como sus implicaciones geométricas en sistemas quirales. Baste por ahora mencionar que un sistema es quiral, cuando no puede ser superpuesto mediante ninguna operación de simetría con su imagen espejo.

La actividad óptica ha sido estudiada desde principios del siglo XIX y se sabe que los sistemas que la exhiben, son sistemas que presentan un arreglo quiral. La mayoría de los sistemas quirales estudiados hasta hace algunos años involucraban únicamente a moléculas orgánicas, sales inorgánicas y compuestos biológicos, y recientemente superficies metálicas quirales. En el año 2000 Schaaff y Whetten [11] mostraron por primera vez evidencia experimental de una intensa actividad óptica en nanopartículas de oro pasivadas con glutatiol, al medir el espectro de dicroísmo circular,  $\text{DC}^{10}$ , de éstas, lo que revelaba un arreglo quiral en ellos. Posteriormente Garzón *et al.* [13], mostraron evidencia teórica de que las estructuras de más baja energía de determinadas nanopartículas de oro, tanto puras como pasivadas con moléculas de metiltiol ( $-\text{SCH}_3$ )<sup>11</sup>, son estructuralmente quirales, lo que corroboraba la

---

<sup>8</sup>De hecho el oro en bulto no presenta tal actividad catalítica al ser el más inerte de los metales y por consecuencia exhibe sus conocidas y valoradas propiedades ornamentales.

<sup>9</sup>La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material [10]. Por ello se dice que la adsorción es por completo un fenómeno de superficie.

<sup>10</sup>A lo largo de este trabajo denotaremos el dicroísmo circular por las siglas DC.

<sup>11</sup>En química orgánica, un tiol es un compuesto que contiene el grupo funcional compuesto de un átomo de azufre y un átomo de hidrógeno ( $-\text{SH}$ ), el cual puede unirse por ejemplo a alcanos, que en este caso es el radical metil  $\text{CH}_3$  [10].

evidencia mostrada por Schaaff y Whetten respecto a estructuras quirales en nanopartículas metálicas, específicamente de oro. Además Garzón *et al.* [13], también mostraron que el grado de quiralidad de las nanopartículas pasivadas disminuye con su tamaño. Por otro lado, Román *et al.*, comprobaron la existencia de actividad óptica en las estructuras teóricas predichas, tanto puras como pasivadas, desarrollando un cálculo semiclásico del espectro de DC usando la aproximación dipolar [14]. Un excelente resumen de los principales procesos de síntesis y de los resultados teóricos más sobresalientes para las nanopartículas de oro ópticamente activas puede observarse en la revisión de Yao [15] y en la revisión de Noguez y Garzón [16].

A partir de la evidencia mostrada por Schaaff y Whetten, han sido reportadas nuevas pruebas de nanopartículas ópticamente activas, empleando distintos adsorbatos tanto quirales como aquirales, en nanopartículas de oro, plata y paladio. Esta evidencia no sólo confirma la existencia de nuevos nanomateriales, sino también muestran la presencia de efectos quirales a nivel nanométrico. La mera existencia de estos nuevos nanomateriales abre enormes posibilidades tecnológicas, y quizás el descubrimiento de fenómenos inesperados como la enantioselectividad a escala nanométrica [17]. Discutamos a continuación dos controversias existentes en el caso de las nanopartículas de oro, que expresan esencialmente la motivación del presente trabajo. Primero, el caso del cúmulo aniónico  $\text{Au}_{34}^-$  y segundo, las principales interpretaciones de la actividad óptica detectada en las nanopartículas pasivadas.

### 1.2.1. El caso del cúmulo $\text{Au}_{34}^-$ .

En el año 2007 dos diferentes grupos de investigación encontraron evidencia teórica y experimental de la existencia de un cúmulo de oro puro intrínsecamente quiral [18, 19]. El interés en nanopartículas cargadas eléctricamente, especialmente aniónicas, radica en el hecho de que el electrón extra parece jugar un papel importante activando moléculas adsorbidas en el cúmulo y en superficies. Lechtken *et al.* [18], utilizaron espectroscopia de fotoelectrones (photoelectron spectroscopy, PES) y difracción electrónica por atrapamiento de iones (trapped ion electron diffraction), junto con cálculos dentro del esquema de teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo, proponiendo que la estructura quiral responsable de la señal experimental corresponde a una estructura quiral  $C_3$ . El otro grupo, por su parte, conjugando PES y cálculos basados en teoría del funcional de la densidad, asignan una geometría  $C_1$  al isómero que mejor se ajusta con los datos experimentales. Ellos encuentran nueve posibles estructuras de más baja energía, todas formadas por un núcleo de entre 3 y 5 átomos y entre 31 y 29 átomos externos. Sin embargo, las estructuras de más baja energía

que ellos observan corresponden a una geometría  $C_1$  con 4 átomos en el núcleo. Aunque ambos grupos concluyen que la geometría del cúmulo aniónico  $Au_{34}^-$  es quiral, existe la controversia de cuál de las dos estructuras es la de más baja energía, ya que se ha reportado que esta nanopartícula presenta varios isómeros con energías totales bastante cercanas entre sí.

En la sección 6.1, mostramos que el espectro calculado de DC, y en posible conjunción con su medición experimental, podría ayudar a resolver esta controversia, ya que al existir el cúmulo aniónico en dos estructuras quirales diferentes ( $C_1$  y  $C_3$ ), éstas exhiben espectros de DC diferentes que hace posible su distinción.

### 1.2.2. Origen de la actividad óptica en nanopartículas de oro pasivadas.

Una vez que Schaaff y Whetten [11] mostraron que las nanopartículas de oro pasivadas con glutatiol (GSH)<sup>12</sup> eran ópticamente activas, resulta necesario establecer el origen de esta señal quiróptica. Es necesario señalar que el glutatiol, al ser una molécula orgánica, absorbe radiación electromagnética en el UV, mientras que la actividad óptica reportada por las nanopartículas pasivadas con glutatiol pertenece al rango del visible. Además, el glutatiol no es una molécula quiral. Por ello, no puede considerarse que la actividad óptica de las nanopartículas pasivadas con glutatiol se deba exclusivamente a la absorción de radiación de tales moléculas orgánicas. Schaaff y Whetten plantean que el origen de esta actividad óptica puede deberse a tres factores: la estructura del cúmulo metálico es inherentemente quiral, la estructura que forman en la superficie los adsorbatos es inherentemente quiral con el núcleo metálico aquiral o la quiralidad del adsorbato individual induce actividad óptica en la estructura electrónica del núcleo a pesar de que ni la estructura de los adsorbatos ni el núcleo metálico sean quirales [11]. En la actualidad, se consideran tres posibles mecanismos diferentes para explicar la actividad óptica encontrada en las nanopartículas de oro pasivadas. Discutamos a continuación cada uno de ellos.

*Núcleo metálico intrínsecamente quiral.* El hecho de que se considere que el cúmulo de oro posea por sí mismo quiralidad, resulta de la evidencia experimental y teórica de que  $Ni_{39}$  presenta una simetría quiral  $D_5$  [12], y de trabajos teóricos respecto a nanopartículas de oro como el publicado por Garzón *et al.*, [13]. Utilizando algoritmos genéticos, potenciales de muchos cuerpos y cálculos de primeros principios dentro del esquema de la teoría del funcio-

---

<sup>12</sup>El GSH es una molécula quiral cuya fórmula química es  $C_{10}H_{17}N_3O_6S$  [10].

nal de la densidad, Garzón *et al.*, encuentran que Au<sub>28</sub> y Au<sub>55</sub> puros, no pasivados, presentan configuraciones quirales de más baja energía, al igual que las nanopartículas pasivadas con metiltiol Au<sub>28</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>16</sub> y Au<sub>38</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>24</sub> [13, 20]. Empleando el factor de Hausdorff para medir quiralidad, 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. Además se han reportado otros trabajos en los que cúmulos no pasivados exhiben geometrías quirales, como el caso del cúmulo aniónico Au<sub>34</sub><sup>-</sup> [19, 18], la posibilidad de que la intensa actividad óptica observada en estos cúmulos se deba a una inherente quiralidad del núcleo metálico resulta la más viable.

*El modelo del campo disimétrico.* En 2006, Goldsmith *et al.*, publicaron un estudio teórico que describe el llamado modelo de campo disimétrico, 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 [21]. En general, este modelo implica que los estados electrónicos del núcleo del cúmulo son quirales, aunque no necesariamente la estructura geométrica del núcleo lo sea. Es decir, la presencia de adsorbatos quirales o un arreglo disimétrico de adsorbatos aquirales induce una perturbación quiral en el núcleo haciéndolo ópticamente activo, mientras que adsorbatos aquirales dispuestos simétricamente producen perturbaciones simétricas que son ópticamente inactivas. 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 un núcleo metálico simétrico.

*El modelo de la huella quiral.* Este modelo surge después del descubrimiento de que la adsorción de moléculas quirales en superficies metálicas extendidas crea un ambiente localmente quiral [22]. En general, Humblot *et al.*, encontraron que al adsorber ácido tartárico en una superficie de níquel, como parte del proceso de relajación para aminorar las tensiones ejercidas en la estructura, son destruidos todos los planos de simetría de la superficie generando este ambiente quiral local. Este modelo fue empleado para explicar en nanopartículas quirales pasivadas, la intensa actividad óptica medida en sus transiciones electrónicas metálicas [23, 24].

A la fecha, aun no ha podido explicarse totalmente la intensa actividad óptica reportada en los cúmulos de oro pasivados. Los tres modelos anteriormente expuestos parecen ser adecuados, pero sufren cada uno de sus propias inconsistencias. Por ejemplo, para el caso del modelo de la huella quiral, cuando se analiza la dependencia entre el espectro de

DC y la temperatura de la muestra, como se ha reportado para el caso de nanopartículas de oro pasivadas con penicilamina, se ha observado que la actividad óptica se incrementa conforme lo hace la temperatura. Esta relación entre la intensidad de la actividad óptica y la temperatura está en franca contraposición con la idea de una perturbación local debida a un proceso de relajación, ya que de ser así, se esperaría que la actividad óptica disminuyera conforme la temperatura se incrementa. El modelo de campo disimétrico, por su parte, es incapaz de justificar la intensa respuesta quiróptica de cúmulos de plata pasivados al compararlos con cúmulos de oro análogos de tamaño similar [25, 26]. Aparentemente, el modelo más consistente es el que propone un núcleo metálico quiral, ya sea intrínseco o inducido por los adsorbatos, respaldado por toda la evidencia teórica y experimental en cúmulos puros y pasivados, aunque aún existen algunas interrogantes por resolver para que este modelo sea considerado la razón de la actividad óptica en nanopartículas metálicas. Una restricción interesante para este modelo es que el núcleo debe ser fluxional<sup>13</sup>, de tal manera que su estructura no sea lo suficientemente estable en una de sus formas enantioméricas para resistir un cambio de la configuración absoluta del ligando quiral, como fue señalado de la inversión de DC en reacciones de intercambio de ligando [23].

En la sección 6.2, mostramos evidencia que reafirma el modelo de que la actividad óptica detectada en cúmulos pasivados se debe a la existencia de un núcleo metálico propiamente quiral, al igual que discutiremos los arreglos geométricos de la estructura formada por los adsorbatos.

### 1.3. Nanotecnología y nanoquiralidad.

Una de las primeras aplicaciones planteadas de estos sistemas quirales, se debió al mismo descubrimiento de Pasteur respecto a la homoquiralidad biológica. Esto es, que en las reacciones químicas biológicas se obtienen productos ópticamente activos mientras que en el laboratorio, los mismos productos químicos que se obtienen por la misma reacción química son ópticamente inactivos debido a que en la naturaleza se obtiene sólo uno de los enantiómeros mientras que en el laboratorio se obtienen los dos. En la actualidad el estudio de las propiedades quirales de la materia a escala nanométrica es la gran promesa tecnológica en medicina, farmacología y catálisis por mencionar las más sobresalientes <sup>14</sup>.

---

<sup>13</sup>No hay una traducción exacta para el término *fluxional*. Se dice que una molécula es fluxional si presenta muchos isómeros diferentes y puede fluctuar entre ellos rápidamente [27].

<sup>14</sup>De hecho, el presupuesto federal en Estados Unidos para la investigación en nanotecnología se incrementó espectacularmente de 116 millones de dólares en el año de 1997 a 847 millones de dólares para 2004, y se cree que la cifra a nivel mundial asciende a 3 mil millones de dolares en el año 2003.

La nanotecnología quirál [28], como su nombre lo indica, incluye nanotecnología en la que la propiedad de quiralidad juega un papel fundamental. Esto puede ser desde dos perspectivas diferentes: tecnología basada en la quiralidad para alcanzar la escala nanométrica y nanotecnología basada en la quiralidad molecular.

Tecnología basada en la quiralidad para alcanzar la escala nanométrica se refiere a disponer de la tecnología necesaria para producir materiales enantiopuros. La separación quirál se realiza típicamente a través de una cromatografía de columna, cristalización preferencial o transformación estereoselectiva. El diseñar nuevos y eficientes métodos para producir componentes enantioméricamente puros resulta de suma importancia dentro del desarrollo de la industria farmacéutica, agroquímica y saborizantes. Recientemente, han sido desarrolladas nuevas estrategias de reconocimiento enantiomérico para obtener información directa de la configuración y de la enantiopureza del sustrato. Investigaciones sobre reconocimientos enantiomérico en sustratos biológicos podrían conducir a una mejor comprensión del mecanismo de reconocimiento en sistemas biológicos y con ello, el desarrollo de dispositivos moleculares en bioquímica y farmacéutica.

Por otro lado, se han puesto en marcha enormes avances en nanotecnología basada en la quiralidad molecular:

- Un interruptor molecular es una molécula que puede alternar reversiblemente entre dos estados estables, empleando un estímulo externo. Tales interruptores pueden ser fotoquímicos, quirópticos, tipo redox por mencionar sólo algunos.
- Un motor molecular es una molécula que puede 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. En este caso, la quiralidad proporciona un elemento de asimetría que se requiere para producir trabajo útil.
- Autoensamblaje es la organización autónoma de componentes en patrones o estructuras sin intervención humana. Este autoensamble es importante en procesos biológicos y es la estrategia más eficiente para alcanzar dispositivos nanotecnológicos. La disposición espacial puede ser transferida de uno o más centros quirales a supramoléculas<sup>15</sup> o macromoléculas agregadas.

---

<sup>15</sup>Una supramolécula se refiere a cualquier sistema organizado por dos o más moléculas mantenidas juntas por fuerzas intermoleculares [10].

De este modo, el interés por estudiar las propiedades físicas y químicas de sistemas quirales resulta esencial en el desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos. Y la actividad óptica, y en particular el dicroísmo circular, se alzan como la principal técnica para su estudio.



## Capítulo 2

# Dicroísmo circular, simetría y actividad óptica

### 2.1. Historia de la actividad óptica.

<sup>1</sup> 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. Arago descubrió que el plano de oscilación de un haz de luz linealmente polarizado sufría una rotación continua conforme se propagaba a lo largo del eje óptico del cristal de cuarzo utilizado, como se observa en la Figura 2.1. En la misma época, Jean Baptiste Biot alcanzó importantes conclusiones 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  $\alpha$  era inversamente proporcional al cuadrado de la longitud de onda incidente  $\lambda$  para una trayectoria óptica fija a través del cristal de cuarzo.

De este modo, y debido a todos los resultados anteriores, se identificó la actividad óptica con la rotación del plano de polarización de un haz de luz linealmente polarizado al atravesar cierto medio. Todo medio que exhibe actividad óptica se denomina ópticamente activo.

---

<sup>1</sup>Una excelente revisión del desarrollo histórico de la actividad óptica puede leerse en los textos obligados de Lawrence D. Barron [29] y de Nina Berova [30].

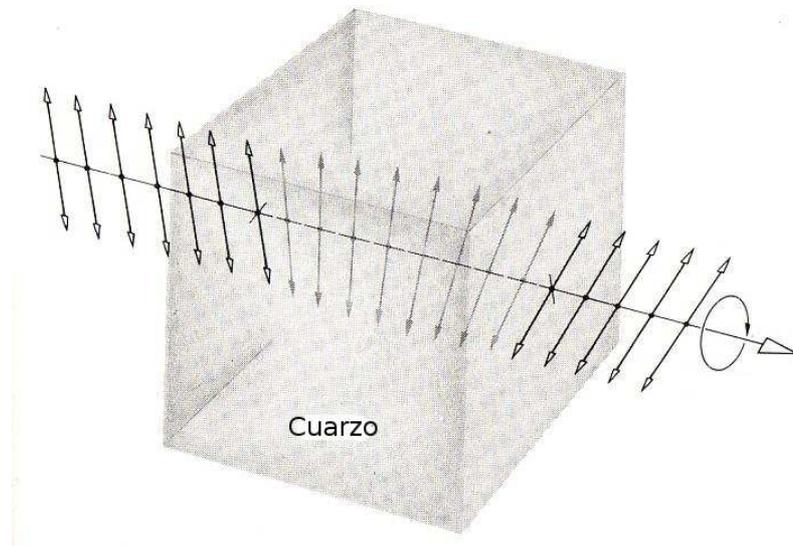


Figura 2.1: Actividad óptica exhibida por el cristal de cuarzo. Tomado de [31].

Además, toda sustancia ópticamente activa se denominaría *dextrógira* o *rotatoria d* (del latín *dextro* que significa derecho) si al mirar hacia la dirección de la fuente el plano de oscilación se mueve en el sentido de las manecillas del reloj, y se denominaría *levógira* o *rotatoria l* (del latín *levo* que significa izquierdo) si al mirar hacia la dirección de la fuente el plano de oscilación se mueve en el sentido opuesto a las manecillas del reloj.

En 1822, el astrónomo inglés sir John F. W. Herschel reconoció que los dos cuarzos propuestos por Biot, distinguidos según su comportamiento dextrógiro o levógiro, eran en realidad dos estructuras cristalográficas diferentes. Es decir, aunque las moléculas de ambos cuarzos son idénticas ( $\text{SiO}_2$ ), el cristal de cuarzo puede tener sentido derecho o izquierdo dependiendo de la disposición de dichas moléculas. Esto es, como se observa en la Figura 2.2, las apariencias externas de ambas formas cristalográficas son idénticas bajo todos los puntos de vista, excepto que una es la *imagen espejo* de la otra; por lo que se dice que son *enantiomorfas* una de otra. Esta actividad óptica del cuarzo no está asociada a su molécula individual, sino a la distribución estructural de las moléculas en su conjunto en el arreglo cristalino, debido a que el cuarzo fundido no exhibe actividad óptica. 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 por el otro lado, muchos compuestos naturales como el azúcar y el ácido tartárico son ópticamente activos sólo en solución o en fase líquida. En este último caso, la actividad óptica se asocia a la molécula individual más que al arreglo colectivo. Sin

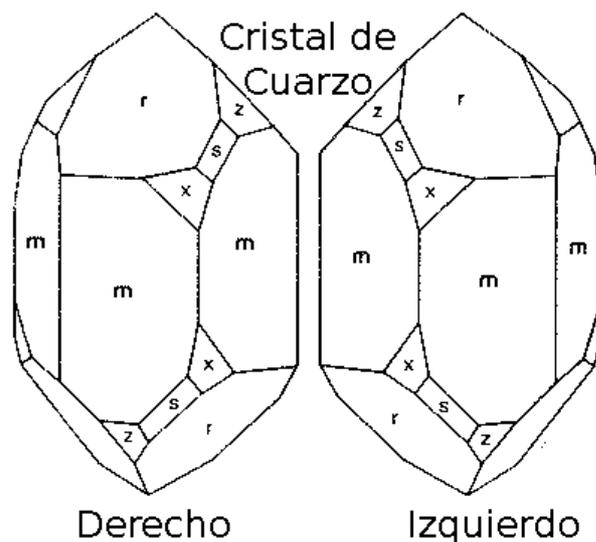


Figura 2.2: Los dos enantiómeros de la forma cristalina del cuarzo. Tomado de [32].

embargo, también existen sustancias más complicadas a las que se puede asociar su actividad óptica a su estado cristalino, a la vez que a la molécula individual.

En 1825 la actividad óptica fue explicada gracias a los trabajos de Augustin Jean Fresnel respecto a la luz circularmente polarizada. Como será discutido formalmente en la sección 3.1, un haz de luz linealmente polarizado puede representarse por la superposición de dos haces circularmente polarizados, uno derecho y otro izquierdo. Fresnel sugirió que la actividad óptica se debía a que estas dos formas de luz circularmente polarizada se propagan con diferente velocidad. De este modo, al atravesar el medio ópticamente activo, las dos ondas circulares 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. Fresnel pudo separar los haces circularmente polarizados derecho e izquierdo de un haz linealmente polarizado usando un prisma compuesto similar al de la Figura 2.3, que consta de un cierto número de segmentos de cuarzo dextrógiro y levógiro. En la actualidad, el fenómeno de rotar el 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.

En el año de 1848 Louis Pasteur llegó a nuevas y trascendentales conclusiones respecto al

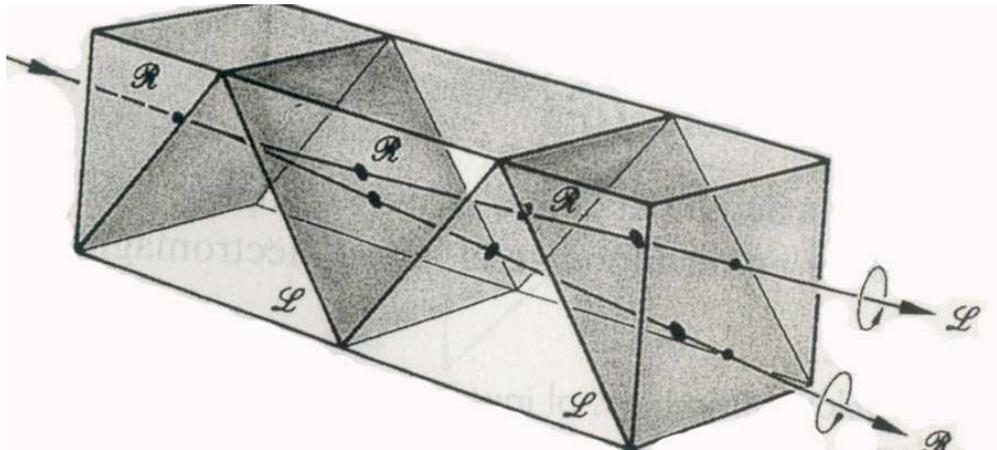


Figura 2.3: El prisma compuesto empleado por Fresnel para separar los haces circularmente polarizados izquierdo y derecho. Extraído de [33].

estudio de la rotación óptica generada por ciertos compuestos orgánicos<sup>2</sup>. Él 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, es decir, imágenes espejo respectivas. 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 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, esto es, 50 % de una molécula y 50 % de su imagen espejo haciendo una muestra ópticamente inactiva, 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 homquiralidad biológica.

Debido a que los fenómenos de refracción y absorción están íntimamente relacionados<sup>3</sup>, un medio ópticamente activo, es decir, 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. Como se discutirá con mayor detalle en las secciones 3.1 y 3.2, la diferencia en absorción entre un

<sup>2</sup>De hecho bien podría considerarse una de las primeras contribuciones del joven Pasteur, ya que tal hallazgo le valió la concesión de la *Legión de Honor Francesa* con tan sólo 26 años de edad [10].

<sup>3</sup>El índice de refracción  $\eta$  y el índice de absorción  $\kappa$  generalmente se expresan mediante el índice de refracción complejo  $\hat{\eta} = \eta + i\kappa$  [34]. Sin embargo,  $\eta$  y  $\kappa$  no son independientes entre sí, ya que están relacionados a través de las relaciones de Kramers-Kroning [35].

haz izquierdo y derecho circularmente polarizado, se observa mediante una transformación de la polarización del haz incidente 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>4</sup>.

Hasta mediados del siglo XX, la mayoría de las aplicaciones en química de la rotación óptica trabajaban únicamente en longitudes de onda transparentes para el sistema, generalmente la línea D del sodio a 589 nm, a pesar de que tanto la rotación óptica y el dicroísmo circular eran fenómenos bien conocidos desde hacía más de 100 años. Esto cambió radicalmente en los años cincuenta con la revolución tecnológica provocada directamente por la mecánica cuántica: el surgimiento y mejoramiento de los dispositivos electrónicos. De este modo, la experimentación en propiedades ópticas se transformó notablemente con la llegada de los tubos fotomultiplicadores, por lo que fue posible estudiar sistemas ópticamente activos en el intervalo del visible y del ultravioleta sin depender del uso de placas fotográficas. Los instrumentos electrónicos para medir el dicroísmo circular fueron desarrollados hasta los años sesentas cuando estuvieron disponibles los moduladores electroópticos, los cuales invierten la polarización izquierda o derecha del haz incidente a determinada frecuencia.

## 2.2. Diferentes tipos de actividad óptica.

El concepto de actividad óptica en la actualidad denota diferentes fenómenos, algunos de los cuales serán enunciados a continuación. En general, todo fenómeno de actividad óptica tiene su origen en la respuesta diferente del medio ópticamente activo al interactuar con luz izquierda o derecha circularmente polarizada. Es necesario también distinguir, que existe actividad óptica natural y aquella que es inducida por algún agente externo, por lo que toda actividad óptica natural estará relacionada con propiedades geométricas fundamentales del medio, las cuales serán discutidas en la sección 2.3. Sin embargo, independientemente de que sea natural o no, teóricamente toda actividad óptica puede considerarse como consecuencia del fenómeno de dispersión (scattering) del haz incidente debido a los electrones y núcleos constituyentes del medio [29]. Por esta razón, la dispersión puede ser de tipo Rayleigh, en

---

<sup>4</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.

la cual la radiación dispersada tiene la misma frecuencia que la incidente debido a que las transiciones atómicas involucradas sólo son entre estados electrónicos, mientras que de existir dispersión tipo Raman, tanto transiciones electrónicas, vibracionales como rotacionales contribuyen al haz dispersado, por lo que la frecuencia de éste cambia respecto al incidente. De este modo, existe un tipo de actividad óptica en la cual no hay modificación de la frecuencia del haz dispersado respecto al incidente, por lo que corresponde a transiciones puramente electrónicas; mientras que si la frecuencia del haz dispersado cambia, la actividad óptica se debe a transiciones electrónicas, vibracionales y/o rotacionales. A lo largo de este trabajo, únicamente nos interesaremos en las transiciones entre estados electrónicos, es decir, en el dicroísmo circular electrónico.

### 2.2.1. Rotación óptica natural.

Este fenómeno ya ha sido discutido en la sección 2.1. Consiste en la rotación del plano de polarización del haz linealmente polarizado al atravesar el medio ópticamente activo (nuevamente Figura 2.1). Observando el haz que emerge en dirección a la fuente, el giro puede ser en sentido horario o antihorario. Como fue descrito anteriormente, la rotación óptica natural debe su origen a la diferencia que exhibe el medio ópticamente activo entre los dos índices de refracción circular izquierdo  $\eta_L$  y derecho  $\eta_R$ . Sólo determinados medios exhiben rotación óptica natural, por lo que no requiere agentes externos para su activación. A la intensidad de rotación del plano de polarización se denomina poder rotatorio natural.

### 2.2.2. Dicroísmo circular natural.

Es el tema de investigación del presente trabajo, por lo que será ampliamente discutido a lo largo de los diferentes capítulos y secciones que lo integran. Baste señalar, como fue hecho anteriormente, que está relacionado con que el medio ópticamente activo exhiba diferentes índices de absorción izquierdo y derecho para haces circularmente polarizados. Al igual que en el caso anterior, no requiere de agentes externos para su activación, por lo que sólo determinados sistemas exhiben este fenómeno, los mismos que exhiben rotación óptica natural.

El dicroísmo circular, al igual que la rotación óptica natural, convencionalmente emplea radiación en la región del visible y del ultravioleta, excitando los estados electrónicos de la molécula, por lo que ambas técnicas pueden considerarse como espectroscopia polarizada electrónica. Por otro lado, existen dos temas estrechamente relacionados con el dicroísmo circular, estos son la polarización circular luminiscente y el dicroísmo circular fluorescente. El último es un método alternativo de medición del dicroísmo circular en muestras comúnmente

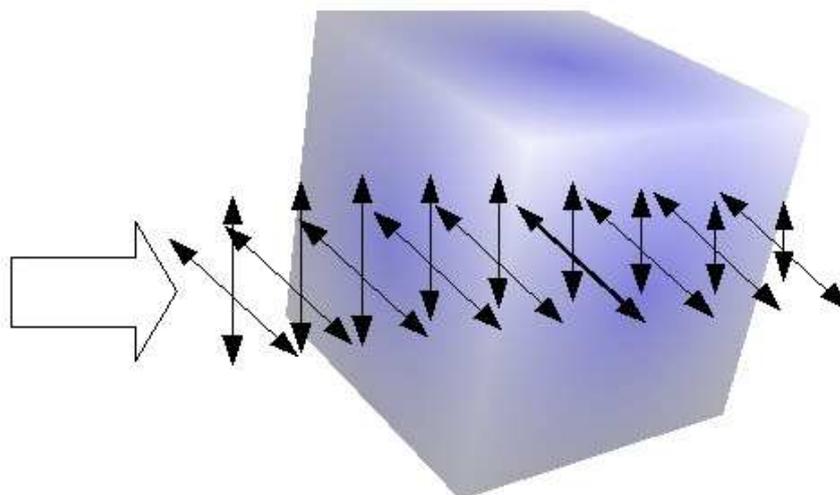


Figura 2.4: Dicroísmo Lineal. Dos haces linealmente polarizados y con dirección de polarización perpendicular entre ellos se hace incidir en el sistema ópticamente activo. La diferencia de absorción entre ambos haces se denomina dicroísmo lineal.

biológicas con una transmisión pobre e involucra mediciones de una diferencia en la intensidad de la fluorescencia, excitada por luz circularmente polarizada izquierda y derecha con longitud de onda cercana a una banda de absorción electrónica. El primero, por el contrario se refiere a la componente circularmente polarizada del haz de luz espontáneamente emitido por la molécula en un estado excitado. De este modo, el dicroísmo circular es una prueba para sistemas en estado base, mientras que la polarización circular luminiscente se emplea para analizar estados excitados de una molécula.

### 2.2.3. Dicroísmo lineal natural.

Como toda actividad óptica, el dicroísmo lineal (LD) está vinculado con el modo en que interactúa luz circularmente polarizada con el medio ópticamente activo. En la Figura 2.4 se define esquemáticamente el LD. Consiste en la diferencia en absorción de luz linealmente polarizada entre dos planos de polarización mutuamente perpendiculares con respecto a un eje dado [36]. Es decir:

$$LD = A_{\parallel} - A_{\perp}; \quad (2.2.1)$$

donde  $A_{\parallel}$  y  $A_{\perp}$  corresponden a la absorción en dirección paralela y perpendicular respecto a un eje fijo en el medio. El LD es empleado principalmente para estudiar sistemas con una orientación intrínseca o que durante el experimento sean orientados. En general la información que se obtiene del espectro de LD está relacionada con determinado momento de

transición intrínseco de la molécula<sup>5</sup>.

#### 2.2.4. Efecto Faraday o rotación óptica magnética.

En 1845 Michael Faraday descubrió que la manera en que un haz luminoso se propaga a través de un material puede modificarse al aplicar un campo magnético externo. Faraday encontró que el plano de polarización de un haz incidente linealmente polarizado, al atravesar un cristal, rotaba cuando se aplicaba un campo magnético intenso paralelo a la dirección de propagación (Figura 2.5).

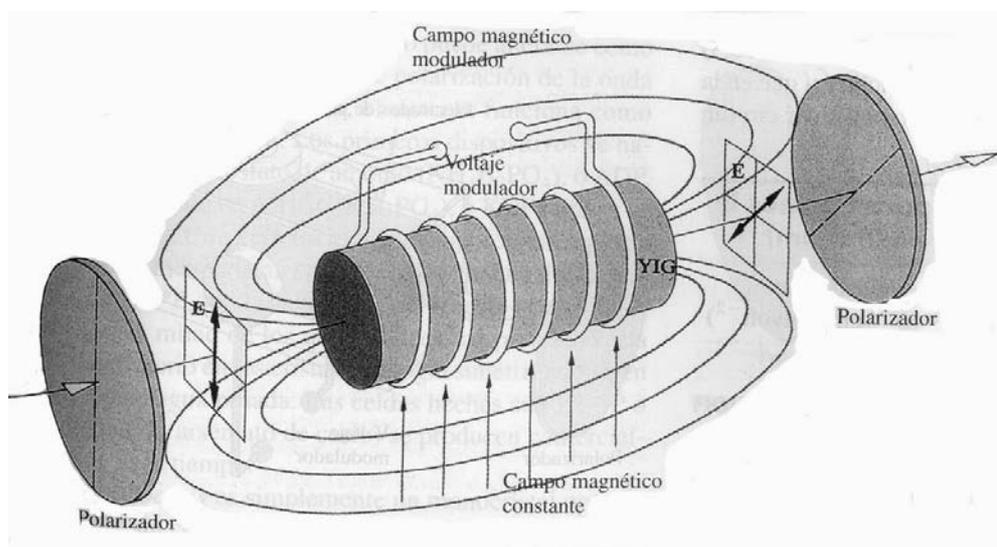


Figura 2.5: Arreglo experimental del efecto Faraday o rotación óptica magnética. Extraído de [33].

La comparación con la rotación óptica natural es obligada; sin embargo, existen diferencias importantes que hacen que el efecto Faraday no sea considerado como actividad óptica natural. Primeramente, el efecto Faraday sólo es observable cuando existe un campo magnético intenso paralelo a la dirección de propagación del haz. Es decir, la rotación del plano de polarización requiere un agente externo para llevarse a cabo, por lo que no se considera una actividad óptica natural. Cualquier medio, isotrópico u orientado, exhibe efecto Faraday, por lo que no depende de propiedades estructurales intrínsecas del medio, como ocurre en

<sup>5</sup>En la literatura química el momento de transición es una cantidad vectorial que especifica la polarización e intensidad de cierta transición electrónica. La polarización de transición se relaciona con la dirección del desplazamiento lineal neto de la carga eléctrica del sistema cuando absorbe radiación electromagnética; es decir, cuando la densidad electrónica del sistema cambia de un estado base a uno excitado. La intensidad de transición es proporcional con la raíz cuadrada de la absorbancia. En general, el momento de transición puede considerarse como una antena a través de la cual, la molécula absorbe luz. Por esta razón, la absorción será máxima cuando el momento de transición y el campo eléctrico de la radiación sean paralelos.

la actividad óptica natural. El sentido de rotación del plano de polarización depende de la dirección relativa entre la propagación del haz incidente y el campo magnético, por lo que el sentido de rotación se invierte si la dirección de propagación del haz o la dirección del campo se invierten. Por esta razón, el poder rotatorio magnético es diferente del poder rotatorio natural, ya que si el haz que emerge del medio se refleja y nuevamente atraviesa el medio, la rotación se incrementa en lugar de cancelarse [29, 33].

Existen numerosas aplicaciones de la rotación óptica magnética, tales como análisis de hidrocarburos, estudios espectroscopios de estados excitados y moduladores ópticos, además de haber sido una de las primeras evidencias de la interrelación entre el electromagnetismo y la luz [33].

### 2.2.5. Fenómeno magnetoquiral.

Hace algunos años, fue reportado un nuevo tipo de fenómeno óptico que involucraba sistemas ópticamente activos interactuando con campos magnéticos. En 1982 Wagnière y Meier [29] predijeron que un campo magnético estático paralelo a la dirección de propagación del haz incidente induciría un pequeño cambio en el coeficiente de absorción del medio compuesto de moléculas ópticamente activas. Este cambio en el coeficiente de absorción sería observable incluso usando luz no polarizada, por lo que es independiente de las características de polarización del haz incidente. Si la molécula ópticamente activa fuera reemplazada por su imagen espejo o fuera invertida la dirección relativa entre el campo magnético y la propagación del haz, el cambio en el coeficiente de absorción sería de signo inverso. De igual modo, y dada la estrecha relación entre el coeficiente de absorción y el coeficiente de refracción, también debería observarse el fenómeno similar pero en refracción. Al primero se le ha denominado *dicroísmo magnetoquiral*, mientras que al segundo *birrefringencia magnetoquiral*.

A pesar de ser fenómenos muy débiles, experimentalmente ambos efectos ya han sido observados, y su estudio probablemente conduzca a diferentes aplicaciones tecnológicas incluyendo el entendimiento del origen de la homoquiralidad biológica [29].

## 2.3. Quiralidad y actividad óptica natural.

Como fue mencionado en las secciones anteriores, no cualquier medio exhibe actividad óptica natural. De hecho el medio debe presentar ciertas características estructurales para ser ópticamente activo. Herschel y Biot identificaron que los dos diferentes cuarzos, levógiro

y dextrógiro, se diferenciaban estructuralmente en que uno era la imagen espejo del otro (Figura 2.2). Una vez que Fresnel describió la rotación óptica natural en términos de la diferencia entre los índices de refracción izquierdo y derecho para luz circularmente polarizada, intuyó los requerimientos simétricos para la estructura de un medio ópticamente activo:

*Existen ciertos medios refractantes, tales como el cuarzo en la dirección de su eje, la turpentina, la esencia de limón, etc., los cuales tienen la propiedad de no transmitir con la misma velocidad vibraciones circulares de derecha a izquierda que de izquierda a derecha. Esto puede deberse a una constitución particular del medio refractante o de sus moléculas, la cual produce una diferencia entre las direcciones de derecha a izquierda y de izquierda a derecha; tal constitución, sería un arreglo helicoidal de las moléculas del medio, las cuales presentarían propiedades inversas, según si estas hélices fueran dextrogiatorias o levogiratorias.*

*Augustine Jean Fresnel, 1824.*

De este modo, Fresnel sugería que existía una característica estructural inherente a los sistemas ópticamente activos, que era, no sólo que el cristal o la molécula tuviera una imagen espejo, sino que ésta no fuera capaz de ser superpuesta con la original, como el caso de ambos cristales de cuarzo o el arreglo helicoidal propuesto.

Cuando dos compuestos químicos de composición idéntica, sólo difieren entre sí por la configuración espacial de sus componentes, se dice que son *isómeros* (ver Figura 2.6). Aquellos sistemas que existen en dos formas imagen espejo que no pueden ser superpuestas, como los dos cristales de cuarzo o las dos hélices cilíndricas, exhiben *enantiomorfismo*. Las dos manos del lector, un par de zapatos o las dos formas de ácido tartárico que encontró Pasteur exhiben enantiomorfismo, aunque estrictamente hablando, este término es reservado a

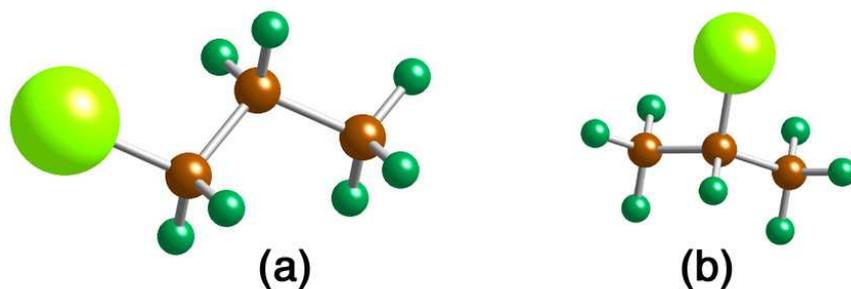


Figura 2.6: Isómeros del Cloropropano, (a) 1-cloropropano y (b) 2-cloropropano. Ambos compuestos tienen la misma composición química pero sólo difieren estructuralmente.

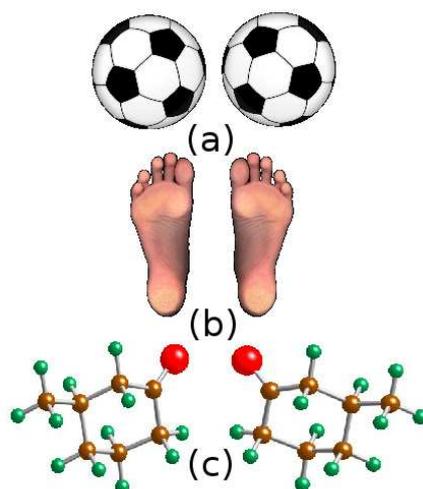


Figura 2.7: Sistemas aquirales y quirales. Todos los sistemas pueden clasificarse en aquirales o quirales. (a) Si un sistema puede superponerse con su imagen espejo, entonces será aquiral, si no puede superponerse entonces será quiral, como en (b) y (c). Si el sistema es quiral y macroscópico (b) se dice que exhibe enantiomorfismo, mientras que si un sistema molecular es quiral (c) entonces exhibe enantiomería.

objetos macroscópicos como el par de zapatos o un cristal, mientras que para el caso de moléculas individuales se emplea el término *enantiómero* [37]. De tal modo que, las dos formas de cristal de cuarzo son enantioformas del cristal de cuarzo, mientras que las dos formas encontradas por Pasteur para el ácido tartárico son enantiómeros.

Por otro lado, la hélice cilíndrica finita propuesta por Frensel fue el modelo ideal de lo que Pasteur llamó *disimetría* para describir objetos que difieren entre sí, sólo como difiere una imagen en el espejo del objeto que la produce. Es importante aclarar que las figuras disimétricas, aquellas a las que Pasteur consideró ópticamente activas, no son necesariamente asimétricas, esto es, carentes de cualquier elemento de simetría, debido a que las estructuras disimétricas pueden poseer uno o más ejes de rotaciones propios. En los últimos años la palabra disimetría se ha reemplazado por el término *quiralidad*. Quiralidad surge de la palabra griega *chir* que significa mano; de tal modo que en su acepción más general, que un sistema manifieste o tenga quiralidad significa que, al igual que las manos, puede ser izquierdo o derecho<sup>6</sup> (Figura 2.7). Lord Kelvin fue el primero en utilizar el término de quiralidad en este contexto simétrico, definiéndola de la siguiente manera, aún válida en la actualidad:

*Llamo a cualquier figura, o grupo de puntos, quiral, y digo que éstas tienen qui-*

<sup>6</sup>Lo que en inglés se conoce como *handedness*, que correspondería a un término similar a *lateralidad*, poco empleado en la literatura en castellano.

*ralidad si sus imágenes en un espejo plano, idealmente realizadas, no pueden hacerse coincidir con ellas mismas.*

*Lord Kelvin, 1904.*

Dado que todo objeto, incluyendo moléculas, posee una imagen especular, pueden clasificarse entonces en quirales o aquirales (no quirales) según la definición de Lord Kelvin.

En general, un objeto quiral no posee planos de simetría, es decir, un plano que lo atraviese tal que divida el objeto en dos y cada una de las partes sea la imagen especular de la otra, existiendo una correspondencia punto a punto. Estrictamente hablando, para que un sistema sea quiral no debe poseer elementos de simetría de rotaciones impropias, tales como centros de inversión, planos de reflexión o ejes de rotación-reflexión, por lo cual debe pertenecer a sólo uno de los grupos puntuales  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $O$ ,  $T$  o  $I$ <sup>7</sup>.

Todos los conceptos establecidos hasta aquí, se utilizarán en los capítulos siguientes para discutir la actividad óptica, tanto en pequeñas moléculas orgánicas como en nanopartículas quirales.

---

<sup>7</sup>Ver Apéndice A.

## Parte II

# Dicroísmo Circular Electrónico: Aproximación Semiclásica

Los próximos dos capítulos representan el corazón del presente trabajo. En el capítulo 3 definiremos y clasificaremos la polarización de la luz y su intrínseca relación con la actividad óptica, particularmente con el DC, mientras que en el capítulo 4 resolveremos la ecuación de Schrödinger de un sistema cuántico bajo una perturbación armónica electromagnética, obteniendo una colección de tensores que definen las propiedades moleculares de interacción del sistema cuántico con radiación electromagnética, siendo algunos de estos tensores asociados directamente con la actividad óptica. Finalmente, obtendremos la expresión para calcular el espectro de DC, la cual fue adaptada al código SIESTA donde se realizaron los cálculos, discutiendo además la simplificación utilizada mediante el conmutador entre el momento lineal y el Hamiltoniano.

Es importante mencionar que, con el fin de que las expresiones y ecuaciones esenciales dentro del desarrollo de la actividad óptica no pierdan atención al ser presentadas dentro de extensas justificaciones, muchos de los desarrollos y fundamentos teóricos requeridos han sido enviados a la sección de Apéndices. Esto simplemente con la intención de conseguir una mejor claridad y continuidad en la formulación de la teoría de la actividad óptica.

---

# Capítulo 3

## Polarización de la luz y dicroísmo circular

### 3.1. Luz polarizada

Los trabajos teóricos y experimentales de Huygens, Euler, Young, Fresnel y Maxwell realizados hace ya más de 150 años ayudaron a conocer y comprender la naturaleza ondulatoria de la luz, y en general de la radiación electromagnética [33]. Un haz luminoso puede considerarse conformado por dos perturbaciones ondulatorias. Una, un campo eléctrico oscilante y, por consecuencia la otra, un campo magnético oscilante, de tal modo que ambas perturbaciones se propagan en la misma dirección, son mutuamente perpendiculares entre sí y a la vez lo son con la dirección de propagación.

Un campo eléctrico expresado como una onda plana de la forma

$$\vec{E}_1(\vec{r}, t) = \hat{e}_1 E_1 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (3.1.1)$$

donde  $E_1$  es la amplitud del campo eléctrico, el vector  $\vec{k}$  representa el vector de onda cuya norma está definida como  $\|\vec{k}\| = 2\pi/\lambda$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda del campo eléctrico,  $\vec{r}$  la posición de un punto del campo y  $\omega$  la frecuencia de oscilación del campo eléctrico, se dice que está *linealmente polarizado* con dirección de polarización  $\hat{e}_1$ . Si se tiene una segunda onda plana dada por  $\vec{E}_2(\vec{r}, t) = \hat{e}_2 E_2 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ , ambas con idéntica dirección de propagación, entonces pueden combinarse para dar una onda plana homogénea más general dada por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = (\hat{e}_1 E_1 + \hat{e}_2 E_2) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (3.1.2)$$

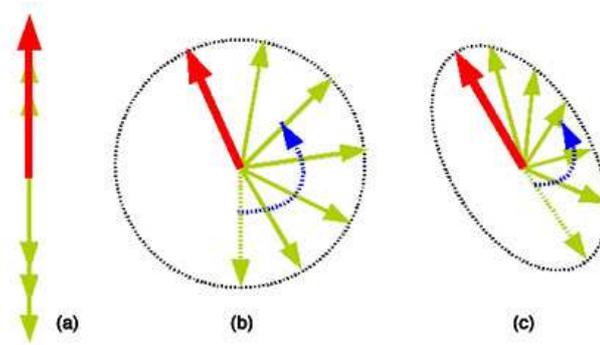


Figura 3.1: Polarización (a) lineal, (b) circular y (c) elíptica de la luz. En la polarización lineal y elíptica la magnitud del campo eléctrico no es constante en magnitud mientras que en la polarización circular sí lo es.

donde las amplitudes  $E_1$  y  $E_2$  son, en general, números complejos, para permitir de este modo la posibilidad de una diferencia de fases entre los campos con polarización lineal diferentes. Si  $E_1$  y  $E_2$  tienen la misma fase, entonces la ecuación (3.1.2) representa una onda *polarizada linealmente* (Figura 3.1a), cuya dirección de oscilación está dada por  $\hat{e} = \hat{e}_1 + \hat{e}_2$  y con magnitud del campo eléctrico  $E = \sqrt{E_1^2 + E_2^2}$ . Si ahora,  $E_1$  y  $E_2$  tienen fases diferentes, entonces la ecuación (3.1.2) representa una onda *polarizada elípticamente* (Figura 3.1c). Si en el caso de polarización elíptica, suponemos que  $E_1$  y  $E_2$  tienen la misma magnitud  $E_0$  y además difieren por una fase de  $\pi/2$ , entonces la ecuación (3.1.2) se transforma en

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0(\hat{e}_1 \pm i\hat{e}_2)e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \quad (3.1.3)$$

representando una onda *circularmente polarizada* (Figura 3.1b). Si nos colocamos en un punto del espacio tal que la onda circularmente polarizada se acerca a nosotros, lo que observamos es que el vector del campo eléctrico se mantiene constante en magnitud, barriendo todos los puntos alrededor de una circunferencia de radio  $\|\vec{E}\| = E_0$  con una frecuencia de oscilación  $\omega$ , como se muestra en la Figura 3.2. Este giro puede ser de dos formas conforme el haz luminoso se acerca al observador: en sentido o en contrasentido a las manecillas del reloj. En el primer caso, se dice que es una polarización circular *derecha* (o de *helicidad negativa*) y se toma el signo inferior en la ecuación (3.1.3), mientras que para el segundo caso, se trata de una polarización circular *izquierda* (o de *helicidad positiva*) tomando el signo superior en la ecuación (3.1.3) [35].

Ahora bien, supongamos que tenemos dos haces luminosos, uno de polarización circular derecha (R) y el otro de izquierda (L), de igual magnitud, fase y frecuencia dados por la

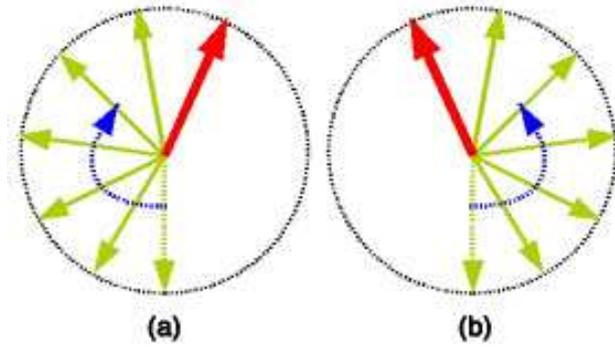


Figura 3.2: Luz circularmente polarizada (a) derecha e (b) izquierda. El haz sale perpendicular a la hoja.

ecuación (3.1.3), esto es,

$$\vec{E}_L(\vec{r}, t) = E_0(\hat{e}_1 + i\hat{e}_2)e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \quad (3.1.4a)$$

$$\vec{E}_R(\vec{r}, t) = E_0(\hat{e}_1 - i\hat{e}_2)e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \quad (3.1.4b)$$

y construimos un haz  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  mediante la combinación lineal de estos dos, es decir de la forma  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_L(\vec{r}, t) + \vec{E}_R(\vec{r}, t)$ . Claramente se observa que las polarizaciones circulares individuales de cada haz se destruyen para construir una polarización de la forma

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_L(\vec{r}, t) + \vec{E}_R(\vec{r}, t) = 2\hat{e}_1 E_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \quad (3.1.5)$$

que corresponde a un haz polarizado linealmente, lo cual significa que un haz de luz polarizada linealmente puede construirse como una combinación lineal de dos haces circularmente polarizados (Figura 3.3).

Por todo lo anterior, un haz de luz elípticamente polarizado es el estado más general de polarización de cualquier onda electromagnética estrictamente monocromática [35]. Para especificar completamente la polarización elíptica necesitamos conocer [38]:

1. La orientación espacial del plano de polarización elíptica;
2. la orientación de la elipse dentro de su plano, su forma y el sentido en la cual se describe;
3. la amplitud (tamaño) de la elipse; y
4. la fase temporal absoluta.

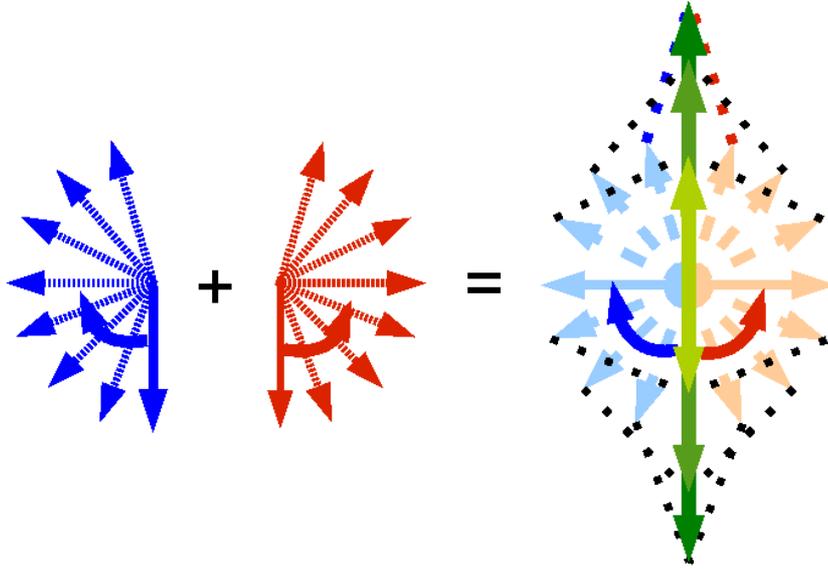


Figura 3.3: Polarización lineal. Un haz circularmente polarizado derecho (azul) puede interferir con un haz circularmente polarizado izquierdo (rojo) transformándose en un haz linealmente polarizado (haz verde).

La orientación espacial del plano de la elipse puede especificarse por el vector unitario normal al plano mismo  $\hat{n}$ , y que es paralelo a la dirección de propagación del haz. Si consideramos que el plano de la elipse de polarización coincide con el plano de la hoja, y la dirección de propagación  $\hat{n}$  normal hacia afuera apuntando al lector, la orientación de la elipse en su plano, su forma y sentido puede definirse fácilmente con ayuda de la Figura 3.4. En ella, los ejes  $\hat{X}$  y  $\hat{Y}$  forman junto con  $\hat{n}$  un sistema coordenado ortogonal derecho. Los semiejes mayor y menor de la elipse han sido denotados como  $a$  y  $b$  respectivamente, que están relacionados estrechamente con la magnitud del campo eléctrico circularmente polarizado izquierdo ( $E_L$ ) y derecho ( $E_R$ ), de modo tal que

$$a = \|E_L\| + \|E_R\|,$$

$$b = \|E_L\| - \|E_R\|.$$

Con esto en mente, entonces los parámetros que describen la elipse de polarización son los siguientes:

1. El *azimutal*  $\theta$  es el ángulo entre el eje mayor de la elipse y el eje positivo  $\hat{X}$  y define la orientación de la elipse dentro del plano. Todos los valores físicamente distinguibles para el azimutal pertenecen al intervalo  $-\frac{\pi}{2} \leq \theta < \frac{\pi}{2}$ .
2. La *elipticidad*  $\psi$  es el cociente entre la longitud del semieje menor de la elipse  $b$  y la

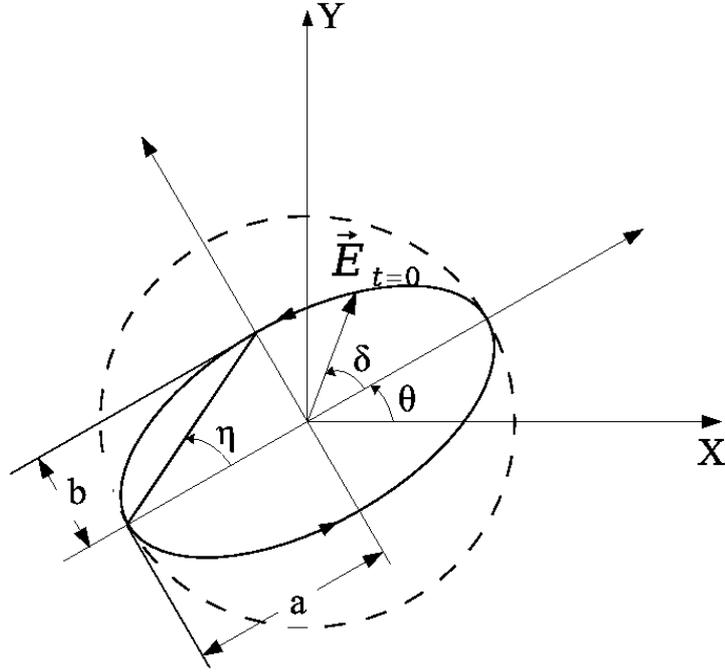


Figura 3.4: Los cuatro parámetros que definen la elipse de polarización.

longitud del semieje mayor  $a$ , esto es:

$$\psi = \frac{b}{a},$$

o equivalentemente,

$$\psi = \frac{\|E_L\| - \|E_R\|}{\|E_L\| + \|E_R\|}, \quad (3.1.7)$$

3. La *lateralidad* (*handedness*) de la elipse de polarización determina el sentido en el cual la elipse se describe. Este es un parámetro que sólo puede tomar uno de dos valores posibles, izquierda y derecha, según la convención establecida en la sección 3.1. Es matemáticamente conveniente incorporar esta lateralidad en la definición de elipticidad  $\psi$ , para permitir que la elipticidad tome valores positivos y negativos, que corresponde a polarización derecha e izquierda respectivamente. Usando esta notación, es fácil observar que todos los valores físicamente distinguibles de la elipticidad pueden ser obtenidos limitando el intervalo de  $\psi$  a  $-1 \leq \psi \leq 1$ . Es conveniente introducir el *ángulo de la elipticidad*  $\eta$  dado como

$$\eta = \arctan \psi, \quad (3.1.8)$$

cuyo intervalo de valores es  $-\frac{\pi}{4} \leq \eta < \frac{\pi}{4}$ .

4. La *amplitud* de la oscilación elíptica es definida en términos de la longitud del semieje mayor y del semieje menor de la forma

$$A = (a^2 + b^2)^{1/2}, \quad (3.1.9)$$

o respecto a los campos eléctricos,

$$A = \sqrt{2(\|E_L\|^2 + \|E_R\|^2)}. \quad (3.1.10)$$

5. La *fase absoluta*  $\delta$  determina el ángulo entre la posición inicial del vector eléctrico al tiempo  $t = 0$  y el eje mayor de la elipse. Todos los posibles valores de la fase absoluta  $\delta$  pertenecerán al intervalo  $-\pi \leq \delta < \pi$ .

### 3.2. Dicroísmo circular y elipticidad

Todos los materiales ópticamente activos exhiben las mismas propiedades ópticas que los medios inactivos. Refractan, absorben y dispersan la luz, con la característica adicional de que los primeros responden de distinta manera a la radiación luminosa dependiendo de si ésta es de polarización circular izquierda o derecha.

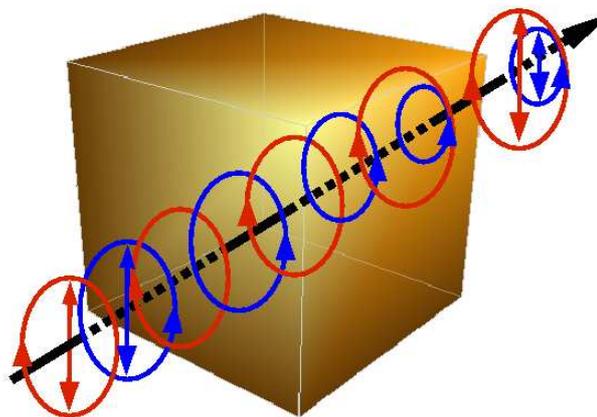


Figura 3.5: Absorción preferencial. Si un medio absorbe preferente una polarización circular, sea la izquierda o la derecha, se dice que el medio exhibe dicroísmo circular (DC). En este caso, el material absorbe preferentemente luz circularmente polarizada derecha (color azul), mientras que la intensidad del haz circularmente polarizado izquierdo (color rojo) se transmite totalmente.

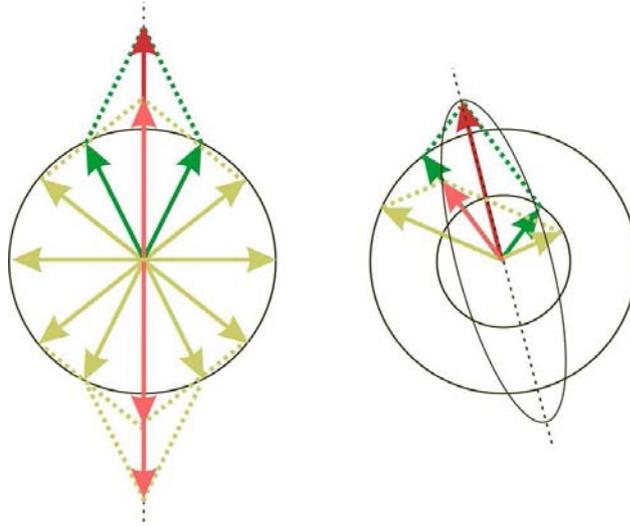


Figura 3.6: La polarización lineal de un haz de luz se transforma en una polarización elíptica al atravesar un medio que exhibe dicroísmo. A la izquierda, el haz de color rojo (linealmente polarizado) formado por las dos polarizaciones circulares (color verde) que tienen la misma magnitud. A la derecha, el haz de color rojo ahora describe una elipse debido a que una de sus componentes circulares presenta una menor magnitud.

El dicroísmo circular electrónico, DC, es un tipo de actividad óptica [29]. Básicamente consiste en la absorción preferencial de uno de los haces de luz circularmente polarizados [29, 39], ya sea el izquierdo o el derecho (Figura 3.5) y se expresa simplemente como la diferencia en los índices de absorción izquierdo y derecho del medio<sup>1</sup>. Cuando un haz de luz linealmente polarizado atraviesa una muestra que exhibe DC, se observará la destrucción de la polarización lineal del haz incidente, emergiendo como un haz elípticamente polarizado. Esta transformación en la polarización de la luz se debe a la diferencia en las intensidades de los haces asociada a esta absorción preferencial, lo cual conduce a que la condición de amplitud idéntica en los haces izquierdo y derecho de las polarizaciones circulares, dada por la ecuación (3.1.4) que forma al haz linealmente polarizado, no se cumpla (Figura 3.6). Comúnmente se asocia esta diferencia en las absorciones con la *elipticidad*  $\psi$ , la cual fue definida en la ecuación (3.1.7), donde se observa que si  $\|E_R\| > \|E_L\|$ ,  $\psi$  se define negativa, correspondiendo a la rotación en sentido de las manecillas del reloj del vector de campo eléctrico.

La atenuación de la amplitud del haz debido a las interacciones con el medio absorbente se relaciona con el índice de absorción  $\kappa$  y con la longitud de trayectoria  $l$  que atraviesa el

<sup>1</sup>Es importante señalar que un material ópticamente activo también exhibe una diferencia en el índice de refracción según si el haz de luz es de polarización circular izquierda o derecha. Esta diferencia en los índices de refracción se conoce como *birrefringencia* o *rotación óptica*.

haz mediante la expresión [40]:

$$E = E_0 e^{-2\pi\kappa l/\lambda}. \quad (3.2.1)$$

De este modo, el ángulo de elipticidad se expresa como

$$\begin{aligned} \tan \eta &= \frac{e^{-2\pi\kappa_R l/\lambda} - e^{-2\pi\kappa_L l/\lambda}}{e^{-2\pi\kappa_R l/\lambda} + e^{-2\pi\kappa_L l/\lambda}}, \\ &= \frac{e^{\pi(\kappa_L - \kappa_R)l/\lambda} - e^{-\pi(\kappa_L - \kappa_R)l/\lambda}}{e^{\pi(\kappa_L - \kappa_R)l/\lambda} + e^{-\pi(\kappa_L - \kappa_R)l/\lambda}}, \\ &= \tanh \left[ \frac{\pi l}{\lambda} (\kappa_L - \kappa_R) \right]; \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

donde  $\kappa_L$  y  $\kappa_R$  son los índices de absorción para el haz incidente de polarización circular izquierda y derecha. Para pequeñas elipticidades expresadas en radianes, la ecuación (3.2.2) puede reescribirse como:

$$\eta \approx \frac{\pi l}{\lambda} (\kappa_L - \kappa_R). \quad (3.2.3)$$

La elipticidad es, según la expresión (3.2.3), una función de la diferencia  $(\kappa_L - \kappa_R)$ , la cual es, como se definió al principio de la presente sección, el DC del medio [29].

# Capítulo 4

## Tensor molecular dinámico de dicroísmo circular

### 4.1. 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 este capítulo se desarrolla la expresión analítica asociada al DC, dentro del Sistema Internacional de Unidades, siguiendo el planteamiento propuesto por Barron en su texto [29]. Para ello, se considera el problema a través de un modelo semi-clásico; 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:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \vec{p}_i^2 + \sum_i V_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} + I + \sum_i e\phi(\vec{r}_i, t), \quad (4.1.1)$$

donde  $\vec{p}$  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,  $V_i(\vec{r}_i)$  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  $\vec{p}$  se reemplaza por  $\vec{p} = \vec{p}' - e\vec{A}$  [41], donde  $\vec{A}$  es el potencial vectorial electromagnético. Así, el Hamiltoniano

(4.1.1) se reescribe como [34]:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i [\vec{p}_i - e\vec{A}]^2 + \sum_i V_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} + I + \sum_i e\phi(\vec{r}_i, t). \quad (4.1.2)$$

Desarrollando el término  $(\vec{p} - e\vec{A})^2$  y considerando  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ , denominada norma de Coulomb, el Hamiltoniano total perturbado (4.1.2) puede expresarse por dos contribuciones:

$$H = H_0 + H', \quad (4.1.3)$$

siendo  $H_0$  el Hamiltoniano no perturbado dado por

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_i \vec{p}_i^2 + \sum_i V_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} + I, \quad (4.1.4a)$$

y  $H'$  es la parte perturbativa dada por

$$H' = -\frac{e}{m} \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{A} + \frac{1}{2m} e^2 \|A\|^2 + \sum_i e\phi(\vec{r}_i, t). \quad (4.1.4b)$$

Barron y Gray [42], aprovechando la libertad de elección de norma, demostraron que el término perturbativo (4.1.4b) puede expresarse como un desarrollo multipolar de la forma

$$H' = e(\phi)_0 - \mu_\alpha (E_\alpha)_0 - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} (E_{\alpha\beta})_0 - m_\alpha (B_\alpha)_0 + \dots, \quad (4.1.5)$$

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 [35] definidos en el Apéndice B.2;  $E_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha E_\beta$  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

$$H|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle, \quad (4.1.6)$$

puede reescribirse para el Hamiltoniano perturbado 4.1.3

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H_0 \right) |\psi\rangle = H' |\psi\rangle, \quad (4.1.7)$$

---

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

donde  $|\psi\rangle$  son las eigenfunciones del sistema perturbado que en general son dependientes del tiempo y  $H'$  está dada por el desarrollo multipolar (4.1.5). 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 (4.1.7):

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |\psi_j(0)\rangle e^{-i\omega_j t}, \quad (4.1.8)$$

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 (4.1.7) empleando el desarrollo dado por la ecuación (4.1.8), de modo que puedan ser expresadas de la forma [29, 43]:

$$|\psi_n\rangle = \left\{ |\psi_n(0)\rangle + \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta^*)_0 + \tilde{e}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + \tilde{f}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t}, \quad (4.1.9)$$

con el coeficiente  $c_j$  de la ecuación (4.1.8) definido como:

$$c_j = \tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta^*)_0 + \dots \quad (4.1.10)$$

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 (4.1.7) implica encontrar los coeficientes  $\tilde{a}_{jn\beta}$ ,  $\tilde{b}_{jn\beta}$ ,  $\tilde{c}_{jn\beta}$ , etc., en (4.1.9). Para ello, es necesario tener presente que el campo eléctrico  $(\tilde{E}_\beta)_0$  oscila armónicamente con el tiempo, por lo que se puede escribir de la forma

$$(\tilde{E}_\beta)_0 = \tilde{E}_\beta^{(0)} e^{-i\omega t}, \quad (4.1.11a)$$

$$(\tilde{E}_\beta^*)_0 = \tilde{E}_\beta^{(0)} e^{i\omega t}, \quad (4.1.11b)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \hbar \left\{ \omega_n |\psi_n(0)\rangle + \omega_n \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right. \\ \left. - \omega \sum_{j \neq n} [-\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 - \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t}. \quad (4.1.12)$$

Ahora, sabiendo que  $H|\psi_n(0)\rangle = \hbar\omega_n|\psi_n(0)\rangle$  entonces el término  $H|\psi_n\rangle$  en (4.1.7) es:

$$H|\psi_n\rangle = \hbar \left\{ \omega_n |\psi_n(0)\rangle + \sum_{j \neq n} \omega_j [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t}. \quad (4.1.13)$$

La expresión del término perturbativo dada por el desarrollo (4.1.5), 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:

$$H'|\psi_n\rangle = e(\phi)_0 \left\{ |\psi_n(0)\rangle \right. \\ \left. + \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t} \\ - \mu_\alpha(E_\alpha)_0 \left\{ |\psi_n(0)\rangle \right. \\ \left. + \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t} \\ - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}(E_{\alpha\beta})_0 \left\{ |\psi_n(0)\rangle \right. \\ \left. + \sum_{j \neq n} [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \dots] |\psi_j(0)\rangle \right\} e^{-i\omega_n t} + \dots \quad (4.1.14)$$

Sin embargo, el desarrollo del potencial dado por la ecuación (4.1.5) está en términos de la parte real del campo eléctrico y magnético complejo; es decir,

$$(E_\alpha)_0 = \frac{1}{2}[(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0]; \quad (B_\alpha)_0 = \frac{1}{2}[(\tilde{B}_\beta)_0 + (\tilde{B}_\beta^*)_0]; \quad (4.1.15)$$

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 (4.1.14), considerando la ausencia de cargas

libres y despreciando las interacciones no lineales de los campos, se obtiene:

$$H'|\psi_n\rangle = -\frac{1}{2}\left\{\mu_\beta[(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] + m_\beta[(\tilde{B}_\beta)_0 + (\tilde{B}_\beta^*)_0] + \frac{1}{3}\Theta_{\alpha\beta}[(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] + \dots\right\}|\psi_n(0)\rangle e^{-i\omega_n t}. \quad (4.1.16)$$

Así entonces, empleando (4.1.12), (4.1.13) y (4.1.16) sustituímos en (4.1.7) y obtenemos

$$\begin{aligned} & -\hbar \sum_{j \neq n} [(\omega_{jn} - \omega)\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + (\omega_{jn} + \omega)\tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 \\ & + (\omega_{jn} - \omega)\tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \dots] |\psi_j\rangle(0) e^{-i\omega_n t} \\ & = -\frac{1}{2}\left\{\mu_\beta[(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] + m_\beta[(\tilde{B}_\beta)_0 + (\tilde{B}_\beta^*)_0] + \frac{1}{3}\Theta_{\beta\gamma}[(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + (\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0] + \dots\right\} |\psi_n(0)\rangle e^{-i\omega_n t}, \end{aligned} \quad (4.1.17)$$

donde  $\omega_{jn} = \omega_j - \omega_n$ . Para calcular los coeficientes  $\tilde{a}_{jn\beta}, \tilde{b}_{jn\beta}, \dots$  multiplicamos ambos lados de (4.1.17) 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  $|\psi_n(0)\rangle$ :

$$\begin{aligned} & -\hbar \sum_{j \neq n} [(\omega_{jn} - \omega)\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + (\omega_{jn} + \omega)\tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 \\ & + (\omega_{jn} - \omega)\tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + (\omega_{jn} + \omega)\tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 \\ & + (\omega_{jn} - \omega)\tilde{e}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + (\omega_{jn} + \omega)\tilde{f}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + \dots] \\ & = -\frac{1}{2}\left\{\langle\psi_j(0)|\mu_\beta|\psi_n(0)\rangle[(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] + \langle\psi_j(0)|m_\beta|\psi_n(0)\rangle[(\tilde{B}_\beta)_0 + (\tilde{B}_\beta^*)_0] + \frac{1}{3}\langle\psi_j(0)|\Theta_{\beta\gamma}|\psi_n(0)\rangle[(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + (\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0] + \dots\right\}. \end{aligned} \quad (4.1.18)$$

Igualando los términos izquierdo y derecho en (4.1.18) según la expresión del campo

electromagnético, los primeros seis coeficientes quedan dados de la siguiente manera:

$$\tilde{a}_{jn\beta} = \frac{\langle j|\mu_\beta|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn} - \omega)}; \quad (4.1.19a)$$

$$\tilde{b}_{jn\beta} = \frac{\langle j|\mu_\beta|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn} + \omega)}; \quad (4.1.19b)$$

$$\tilde{c}_{jn\beta} = \frac{\langle j|m_\beta|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn} - \omega)}; \quad (4.1.19c)$$

$$\tilde{d}_{jn\beta} = \frac{\langle j|m_\beta|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn} + \omega)}; \quad (4.1.19d)$$

$$\tilde{e}_{jn\beta\gamma} = \frac{\langle j|\Theta_{\beta\gamma}|n\rangle}{6\hbar(\omega_{jn} - \omega)}; \quad (4.1.19e)$$

$$\tilde{f}_{jn\beta\gamma} = \frac{\langle j|\Theta_{\beta\gamma}|n\rangle}{6\hbar(\omega_{jn} + \omega)}; \quad (4.1.19f)$$

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 (4.1.9) queda determinada.

## 4.2. Obtención de la expresión analítica de dichroísmo circular

Para alcanzar una expresión que describa el DC 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.

### 4.2.1. Tensores Moleculares.

Una vez que se ha logrado construir la función de onda (4.1.9) del Hamiltoniano perturbado (4.1.3), entonces podemos emplearla para calcular los valores esperados de diferentes operadores, por ejemplo, los términos del desarrollo multipolar dados por la ecuación (4.1.5). 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 (4.1.9). Revisemos explícitamente

el caso de  $\langle n' | \mu_\alpha | n' \rangle$ . El valor esperado del momento dipolar eléctrico  $\mu_\alpha$  está dado como:

$$\mu_\alpha = \langle n' | \mu_\alpha | n' \rangle = \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \sum_{i \neq j} \langle n | \mu_\alpha | j \rangle c_j + \sum_{i \neq j} c_j^* \langle j | \mu_\alpha | n \rangle, \quad (4.2.1)$$

donde  $c_j$  representa todos los coeficientes dados por (4.1.9),  $c_j^*$  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, (4.2.1) es

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = & \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \sum_{i \neq j} \left\{ \langle n | \mu_\alpha | j \rangle [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 \right. \\ & \left. + \tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta^*)_0 + \tilde{e}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + \tilde{f}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + \dots] \right\} \\ & + \sum_{i \neq j} \left\{ \langle j | \mu_\alpha | n \rangle [\tilde{a}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{b}_{jn\beta}(\tilde{E}_\beta^*)_0 + \tilde{c}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \tilde{d}_{jn\beta}(\tilde{B}_\beta^*)_0 \right. \\ & \left. + \tilde{e}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma})_0 + \tilde{f}_{jn\beta\gamma}(\tilde{E}_{\beta\gamma}^*)_0 + \dots] \right\}^*; \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

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

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = & \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \sum_{i \neq j} \left\{ \langle n | \mu_\alpha | j \rangle \tilde{a}_{jn\beta} [(E_\beta)_0 + i(E_\beta)_0] \right. \\ & \left. + \tilde{a}_{jn\beta}^* [(E_\beta)_0 - i(E_\beta)_0 \langle j | \mu_\alpha | n \rangle] + \langle n | \mu_\alpha | j \rangle \tilde{b}_{jn\beta} [(E_\beta)_0 - i(E_\beta)_0] \right. \\ & \left. + \tilde{b}_{jn\beta}^* [(E_\beta)_0 + i(E_\beta)_0 \langle j | \mu_\alpha | n \rangle] + \dots \right\}, \\ = & \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \sum_{i \neq j} \left\{ (E_\beta)_0 [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \tilde{a}_{jn\beta} + \tilde{a}_{jn\beta}^* \langle j | \mu_\alpha | n \rangle] \right. \\ & \left. + i(E_\beta)_0 [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \tilde{a}_{jn\beta} - \tilde{a}_{jn\beta}^* \langle j | \mu_\alpha | n \rangle] \right. \\ & \left. + (E_\beta)_0 [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \tilde{b}_{jn\beta} + \tilde{b}_{jn\beta}^* \langle j | \mu_\alpha | n \rangle] \right. \\ & \left. - i(E_\beta)_0 [\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \tilde{b}_{jn\beta} - \tilde{b}_{jn\beta}^* \langle j | \mu_\alpha | n \rangle] + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

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 (4.2.3) se reescribe como

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = \sum_{i \neq j} \left\{ 2(E_\beta)_0 \text{Re}[\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \tilde{a}_{jn\beta}] + 2i(E_\beta)_0 \text{Im}[\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \tilde{a}_{jn\beta}] \right. \\ \left. + 2(E_\beta)_0 \text{Re}[\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \tilde{b}_{jn\beta}] - 2i(E_\beta)_0 \text{Im}[\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \tilde{b}_{jn\beta}] + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

Usando explícitamente los coeficientes (4.1.19) en la expresión (4.2.4)

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = \sum_{i \neq j} \frac{\text{Re}[\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle]}{\hbar(\omega_{jn} - \omega)} (E_\beta)_0 + \sum_{i \neq j} \frac{\text{Im}[\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle]}{\hbar(\omega_{jn} - \omega)} i(E_\beta)_0 \\ + \sum_{i \neq j} \frac{\text{Re}[\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle]}{\hbar(\omega_{jn} + \omega)} (E_\beta)_0 - \sum_{i \neq j} \frac{\text{Im}[\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle]}{\hbar(\omega_{jn} + \omega)} i(E_\beta)_0 + \dots, \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

que se simplifica a

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = \sum_{i \neq j} \frac{2\omega_{jn} \text{Re}[\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle]}{\hbar(\omega_{jn}^2 - \omega^2)} (E_\beta)_0 - \\ \sum_{i \neq j} \frac{2\text{Im}[\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle]}{\hbar(\omega_{jn}^2 - \omega^2)} \frac{1}{\omega} (\dot{E}_\beta)_0 + \dots, \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

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 (4.1.19c)-(4.1.19f).

Siguiendo un desarrollo similar al emplear los demás coeficientes, el valor esperado para el momento dipolar eléctrico  $\mu_\alpha$  está dado por la expresión [29]:

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = \alpha_{\alpha\beta}(E_\beta)_0 + \frac{1}{\omega} \alpha'_{\alpha\beta}(\dot{E}_\beta)_0 + \frac{1}{3} A_{\alpha,\beta\gamma}(E_{\beta\gamma})_0 + \frac{1}{3\omega} A'_{\alpha,\beta\gamma}(\dot{E}_{\beta\gamma})_0 \\ + G_{\alpha\beta}(B_\beta)_0 + \frac{1}{\omega} G'_{\alpha\beta}(\dot{B}_\beta)_0 + \dots, \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

siendo

$$\alpha_{\alpha\beta} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle) = \alpha_{\beta\alpha} \quad (4.2.8a)$$

$$\alpha'_{\alpha\beta} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle) = -\alpha'_{\beta\alpha} \quad (4.2.8b)$$

$$A_{\alpha,\beta\gamma} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \Theta_{\beta\gamma} | n \rangle) = A_{\alpha,\gamma\beta} \quad (4.2.8c)$$

$$A'_{\alpha,\beta\gamma} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \Theta_{\beta\gamma} | n \rangle) = A'_{\alpha,\gamma\beta} \quad (4.2.8d)$$

$$G_{\alpha\beta} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) \quad (4.2.8e)$$

$$G'_{\alpha\beta} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) \quad (4.2.8f)$$

Los tensores anteriores (4.2.8) 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 DC y para sistemas isotrópicos sólo el primero contribuye al DC como se mostrará en la sección 4.2.3, mientras que para sistemas orientados ambos tensores son importantes.

¿Cuál es la razón por la cual los tensores  $G'_{\alpha\beta}$  y  $A_{\alpha,\beta\gamma}$  son los responsables de la actividad óptica y en particular del DC? La demostración no es sencilla ya que requiere de extensos fundamentos en Teoría de Grupos. Baste decir que los tensores  $G'_{\alpha\beta}$  y  $A_{\alpha,\beta\gamma}$ , generados de un desarrollo multipolar, son capaces de describir radiación circularmente polarizada[44]. Además, los grupos puntuales moleculares capaces de soportar las componentes apropiadas de estos tensores son aquellos que describen a los sistemas quirales. Una extensa explicación puede ser encontrada a lo largo del texto de Barron [29].

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

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta} - iG'_{\alpha\beta} \quad (4.2.9)$$

entonces con las definiciones (4.2.8e) y (4.2.8f)

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{1}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \left\{ \omega_{jn} \text{Re}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle] + i\omega \text{Im}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle] \right\}. \quad (4.2.10)$$

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

$$\text{Re}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle] = \frac{1}{2} \left\{ [\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle] + [\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle]^* \right\}, \quad (4.2.11a)$$

$$\text{Im}[\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle] = \frac{1}{2} \left\{ [\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle] - [\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle]^* \right\}, \quad (4.2.11b)$$

que conduce a

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{\alpha\beta} &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{1}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \left\{ \omega_{jn} [(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle) + (\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle)^*] \right. \\ &\quad \left. + \omega [(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle) - (\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle)^*] \right\}, \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{1}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \left\{ (\omega_{jn} + \omega)(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle) \right. \\ &\quad \left. + (\omega_{jn} - \omega)(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle)^* \right\}; \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle)}{\omega_{jn} - \omega} + \frac{(\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle)^*}{\omega_{jn} + \omega} \right\}. \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

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

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega} + \frac{\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{\omega_{jn} + \omega} \right\}. \quad (4.2.13)$$

De manera similar, se define el tensor

$$\tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma} = A_{\alpha,\beta\gamma} - iA'_{\alpha,\beta\gamma}, \quad (4.2.14)$$

aunque su desarrollo explícito se omite pues como se demostrará en la sección 4.2.3, su contribución al DC en sistemas isotrópicos es nula.

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

En la expresión (4.2.8f), 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 [45]. Bajo ésta consideración, no sería posible calcular ninguno de los tensores (4.2.8) 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

$$\psi_j = \psi_j^{(0)} e^{-i\omega_j t}, \quad (4.2.15)$$

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

$$\psi_j = \psi_j^{(0)} e^{-i(\omega_j - \frac{1}{2}i\gamma)t}. \quad (4.2.16)$$

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:

$$\tilde{W}_j = W_j - i\hbar\Gamma, \quad (4.2.17)$$

o de manera equivalente

$$\tilde{\omega}_j = \omega_j - i\gamma, \quad (4.2.18)$$

lo cual sustituye en nuestro formalismo la consideración de niveles discretos de energía. Obviamente ésta 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 (4.2.8), en particular para (4.2.8f) en su forma (4.2.12), 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 (4.2.12) se transforma del siguiente modo [46]:

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega - i\gamma} + \frac{\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{\omega_{jn} + \omega + i\gamma} \right\}. \quad (4.2.19)$$

Debemos expresar a (4.2.19) mediante una parte real y una parte imaginaria, por lo que procederemos por el método tradicional de multiplicar y dividir por el complejo conjugado,

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{\omega_{jn} - \omega - i\gamma} \frac{\omega_{jn} - \omega + i\gamma}{\omega_{jn} - \omega + i\gamma} + \frac{\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{\omega_{jn} + \omega + i\gamma} \frac{\omega_{jn} + \omega - i\gamma}{\omega_{jn} + \omega - i\gamma} \right\}, \quad (4.2.20)$$

que conduce fácilmente a

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ i\gamma \left[ \frac{\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{(\omega_{jn} - \omega)^2 + \gamma^2} - \frac{\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{(\omega_{jn} + \omega)^2 + \gamma^2} \right] + \left[ \frac{(\omega_{jn} - \omega)\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{(\omega_{jn} - \omega)^2 + \gamma^2} + \frac{(\omega_{jn} + \omega)\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{(\omega_{jn} + \omega)^2 + \gamma^2} \right] \right\}, \quad (4.2.21)$$

que puede reescribirse como

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = G'_{\alpha\beta} + iG''_{\alpha\beta} \quad (4.2.22)$$

donde

$$G'_{\alpha\beta} = \frac{i}{\hbar} \sum_{j \neq n} \left\{ \gamma \left[ \frac{\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{(\omega_{jn} - \omega)^2 + \gamma^2} - \frac{\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{(\omega_{jn} + \omega)^2 + \gamma^2} \right] \right\}, \quad (4.2.23a)$$

$$G''_{\alpha\beta} = \frac{1}{i\hbar} \left[ \frac{(\omega_{jn} - \omega)\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\beta|n\rangle}{(\omega_{jn} - \omega)^2 + \gamma^2} + \frac{(\omega_{jn} + \omega)\langle n|m_\beta|j\rangle\langle j|\mu_\alpha|n\rangle}{(\omega_{jn} + \omega)^2 + \gamma^2} \right]. \quad (4.2.23b)$$

### 4.2.3. Simplificación del Tensor $G'_{\alpha\beta}$ y $A_{\alpha,\beta\gamma}$ en sistemas isotrópicos

Es conveniente agrupar los tensores  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$  y  $\tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma}$  relacionados con la actividad óptica en un tensor de tercer orden definido como [29, 47]:

$$\tilde{\zeta}_{\alpha\beta\gamma} = \zeta_{\alpha\beta\gamma} - i\zeta'_{\alpha\beta\gamma}, \quad (4.2.24)$$

donde

$$\zeta_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{c} \left[ \frac{1}{3} \omega (A'_{\alpha,\beta\gamma} + A'_{\beta,\alpha\gamma}) + \epsilon_{\delta\gamma\alpha} G_{\beta\delta} + \epsilon_{\delta\gamma\beta} G_{\alpha\delta} \right], \quad (4.2.25a)$$

$$\zeta'_{\alpha\beta\gamma} = -\frac{1}{c} \left[ \frac{1}{3} \omega (A_{\alpha,\beta\gamma} - A_{\beta,\alpha\gamma}) + \epsilon_{\delta\gamma\alpha} G'_{\beta\delta} - \epsilon_{\delta\gamma\beta} G'_{\alpha\delta} \right]. \quad (4.2.25b)$$

Un problema encontrado frecuentemente en la teoría de la dispersión de la luz de sistemas moleculares isotrópicos tales como fluidos, es la evaluación de promedios isotrópicos de las componentes tensoriales. Este problema se reduce a la evaluación de productos de cosenos directores entre los ejes de un marco coordenado fijo al sistema molecular y otro marco coordenado fijo al laboratorio, promediados sobre todas las orientaciones relativas posibles entre los dos marcos de referencia. Por ello, una expresión de un observable se escribe primero en términos de las componentes de los tensores moleculares especificados en el marco coordenado del laboratorio, para posteriormente transformar estas componentes a un marco coordenado fijo a la molécula para finalmente rotarlo libremente promediando dichas componentes en todas las orientaciones posibles. En general, la ley de transformación de un tensor de un marco coordenado no primado a otro primado está dada como:

$$P_{\lambda'\mu'\nu'\dots} = l_{\lambda'\alpha} l_{\mu'\beta} l_{\nu'\gamma} \dots P_{\alpha\beta\gamma\dots}, \quad (4.2.26)$$

que al promediar en todas las orientaciones posibles

$$\langle P_{\lambda'\mu'\nu'\dots} \rangle = \langle l_{\lambda'\alpha} l_{\mu'\beta} l_{\nu'\gamma} \dots \rangle P_{\alpha\beta\gamma\dots}, \quad (4.2.27)$$

el problema se reduce a evaluar el término  $\langle l_{\lambda'\alpha} l_{\mu'\beta} l_{\nu'\gamma} \dots \rangle$ . Es conveniente reemplazar la notación de modo que  $i_\alpha = l_{x\alpha}$ ,  $j_\alpha = l_{y\alpha}$ ,  $k_\alpha = l_{z\alpha}$  denoten los cosenos directores entre el espacio fijo  $x$ ,  $y$  y  $z$  y un eje  $\alpha$  fijo en la molécula. Si denotamos por  $\theta$  al ángulo entre un eje del marco de laboratorio y un eje del marco fijo a la molécula, e identificamos  $\theta$  con el ángulo polar en coordenadas esféricas, entonces el promedio isotrópico de productos del mismo coseno director toma la forma

$$\langle \cos^n \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^n \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta}, \quad (4.2.28)$$

donde  $\phi$  es el ángulo azimutal en coordenadas esféricas y  $\sin \theta d\theta$  es el elemento de volumen igualmente en coordenadas esféricas. Al realizar la integración, el promedio anterior tiene

por solución:

$$\langle \cos^n \theta \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2k+1}, & \text{para } n = 2k; \\ 0 & \text{para } n = 2k + 1; \text{ con } k = 0, 1, 3, \dots \end{cases} \quad (4.2.29)$$

Consideremos primero el promedio isotrópico de un coseno director individual, digamos  $i_X$ . Tomando a  $\theta$  como el ángulo entre el eje  $x$  y el eje  $X$ , considerando al primero fijo al laboratorio y el segundo a la molécula, tenemos

$$\langle i_X \rangle = \langle \cos \theta \rangle = 0,$$

debido a que, como lo marca (4.2.29), el promedio de  $\cos \theta$  sobre una esfera es cero. El mismo resultado se obtiene para cualquier coseno director individual, por lo que podemos escribir

$$\langle i_\alpha \rangle = \langle j_\alpha \rangle = \langle k_\alpha \rangle = 0. \quad (4.2.30)$$

Consideremos ahora el promedio isotrópico de un producto de dos cosenos directores. Si los dos son el mismo, digamos  $i_X$ , tendremos entonces de (4.2.29)

$$\langle i_X^2 \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}.$$

El mismo resultado se obtiene para cualquier par de cosenos directores idénticos, por lo que podemos escribir

$$\langle i_X^2 \rangle + \langle i_Y^2 \rangle + \langle i_Z^2 \rangle = 1.$$

El promedio isotrópico de cualquier par de cosenos directores diferentes es cero, por lo que podemos escribir

$$\langle i_X j_X \rangle + \langle i_Y j_Y \rangle + \langle i_Z j_Z \rangle = 0,$$

y debido a que los tres promedios deben ser iguales entre sí, deben ser cero individualmente. Este análisis puede ser resumido completamente en términos del *tensor invariante de segundo orden*  $\delta_{\alpha\beta}$ :

$$\langle i_\alpha i_\beta \rangle = \langle j_\alpha j_\beta \rangle = \langle k_\alpha k_\beta \rangle = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}, \quad (4.2.31)$$

con cualquier otro tipo de promedio igual a cero.

Consideremos ahora el promedio isotrópico de un producto de 3 cosenos directores. Este

caso puede ser deducido considerando expresiones tales como  $(\vec{i} \times \vec{j}) \cdot \vec{k} = 1$ . Escribiendo explícitamente ésta expresión en términos de las componentes en el sistema coordenado  $X, Y, Z$ , tenemos

$$(i_Y j_Z - i_Z j_Y)k_X + (i_Z j_X - i_X j_Z)k_Y + (i_X j_Y - i_Y j_X)k_Z = 1.$$

Promediando ambos lados y reconociendo que los promedios de los tres términos son iguales, conduce a

$$\begin{aligned} \langle i_Y j_Z k_X \rangle &= -\langle i_Z j_Y k_X \rangle = \langle i_Z j_X k_Y \rangle = -\langle i_X j_Z k_Y \rangle \\ &= \langle i_X j_Y k_Z \rangle = -\langle i_Y j_X k_Z \rangle = \frac{1}{6}. \end{aligned}$$

Cualquier otra forma de un producto de 3 cosenos directores es cero, ya que serían de la forma  $(\vec{i} \times \vec{j}) \cdot \vec{j} = 0$ ; por lo tanto, se puede resumir que para el caso del producto de 3 cosenos directores, el promedio puede ser escrito en términos del *tensor invariante de tercer orden*  $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ :

$$\langle i_\alpha j_\beta k_\gamma \rangle = \frac{1}{6} \epsilon_{\alpha\beta\gamma}. \quad (4.2.32)$$

Entonces, con los promedios de tensores de segundo (4.2.31) y tercer orden (4.2.32) podemos analizar el tensor de tercer orden  $\zeta'_{\alpha\beta\gamma}$  dado por (4.2.25b), causante del DC. La componente requerida para la propagación de la luz a lo largo de  $z$  es

$$\zeta'_{xyz} = -\frac{1}{c} \left[ \frac{1}{3} \omega (A_{x,yz} - A_{y,xz}) + G'_{xx} + G'_{yy} \right]. \quad (4.2.33)$$

Dado que en muestras isotrópicas debe tomarse el promedio en todas las orientaciones moleculares, entonces empleando (4.2.31) y (4.2.32):

$$\langle \zeta'_{xyz} \rangle = -\frac{1}{c} \left[ \frac{1}{3} \omega A_{\alpha,\beta\gamma} \langle i_\alpha j_\beta k_\gamma - j_\alpha i_\beta k_\gamma \rangle + G'_{\alpha\beta} \langle i_\alpha i_\beta + j_\alpha j_\beta \rangle \right];$$

que empleando la propiedad de simetría del tensor  $A_{\alpha,\beta\gamma}$  (4.2.8c) se transforma en

$$\begin{aligned} \langle \zeta'_{xyz} \rangle &= -\frac{1}{c} \left[ \frac{1}{3} \omega A_{\alpha,\beta\gamma} \langle i_\alpha k_\beta j_\gamma - j_\alpha k_\beta i_\gamma \rangle + G'_{\alpha\beta} \langle i_\alpha i_\beta + j_\alpha j_\beta \rangle \right]; \\ &= -\frac{2}{3c} \text{Tr}\{G'_{\alpha\beta}\}, \end{aligned} \quad (4.2.34)$$

donde  $\text{Tr}\{G'_{\alpha\beta}\}$  representa la traza del tensor  $G'_{\alpha\beta}$  dada como  $\text{Tr}\{G'_{\alpha\beta}\} = G'_{xx} + G'_{yy} + G'_{zz}$ . De este modo, sólo las interacciones dipolo eléctrico - dipolo magnético contribuyen al DC (al igual que a la rotación óptica natural) para muestras isotrópicas, mientras que las con-

tribuciones dipolo - cuadrupolo eléctrico se anulan en el promedio.

Es importante mencionar que los tensores  $\tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma}$  y  $G'_{\alpha\beta}$  no son independientes del origen del marco coordenado [29]. Es decir, no son invariantes bajo una traslación del origen  $\vec{O}$  a  $\vec{O} + \vec{a}$ . Sin embargo, bajo la combinación dada por las componentes en (4.2.33),  $\zeta'_{xyz}$  sí es independiente de la elección del origen, como se requiere que sean los términos que contribuyan a valores observables, tales como el DC o la rotación óptica.

#### 4.2.4. Elipticidad y el tensor $G'_{\alpha\beta}$ .

Hasta ahora hemos resuelto la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (4.1.7) en términos de un desarrollo multipolar y analizado la existencia de ciertos tensores moleculares que están directamente vinculados con los medios que exhiben actividad óptica. Lo que resta es relacionar cuantitativamente, para el caso de sistemas isotrópicos, el tensor  $G'_{\alpha\alpha}$  con la elipticidad, que como se discutió en la sección 3.2 es el parámetro a través del cual se describe la diferencia de absorción entre polarizaciones circulares izquierda y derecha. Es lo que realizaremos en la presente sección.

Consideremos que la luz dispersada por un medio, se genera por la inducción de momentos multipolares eléctrico y magnéticos oscilantes en el tiempo. La expresión (B.2.10) representa el campo eléctrico generado por estos momentos multipolares a distancias muy lejanas respecto a la fuente. Reescribamos esta expresión, tal que

$$\begin{aligned} \tilde{E}_\alpha^d = \frac{\omega^2 \mu \mu_0}{4\pi R} e^{i\omega(R/c-t)} & \left( \tilde{\mu}_\beta - \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta^d \tilde{m}_\gamma \right. \\ & \left. - \frac{i\omega}{3c} \left( n_\beta^d \tilde{\Theta}_{\alpha\beta}^- n_\alpha^d n_\beta^d n_\gamma^d \tilde{\Theta}_{\beta\gamma} \right) + \dots \right), \end{aligned} \quad (4.2.35)$$

donde el superíndice  $d$  denota la dirección de la onda detectada. Debido a que ahora se considera que la onda electromagnética viaja en el espacio libre entre las moléculas,  $\mu$  y  $\epsilon$  son tomados de valor 1 por lo que ahora  $\vec{n}^d$  es un vector de dirección de propagación unitario. Observemos también que estamos considerando que el campo eléctrico dispersado es de forma general compleja, por lo que el desarrollo de los multipolos oscilantes también estarán expresados en su forma compleja. De tal modo que en lugar de hacer referencia a las expresiones del dipolo y cuadrupolo eléctrico y dipolo magnético dadas por (4.2.7) debemos expresarlas en su forma compleja:

$$\tilde{\mu}_\alpha = \left( \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} + \frac{i\omega}{3c} n_\gamma^i \tilde{A}_{\alpha,\gamma\beta} + \frac{1}{c} \epsilon_{\gamma\delta\beta} n_\delta^i \tilde{G}_{\alpha\beta} + \dots \right) \tilde{E}_\beta^{(0)}, \quad (4.2.36)$$

donde el superíndice  $i$  se refiere a la onda incidente. Omitimos las expresiones complejas para  $\tilde{\Theta}_{\alpha\beta}^{(0)}$  y  $\tilde{m}_{\alpha}^{(0)}$  debido a que no se involucran explícitamente en nuestros desarrollos posteriores. Por lo tanto, la expresión del campo eléctrico dispersado (4.2.35) puede reescribirse como

$$\tilde{E}_{\alpha}^d = \frac{\omega^2 \mu_0}{4\pi R} e^{i\omega(R/c-t)} \tilde{a}_{\alpha\beta} \tilde{E}_{\beta}^{(0)}, \quad (4.2.37)$$

donde

$$\tilde{a}_{\alpha\beta} = \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} + \frac{i\omega}{3c} n_{\gamma}^i \tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma} + \frac{1}{c} \epsilon_{\gamma\delta\beta} n_{\delta}^i \tilde{G}_{\alpha\beta} + \dots, \quad (4.2.38)$$

es denominado el *tensor de dispersión* [29] para una dirección incidente y dispersada dadas por los vectores unitarios  $\vec{n}^i$  y  $\vec{n}^d$ . Si consideramos un haz de luz con un azimutal y elipticidad arbitrarios (Sección B.1) incidiendo en una lámina infinitesimal de un medio molecular diluido, podemos obtener expresiones en términos de los tensores de propiedades moleculares (4.2.8) dados por los cambios infinitesimales en el azimutal, elipticidad, grado de polarización e intensidad del haz de luz saliente. Al integrar estos cambios infinitesimales sobre una trayectoria óptica finita se obtienen ecuaciones que describen los fenómenos bien conocidos tales como *rotación óptica natural y magnética* y los efectos *Kerr* y *Cotton-Moutton*, al igual que DC.

Consideremos un haz de luz monocromático propagándose a lo largo del eje  $z$  e incidiendo sobre un lámina infinitamente delgada en el plano  $xy$  en un medio molecular diluido. El espesor infinitesimal de la lámina es relativo respecto a la longitud de onda del haz incidente. Si sólo una pequeña fracción de la luz incidente es dispersada, la perturbación en un punto A a gran distancia ( $R_0$ ) de la lámina en la dirección de incidencia estaría dada como la suma de la onda incidente original y una pequeña contribución debida precisamente a la dispersión generada por la lámina. De la expresión (4.2.37), entonces el campo eléctrico dispersado en el punto A debido a un elemento de volumen  $dxdydz$  situado en  $(x, y, 0)$  sobre la lámina es

$$\tilde{E}_{\alpha}^A = \frac{N\omega^2 \mu_0 dxdydz}{4\pi R} e^{i\omega(R/c-t)} \tilde{a}_{\alpha\beta} \tilde{E}_{\beta}^{(0)}, \quad (4.2.39)$$

donde  $N$  es la densidad molecular en el elemento de volumen<sup>2</sup>. Sólo las moléculas dentro de la base de un cono estrecho con vértice en el punto A contribuirán efectivamente a la dispersión, debido a que las ondas dispersadas por moléculas fuera de esta región tienden a interferir destructivamente en A. Esto significa que podemos calcular el campo eléctrico

---

<sup>2</sup>Es decir, el número de moléculas o elementos dispersivos contenidos en el volumen  $dxdydz$ . Sus unidades en el SI son  $m^{-3}$ .

dispersado en A simplemente integrando sobre la superficie de la lámina debido a que solo aquellas moléculas cercanas al eje del cono contribuirán de manera coherente a la dispersión. De este modo, el vector en la dirección de la onda detectada puede escribirse como

$$\vec{n}^d = (\vec{n}^d \cdot \hat{i})\hat{i} + (\vec{n}^d \cdot \hat{j})\hat{j} + (\vec{n}^d \cdot \hat{k})\hat{k} = -\frac{x}{R}\hat{i} - \frac{y}{R}\hat{j} + \frac{R_0}{R}\hat{k}; \quad (4.2.40)$$

que se aproxima para  $R_0 \gg x$  y/o  $R_0 \gg y$  por

$$\vec{n}^d \approx -\frac{x}{R_0}\hat{i} - \frac{y}{R_0}\hat{j} + \hat{k}. \quad (4.2.41)$$

Por simplicidad sólo consideraremos explícitamente las contribuciones a  $\vec{n}^d$  dependientes del tercer término  $\vec{k}$  en (4.2.41). Si expresamos  $R$  como un desarrollo binomial de la forma

$$R = [R_0^2 + (x^2 + y^2)]^{1/2} = R_0 \left(1 + \frac{x^2 + y^2}{R_0^2}\right) \approx R_0 + \frac{x^2 + y^2}{2R_0}, \quad (4.2.42)$$

entonces, la integral requerida en (4.2.39) es

$$\frac{1}{R_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{i\omega(x^2+y^2)/2R_0c} = \frac{i2\pi c}{\omega}. \quad (4.2.43)$$

De esta manera, la onda total en el punto A es la suma de la onda primaria con la dispersada de la lámina:

$$\tilde{E}_\alpha^A = (\delta_{\alpha\beta} + iM\tilde{a}_{\alpha\beta}^A)\tilde{E}_\beta^{(0)} e^{i\omega(R_0/c-t)}, \quad (4.2.44)$$

donde

$$M = \frac{1}{2}N\omega\mu_0cdz, \quad (4.2.45)$$

siendo  $\tilde{a}_{\alpha\beta}^A$  definido por (4.2.38) con  $\vec{n}^d = \vec{n}^i$ . Debido a que la onda incidente y transmitida son transversales, los subíndices  $\alpha$  y  $\beta$  en (4.2.44) sólo pueden ser  $x$  o  $y$ .

Los parámetros de Stokes (ver Apéndice B.1) de la onda transmitida pueden ser encontrados en términos de las componentes del tensor de dispersión y los parámetros de Stokes de la onda incidente, sustituyendo la ecuación (4.2.44) en las expresiones (B.1.1). Debido a que suceden pequeñas dispersiones,  $M\tilde{a} \ll 1$  y podemos despreciar los términos  $M\tilde{a}^2$ . Así,

para los parámetros  $S_0$  y  $S_3$  se obtiene:

$$\begin{aligned}
S_0^A &= \tilde{E}_x^A \tilde{E}_x^{A*} + \tilde{E}_y^A \tilde{E}_y^{A*} \\
&= [(\delta_{x\beta} + iM\tilde{a}_{x\beta}^A)(\delta_{x\gamma} - iM\tilde{a}_{x\gamma}^A) \\
&\quad + (\delta_{y\beta} + iM\tilde{a}_{y\beta}^A)(\delta_{y\gamma} - iM\tilde{a}_{y\gamma}^A)] \tilde{E}_\beta \tilde{E}_\gamma^* \\
&\approx \tilde{E}_x \tilde{E}_x^* + \tilde{E}_y \tilde{E}_y^* \\
&\quad - 2M\text{Im}(\tilde{a}_{xx}^A \tilde{E}_x \tilde{E}_x^* + \tilde{a}_{yy}^A \tilde{E}_y \tilde{E}_y^* + \tilde{a}_{xy}^A \tilde{E}_y \tilde{E}_x^* + \tilde{a}_{yx}^A \tilde{E}_x \tilde{E}_y^*) \\
&\approx S_0 - M\text{Im}[(\tilde{a}_{xx}^A + \tilde{a}_{yy}^A)S_0 + (\tilde{a}_{xx}^A - \tilde{a}_{yy}^A)S_1 \\
&\quad - (\tilde{a}_{xy}^A + \tilde{a}_{yx}^A)S_2 - i(\tilde{a}_{xy}^A - \tilde{a}_{yx}^A)S_3]. \tag{4.2.46a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_3^A &= -i(\tilde{E}_x^A \tilde{E}_y^{A*} - \tilde{E}_y^A \tilde{E}_x^{A*}) \\
&\approx S_3 + M\text{Re}[(\tilde{a}_{xy}^A - \tilde{a}_{yx}^A)S_0 - (\tilde{a}_{xy}^A + \tilde{a}_{yx}^A)S_1 \\
&\quad - (\tilde{a}_{xx}^A - \tilde{a}_{yy}^A)S_2 + i(\tilde{a}_{xx}^A + \tilde{a}_{yy}^A)S_3]. \tag{4.2.46b}
\end{aligned}$$

De este modo podemos obtener la elipticidad de la onda transmitida sustituyendo las expresiones (4.2.46) en la ecuación (B.1.4c). El respectivo cambio es infinitesimal por lo que podemos escribir  $\eta^f - \eta = d\eta$ . Después de un extenso desarrollo algebraico, el cambio  $d\eta$  como función del azimutal y la elipticidad de la onda incidente se expresan como [29]:

$$\begin{aligned}
d\eta \approx \frac{1}{2}M \left\{ -\text{Re}(\tilde{a}_{xx}^A - \tilde{a}_{yy}^A) \sin 2\theta - \text{Re}(\tilde{a}_{xy}^A + \tilde{a}_{yx}^A) \cos 2\theta \right. \\
\left. + [\text{Im}(\tilde{a}_{xx}^A - \tilde{a}_{yy}^A) \cos 2\theta - \text{Im}(\tilde{a}_{xy}^A + \tilde{a}_{yx}^A) \sin 2\theta] \sin 2\eta \right\}. \tag{4.2.47}
\end{aligned}$$

Por otro lado, podemos aprovechar la definición del tensor de actividad óptica (4.2.24) para reescribir (4.2.38) de modo que:

$$\tilde{a}_{\alpha\beta}^A = \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} + \tilde{\zeta}_{\alpha\beta\gamma} n_\gamma, \tag{4.2.48}$$

donde  $\vec{n}$  es el vector unitario en la dirección de propagación del haz incidente. Los términos  $\text{Re} \tilde{a}_{\alpha\beta}^A$  y  $\text{Im} \tilde{a}_{\alpha\beta}^A$  en la ecuación (4.2.47) pueden obtenerse al separar cada uno de los respectivos tensores en una parte de absorción ( $g$ ) y una parte que refracta ( $f$ ), de modo tal que se obtiene [29]:

$$\text{Re} \tilde{a}_{\alpha\beta}^A = \alpha_{\alpha\beta}(f) + \zeta_{\alpha\beta\gamma}(f)n_\gamma + \alpha'_{\alpha\beta}(g) + \zeta'_{\alpha\beta\gamma}(g)n_\gamma, \tag{4.2.49a}$$

$$\text{Im} \tilde{a}_{\alpha\beta}^A = -\alpha'_{\alpha\beta}(f) - \zeta'_{\alpha\beta\gamma}(f)n_\gamma + \alpha_{\alpha\beta}(g) + \zeta_{\alpha\beta\gamma}(g)n_\gamma. \tag{4.2.49b}$$

Sustituyendo (4.2.45) en la expresión (4.2.47) y omitiendo el extenso desarrollo algebraico se obtienen la tasa de cambio de la elipticidad dada como:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dz} \approx & \frac{1}{4}N\omega\mu_0c\{ -(\alpha_{xx}(f) - \alpha_{yy}(f) + \zeta_{xxz}(f) - \zeta_{yyz}(f)) \sin 2\theta \\ & - 2(\alpha_{xy}(f) + \zeta_{xyz}(f)) \cos 2\theta + 2(\alpha'_{xy}(g) + \zeta'_{xyz}(g)) \cos 2\eta \\ & + [(\alpha_{xx}(g) - \alpha_{yy}(g) + \zeta_{xxz}(g) - \zeta_{yyz}(g)) \cos 2\theta \\ & - 2(\alpha_{xy}(g) + \zeta_{xyz}(g)) \sin 2\theta] \sin 2\eta \}. \end{aligned} \quad (4.2.50)$$

Para el cálculo del DC debemos retener solamente las componentes de absorción ( $g$ ) de los términos  $G'_{\alpha\beta}$  y  $A_{\alpha,\beta\gamma}$  implícitos en la expresión (4.2.24); por ello,  $\zeta_{\alpha\beta\gamma}$  es nulo al igual que las componentes de dispersión ( $f$ ). Por lo tanto, para sistemas quirales, (4.2.50) se reduce a:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dz} \approx & \frac{1}{4}N\omega\mu_0c\zeta'_{xyz}(g)2 \cos 2\eta, \\ \approx & \frac{1}{2}N\omega\mu_0c\zeta'_{xyz}(g) \cos 2\eta. \end{aligned} \quad (4.2.51)$$

Finalmente, el cambio en la elipticidad macroscópica se obtiene al efectuar la integral

$$\int_{\eta_0}^{\eta_l} \frac{1}{\cos 2\eta} d\eta = \frac{1}{2}N\omega\mu_0c\zeta'_{xyz}(g) \int_0^l dz,$$

donde  $\eta_0$  y  $\eta_l$  son las elipticidades iniciales y finales, por lo que al efectuar la integración considerando que la luz inicialmente es linealmente polarizada, esto es  $\eta_0 = 0$ , se obtiene

$$\eta = \arctan(\tanh \frac{1}{2}N\omega\mu_0cl\zeta'_{xyz}(g)), \quad (4.2.52)$$

que para elipticidades pequeñas se reduce a

$$\eta = \frac{1}{2}N\omega\mu_0cl\zeta'_{xyz}(g). \quad (4.2.53)$$

Por último, necesitamos promediar sobre todas las posibles orientaciones moleculares, por lo que empleando la simplificación (4.2.34) se concluye que la elipticidad que describe el DC de un sistema quiral está dado por

$$\eta = -\frac{1}{3}\omega\mu_0lN\text{Tr}\{G'_{\alpha\beta}\}, \quad (4.2.54)$$

con  $\eta$  expresada en *radianes*,  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío,  $l$  es la longitud (*metros*) de

la trayectoria atravesada por el haz luminoso,  $N$  es la densidad molecular expresada en  $m^{-3}$  y  $G'_{\alpha\beta}$  está dado por la expresión (4.2.23a) y tiene por unidades  $C^2m^3/(Js)$ .

### 4.3. Cálculo numérico de la elipticidad dentro del código siesta

El tensor  $G'_{\alpha\beta}$  causante de la elipticidad, depende de las transiciones electrónicas de la forma  $\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\alpha|n\rangle$  dada por la ecuación (4.2.23a). Veamos cómo reescribir el término de Rosenfeld para conseguir la mejor manera de realizar los cálculos computacionales al desarrollar la expresión (4.2.54) dentro del código SIESTA. Es importante señalar que al considerar la traza del tensor  $G'_{\alpha\beta}$ , sólo nos interesan los términos con igual índice, esto es de la forma  $G'_{\alpha\alpha}$ , debido a que:

$$\text{Tr}\{G'_{\alpha\beta}\} = \sum_{\alpha} G'_{\alpha\alpha} = G'_{xx} + G'_{yy} + G'_{zz},$$

por lo que las componentes rectangulares del dipolo eléctrico y del magnético en la ecuación (4.2.23a) coincidirán, siendo  $\mu_\alpha$  y  $m_\alpha$ .

El dipolo eléctrico  $\mu_\alpha$  y el dipolo magnético  $m_\alpha$  se definen como:

$$\mu_\alpha = \sum_i e_i r_{i\alpha}, \quad (4.3.1a)$$

$$m_\alpha = \sum_i \frac{e_i}{2m_i} (\vec{r} \times \vec{p})_\alpha = \sum_i \frac{e_i}{2m_i} (r_{i\beta} p_{i\gamma} - r_{i\gamma} p_{i\beta}), \quad (4.3.1b)$$

donde  $r$  y  $p$  son el operador de posición y momento respectivamente del sistema cuántico, y el subíndice  $i$  denota la suma sobre todos los electrones del sistema. Sin embargo, dado que el código SIESTA trabaja dentro de la aproximación de LCAO<sup>3</sup> [48],  $i$  denota la suma sobre todos los orbitales moleculares obtenidos del análisis electrónico del sistema, que está implícita al considerar todas las transiciones moleculares. Reescribamos el factor correspondiente al dipolo magnético dado por la ecuación (4.3.1b), obviando la sumatoria de los orbitales  $i$ . Al evaluar la definición (4.3.1b) entre los estados electrónicos vacíos y ocupados denotados

---

<sup>3</sup>LCAO, de sus siglas en inglés, *Linear Combination of Atomic Orbitals*, Combinación Lineal de Orbitales Atómicos.

como  $|j\rangle$  y  $|n\rangle$  respectivamente se obtiene:

$$\begin{aligned}\langle j|m_\alpha|n\rangle &= \frac{e}{2m}\langle j|(r_\beta p_\gamma - r_\gamma p_\beta)|n\rangle \\ &= \frac{e}{2m}\langle j|r_\beta p_\gamma|n\rangle - \langle j|r_\gamma p_\beta|n\rangle \\ &= \frac{e}{2m}\sum_u \{\langle j|r_\beta|u\rangle\langle u|p_\gamma|n\rangle - \langle j|r_\gamma|u\rangle\langle u|p_\beta|n\rangle\},\end{aligned}\quad (4.3.2)$$

donde en el último renglón, empleamos la propiedad de completitud  $\sum |u\rangle\langle u| = \mathbf{1}$  [41]. Ahora bien, para evaluar los términos de la forma  $\langle u|p_\alpha|n\rangle$  procedemos de la siguiente manera. Sabiendo que el conmutador entre  $r_\alpha$  y  $H$  es [41]:

$$\begin{aligned}[r_\alpha, H] &= \frac{i\hbar p_\alpha}{m} \Rightarrow \\ p_\alpha &= -\frac{im[r_\alpha, H]}{\hbar},\end{aligned}\quad (4.3.3)$$

entonces

$$\begin{aligned}\langle u|p_\alpha|n\rangle &= -\frac{im}{\hbar}\langle u|[r_\alpha, H]|n\rangle \\ &= -\frac{im}{\hbar}[\langle u|r_\alpha H|n\rangle - \langle u|H r_\alpha|n\rangle] \\ &= -\frac{im}{\hbar}[W_n\langle u|r_\alpha|n\rangle - W_u\langle u|r_\alpha|n\rangle];\end{aligned}\quad (4.3.4)$$

simplificándose a

$$\langle u|p_\alpha|n\rangle = -\frac{im}{\hbar}W_{nu}\langle u|r_\alpha|n\rangle\quad (4.3.5)$$

donde  $W_n$  y  $W_u$  corresponden a los eigenvalores de las respectivas ecuaciones de eigenvalores  $H|n\rangle = W_n|n\rangle$  y  $H|u\rangle = W_u|u\rangle$ ; y  $W_{nu} = W_n - W_u$ . Podemos entonces reescribir la ecuación (4.3.1b), empleando el desarrollo (4.3.2) y el resultado del conmutador (4.3.5):

$$\begin{aligned}m_\alpha &= \frac{e}{2m}\sum_{n,j,u} \left\{ \langle j|r_\beta|u\rangle \left[ -\frac{im}{\hbar}W_{nu}\langle u|r_\gamma|n\rangle \right] \right. \\ &\quad \left. - \langle j|r_\gamma|u\rangle \left[ -\frac{im}{\hbar}W_{nu}\langle u|r_\beta|n\rangle \right] \right\},\end{aligned}\quad (4.3.6)$$

que se reduce a

$$m_\alpha = -\frac{ie}{2\hbar}\sum_{n,j,u} W_{nu} \left\{ \langle j|r_\beta|u\rangle\langle u|r_\gamma|n\rangle - \langle j|r_\gamma|u\rangle\langle u|r_\beta|n\rangle \right\}.\quad (4.3.7)$$

Por lo tanto, con la definición (4.3.1a) y el resultado obtenido en la expresión (4.3.7), el

término de Rosenfeld  $R_{\alpha\alpha}$  se transforma en:

$$R_{\alpha\alpha} = -\frac{ie^2}{2\hbar} \sum_{n,j,u} (W_{nu}) [\langle n|r_\alpha|j\rangle \langle j|r_\beta|u\rangle \langle u|r_\gamma|n\rangle - \langle n|r_\alpha|j\rangle \langle j|r_\gamma|u\rangle \langle u|r_\beta|n\rangle], \quad (4.3.8)$$

donde los estados electrónicos  $|n\rangle$  y  $|j\rangle$  corresponden a estados ocupados y desocupados respectivamente, mientras que los estados  $|u\rangle$  hacen referencia a todos los estados que forman la base del Hamiltoniano del sistema cuántico, tal como se requiere para poder ser empleada la propiedad de completitud en la ecuación (4.3.2). Finalmente, el tensor  $G'_{\alpha\alpha}$  expresado en la forma de la ecuación (4.2.23a) que modula el comportamiento en regiones resonantes se transforma en:

$$G'_{\alpha\alpha}(\omega) = +\frac{e^2}{2\hbar} \sum_{n,j,u} \Gamma \left[ \frac{W_{nu}}{(W_{jn} - W)^2 + \Gamma^2} \langle R' \rangle - \frac{W_{ju}}{(W_{jn} + W)^2 + \Gamma^2} \langle R'' \rangle \right], \quad (4.3.9)$$

siendo

$$\langle R' \rangle = \langle n|r_\alpha|j\rangle \langle j|r_\beta|u\rangle \langle u|r_\gamma|n\rangle - \langle n|r_\alpha|j\rangle \langle j|r_\gamma|u\rangle \langle u|r_\beta|n\rangle, \quad (4.3.10a)$$

$$\langle R'' \rangle = \langle n|r_\beta|u\rangle \langle u|r_\gamma|j\rangle \langle j|r_\alpha|n\rangle - \langle n|r_\gamma|u\rangle \langle u|r_\beta|j\rangle \langle j|r_\alpha|n\rangle, \quad (4.3.10b)$$

donde se substituyó  $\Gamma = \hbar\gamma$  y  $W_{jn} = \hbar\omega_{jn}$ .

Es necesario hacer una pausa en estos momentos y reflexionar con respecto a la aproximación alcanzada en la ecuación (4.3.5) basada en el conmutador (4.3.3). Son contados los problemas reales en mecánica cuántica con solución analítica exacta. El oscilador armónico y el átomo de hidrógeno son algunos de los pocos casos. Al plantear sistemas cuánticos más complicados, la solución analítica exacta es prácticamente imposible de obtener debido a la aparición de problemas de muchos cuerpos. Para contrarrestar la imposibilidad de resolver sistemas cuánticos mayores al átomo de hidrógeno, se han desarrollado diferentes métodos aproximados que bajo ciertas consideraciones y restricciones, obtienen buenos resultados acordes con los datos experimentales. El método de Hartree-Fock y el método del enlace fuerte (*Tight Binding*) son ejemplos esenciales. Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado códigos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)<sup>4</sup> [49, 50] que tiene

---

<sup>4</sup>DFT, de sus siglas en inglés *Density Functional Theory*. Es importante señalar que esta teoría es propia

como fundamento el principio de que toda propiedad u observable de un sistema cuántico puede expresarse en función del operador densidad del sistema [49, 50] (Ver Apéndice D). El código SIESTA está diseñado bajo esta teoría. El algoritmo del método genera una base de orbitales construidos mediante una combinación lineal de orbitales atómicos que integran al sistema cuántico, buscando construir una base que mejor describa al sistema. Ningún método computacional es capaz de generar la base completa de un problema cuántico, condición esencial para la solución de la ecuación de Schrödinger. Mas sin embargo, las diferentes metodologías alcanzan muy buenas aproximaciones a la base completa. Esto es necesario tenerlo en cuenta porque nuestra aproximación basada en el conmutador (4.3.3) requiere que las eigenfunciones del sistema formen una base completa. Por lo tanto, nuestra aproximación dada por la ecuación (4.3.3) será válida en tanto lo sea la base de eigenfunciones construida por el código SIESTA a través de la teoría de DFT.

Hasta ahora hemos desarrollado y transformado el término de Rosenfeld que es responsable del DC. Sin embargo, nuestra intención es comparar el espectro de DC de cierto sistema obtenido mediante nuestro cálculo, con algún espectro teórico o experimental reportado. Para ello, es importante realizar dos últimos pasos finales: relacionar la expresión (4.3.9) con la elipticidad  $\eta$  a través de la ecuación (4.2.54) que representa el DC, y realizar el análisis dimensional de esta expresión final de modo tal que exista congruencia dimensional con lo medido en un experimento. Es importante tener en cuenta que el código SIESTA, trabaja en unidades atómicas, esto es, longitudes en *Bohr* ( $a_0$ ) y energías en *Rydbergs* (Ry). Esto simplificará en gran medida nuestras posteriores conversiones de unidades.

Si empleamos la cantidad  $\beta$  sugerida por Polavarapu [51] que debe estar expresada en unidades atómicas y definida como:

$$\beta = -\frac{1}{3\omega} \text{Tr}\{G'_{\alpha\beta}\}, \quad (4.3.11)$$

entonces la ecuación (4.3.9) se reescribe como

$$\beta = -\frac{e^2}{2 \cdot 3W} \sum_{n,j,u} \Gamma \left[ \frac{W_{nu}}{(W_{jn} - W)^2 + \Gamma^2} \langle R' \rangle - \frac{W_{ju}}{(W_{jn} + W)^2 + \Gamma^2} \langle R'' \rangle \right]. \quad (4.3.12)$$

El requisito de que  $\beta$  sea expresado en unidades atómicas se satisface directamente, pues tanto  $\langle R' \rangle$ ,  $\langle R'' \rangle$  como las diferentes energías  $W_{nu}$ ,  $W_{ju}$ ,  $W_{jn}$  y  $W$  y el término de amortiguamiento  $\Gamma$  son obtenidas en estas unidades durante los cálculos en el código SIESTA.

---

del estado base. Por ello, dentro de la literatura se entiende que DFT es una teoría independiente del tiempo.

Verifiquemos las unidades de  $\beta$  en la ecuación (4.3.12). Teniendo en cuenta que  $\langle R' \rangle$  y  $\langle R'' \rangle$  provienen de un triple producto de la forma  $\langle r_\alpha \rangle \langle r_\beta \rangle \langle r_\gamma \rangle$ , claramente se tiene que

$$\beta [=] \frac{e^2 \text{Ry}^2 a_0^3}{2 \cdot 3 \text{Ry}^3} \Rightarrow \beta [=] \frac{e^2 a_0^3}{2 \text{Ry}}, \quad (4.3.13)$$

donde incluimos el factor 2 por conveniencia. Por definición  $a_0$  y Ry se expresan como

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad \text{y} \quad \text{Ry} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2}. \quad (4.3.14)$$

Entonces utilizando ambas definiciones (4.3.14), podemos expresar el Ry como:

$$\begin{aligned} a_0^2 = \frac{\hbar^4}{m^2 e^4} &\Rightarrow \text{Ry} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{m^2 e^4}{\hbar^4} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \\ \text{Ry} = \frac{me^2}{\hbar^2} \frac{e^2}{2} &= \frac{1}{a_0} \frac{e^2}{2} \Rightarrow \\ 2\text{Ry} &= \frac{e^2}{a_0}, \end{aligned}$$

lo cual reduce la expresión de unidades de la ecuación (4.3.13) a  $\beta [=] a_0^4$ . De este modo, la ecuación (4.3.12) queda expresada totalmente en unidades atómicas eliminando el factor  $e^2/2$ , es decir:

$$\beta = -\frac{1}{3W} \sum_{n,j,u} \Gamma \left[ \frac{W_{nu}}{(W_{jn} - W)^2 + \Gamma^2} \langle R' \rangle - \frac{W_{ju}}{(W_{jn} + W)^2 + \Gamma^2} \langle R'' \rangle \right]. \quad (4.3.15)$$

Por otro lado, en el caso experimental<sup>5</sup> es común expresar el espectro de DC en términos del coeficiente de extinción  $\Delta\epsilon$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [46]:

$$\Delta\epsilon = [\eta] \frac{M}{329880}, \quad (4.3.16)$$

siendo  $[\eta]$  la elipticidad molar expresada en ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), la cual se define como [51]:

$$[\eta] = 0.1343 \times 10^{-3} \frac{\beta \tilde{\nu}^2}{M}, \quad (4.3.17)$$

con  $\tilde{\nu}$  como el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) del haz incidente. Esta ecuación se deduce en el Apéndice C. Sustituyendo la ecuación (4.3.17) en la expresión (4.3.16) podemos relacionar

<sup>5</sup>Algunas de estas expresiones experimentales son deducidas en el Apéndice C.

$\beta$  con la magnitud experimental  $\Delta\epsilon$ :

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= \frac{M}{329880} \times (0.1343 \times 10^{-3}) \frac{\beta \tilde{\nu}^2}{M} \\ &= \frac{0.1343 \times 10^{-3}}{329880} \tilde{\nu}^2 \beta.\end{aligned}\quad (4.3.18)$$

El número de onda es por definición  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ , esto es

$$\tilde{\nu} = 13.6058 \frac{W}{hc}, \quad (4.3.19)$$

con  $W$  dada en Ry,  $h = 4.135667 \times 10^{-15} \text{ eVs}$  y  $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ , lo que conduce a que  $\tilde{\nu}$  esté dada en  $\text{cm}^{-1}$  como se requiere en la ecuación (4.3.17) ( $1\text{Ry} = 13.6058 \text{ eV}$ ). Entonces, sustituyendo las ecuaciones (4.3.19) y (4.3.15) en la expresión (4.3.18) obtenemos:

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= \frac{0.1343 \times 10^{-3}}{329880} \frac{13.6058^2 W^2}{h^2 c^2} \times \\ &\quad \left\{ -\frac{1}{3W} \sum_{n,j,u} \Gamma \left[ \frac{W_{nu}}{(W_{jn} - W)^2 + \Gamma^2} \langle R' \rangle - \frac{W_{ju}}{(W_{jn} + W)^2 + \Gamma^2} \langle R'' \rangle \right] \right\},\end{aligned}$$

que se reduce a

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon &= -1.631974 \times \\ &\quad \sum_{n,j,u} W \Gamma \left[ \frac{W_{nu}}{(W_{jn} - W)^2 + \Gamma^2} \langle R' \rangle - \frac{W_{ju}}{(W_{jn} + W)^2 + \Gamma^2} \langle R'' \rangle \right].\end{aligned}\quad (4.3.20)$$

Esta es finalmente la expresión que adecuamos en el código SIESTA.

# Parte III

## Resultados

Presentaremos a continuación los resultados obtenidos para el cálculo del espectro de dicroísmo circular a través de la inclusión de la ecuación (4.3.20) dentro del código SIESTA. En el capítulo 5 validamos nuestro desarrollo comparando los espectros obtenidos con otros espectros teóricos dependientes del tiempo reportados para moléculas pequeñas quirales. Igualmente, comparamos para el caso de sistemas más grandes como fulerenos, con espectros teóricos y experimentales ya reportados, observando en general una gran concordancia como se presentará en cada caso. Posteriormente, expondremos la viabilidad de nuestra metodología al predecir los espectros de DC de sistemas quirales relativamente más grandes como es el caso de los fulerenos  $C_{92}$  y  $C_{100}$ . Una vez mostrada la confiabilidad de nuestro método, en el capítulo 6 procedemos a analizar las controversias planteadas para los cúmulos de oro descritas previamente en la sección 1.2. Finalmente, señalamos la potencialidad de nuestra metodología como una herramienta complementaria en el análisis de estructuras quirales y en el estudio de configuraciones absolutas de sistemas cuánticos igualmente quirales.

---

# Capítulo 5

## Validación del método

### 5.1. Cálculo del dicroísmo circular para moléculas pequeñas

Antes de comparar los espectros de DC (EDC) obtenidos mediante nuestra metodología con los ya reportados, es necesario mostrar que nuestro desarrollo cumple con ciertas características esenciales en el cálculo del EDC. Primeramente, al comparar el EDC entre enantiómeros el espectro de uno es la imagen espejo del otro; es decir, sólo difieren los espectros por un signo. Segundo, que el EDC de un sistema aquiral debe manifestar un espectro nulo.

Para verificar lo primero, utilizamos dos sistemas quirales: la molécula 3R- y 3S-metilciclopentanona (MCP) (Figura 5.1(a)) y la molécula 3R- y 3S-metilciclohexanona (MCH) (Figura 5.1(b)), siendo cada par los correspondientes enantiómeros. Para efectuar los cálculos de EDC en ambos sistemas, utilizamos:

- una base doble- $\zeta$  polarizada (DZP);
- los pseudopotenciales para los átomos de hidrógeno y oxígeno fueron diseñados dentro de la aproximación GGA, utilizando como término de intercambio-correlación el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>1</sup>, que fueron proporcionados por el Dr. Ignacio Garzón; el pseudopotencial para los átomos de carbono fue diseñado bajo el mismo esquema y probado para el caso de nanotubos de carbono [52];
- las coordenadas atómicas de estos sistemas, se obtuvieron mediante el software libre CORINA [53], específico para moléculas orgánicas;

---

<sup>1</sup>Ver Apéndice D

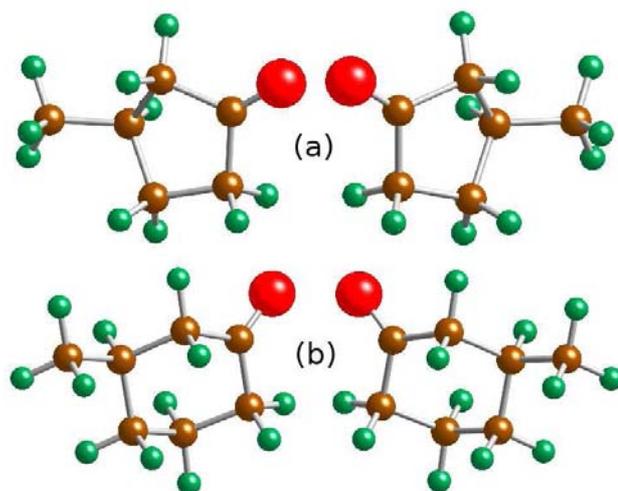


Figura 5.1: (a) 3R- y 3S-metilciclopentanona y (b) 3R- y 3S-metilciclohexanona. Cada pareja representa su respectivo enantiómero. Los átomos dorados representan carbonos, los átomos verdes hidrógenos y el átomo rojo en cada molécula oxígeno.

- a ambas MCH se les aplicó un proceso de relajación estructural, mientras que a las MCP no. Este proceso de relajación consiste en modificar las coordenadas atómicas del sistema, con el fin de alcanzar una configuración de menor energía total.

En la Figura 5.2 pueden observarse los cuatro espectros de los dos sistemas quirales respectivos. Los espectros S y R correspondientes son mutuamente imágenes espejo como se requiere para el caso de los espectros entre enantiómeros. Es importante señalar también que ambas gráficas están expresadas bajo la misma escala para la diferencia de coeficientes de extinción ( $\Delta\epsilon$ ); sin embargo, es claro que la señal quiróptica es menor en el caso de la MCH.

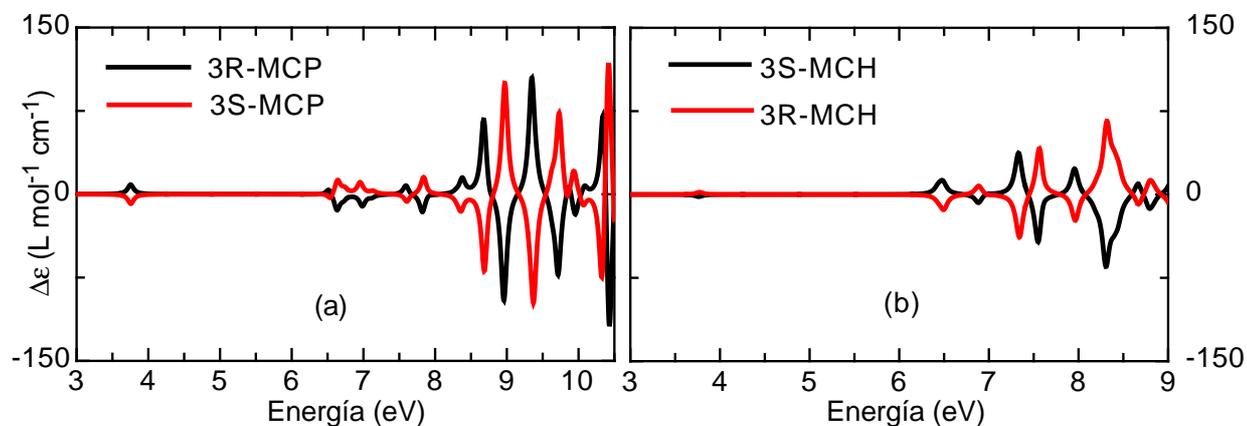


Figura 5.2: Espectros de DC de 3R- y 3S- (a) metilciclopentanona y (b) metilciclohexanona.

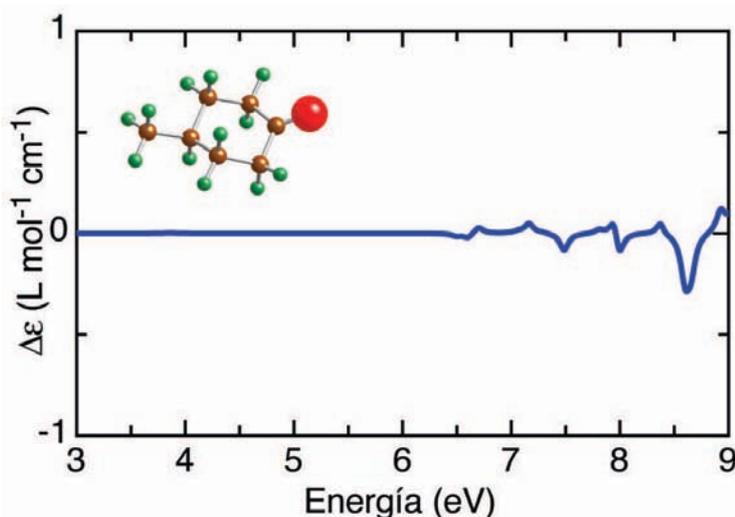


Figura 5.3: Espectros de DC del isómero aquiral de la MCH. Su señal quióptica es prácticamente nula como se espera para un sistema aquiral.

Por otro lado, en la Figura 5.3 se puede observar el EDC del isómero aquiral de la MCH. Este isómero presenta al radical metil alineado con el oxígeno, por lo que se mantienen planos de simetría que evitan que el sistema sea quiral. El EDC muestra la nula actividad óptica que refleja este isómero, subrayando además la escala del EDC en la que se expresa la señal con respecto a los espectros dados en la Figura 5.2.

Una vez comprobadas las dos anteriores características de nuestro desarrollo, procedemos a comparar nuestros espectros con otros resultados teóricos ya reportados. Recientemente, A. Jiemchoorj y P. Norman publicaron una metodología basada en el propagador de polarización complejo para calcular el EDC de diferentes estructuras [46]. Jiemchoorj y Norman obtienen, dentro del esquema de la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT)<sup>2</sup>, los EDC de 3R-MCP, 3S-MCH y del fulereno C<sub>84</sub> (D2), entre otras estructuras. Ellos utilizan el funcional de intercambio-correlación híbrido B3LYP con una base doble- $\zeta$  polarizada (aug-cc-pVDZ) realizando el cálculo de EDC dentro del código DALTON. En la figura 5.4 comparamos los espectros teóricos de Jiemchoorj y Norman con los nuestros para la 3R-MCP y 3S-MCH. Dado que nuestros cálculos son desarrollados empleando DFT, observamos que en general nuestros resultados presentan un comportamiento aceptable al compararlo con los obtenidos por Jiemchoorj y Norman. Primeramente, se observa que nuestro código reproduce correctamente el orden de magnitud con respecto a los resultados reportados por Jiemchoorj y Norman. Para una mejor comparación, aplicamos a nuestros

<sup>2</sup>TDDFT, de sus siglas en inglés, *Time-Dependent Density Functional Theory*.

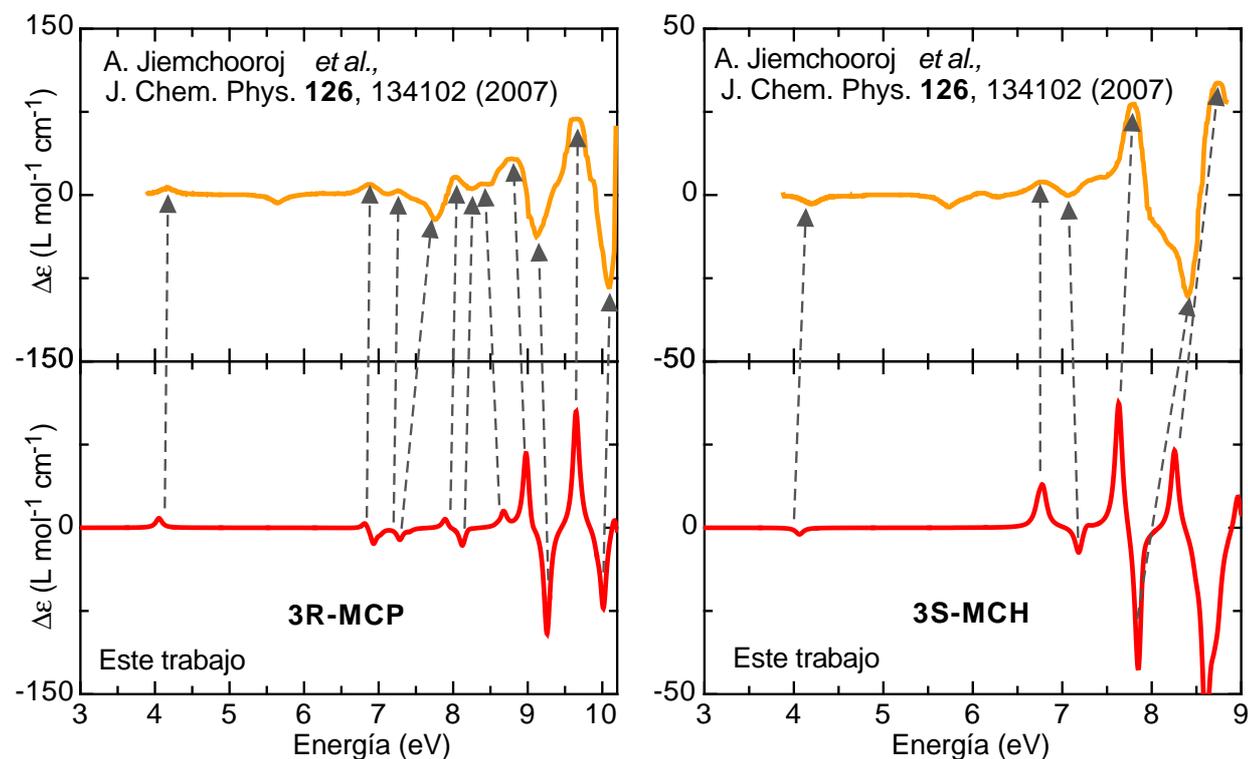


Figura 5.4: Comparación entre EDC calculados en este trabajo con otros reportados para 3R-MCP y 3S-MCH.

EDC un corrimiento rígido en energía hacia el azul de +0.3 eV. Que nuestros resultados obtenidos estén corridos hacia el rojo es algo esperado debido a que DFT sistemáticamente siempre subestima los gaps electrónicos, ya que no puede reproducir rigurosamente los estados excitados electrónicos del sistema. Esta es una característica propia de DFT debido a que es una teoría para el estado base. Sin embargo, alrededor de 5.5 eV en ambos espectros de Jiemchoorj y Norman se observa un pico que nosotros dentro de nuestra metodología no obtenemos. Esto quizás podamos asociarlo a la diferencia entre los pseudopotenciales utilizados por ellos, a través del término de intercambio correlación B3LYP, reportado como el que mejor reproduce los resultados para sistemas orgánicos [46], así como a diferencias en los procesos de relajación de las coordenadas moleculares de nuestros sistemas respecto a las utilizadas por ellos, ya que en el caso de la 3R-MCP sí incluimos un proceso de relajación de coordenadas mientras que para la 3S-MCH no.

Es necesario señalar, que el esquema de TDDFT es el teóricamente correcto cuando se desea estudiar las propiedades de sistemas excitados (Ver Apéndice D.5). En la actualidad, el cálculo de diferentes propiedades vinculadas con transiciones entre el estado base y los estados excitados ya ha sido incluido dentro de diferentes códigos computacionales bajo este

esquema teórico. Sin embargo, el desarrollo computacional de este esquema aun presenta importantes limitaciones. Esencialmente, el problema yace en que dentro de TDDFT se emplean metodologías propias de DFT, que aunque sean probadas dentro del esquema independiente del tiempo, no garantiza que sean adecuadas dentro de TDDFT; además, al considerar que todas las variables ahora son dependientes del tiempo, el costo computacional se incrementa. Por todo esto, sería incorrecto considerar que los EDC obtenidos mediante TDDFT son superiores a los nuestros basados en DFT. En las secciones siguientes donde comparamos nuestros resultados tanto con mediciones experimentales como con otros cálculos obtenidos mediante TDDFT, estaremos en posibilidad de demostrar la validez de nuestra metodología frente a TDDFT.

## 5.2. Cálculo del dicroísmo circular en fulerenos de carbono

Analicemos ahora los resultados obtenidos en el caso de diferentes fulerenos. Los fulerenos son cúmulos, en este caso de carbono, formados por hexágonos y pentágonos donde en cada vértice se coloca un átomo de carbono. Dicho arreglo debe cumplir la llamada *regla del pentágono* [3], en la que se manifiesta que las estructuras más estables dentro de estas geometrías deben ser tales que dos pentágonos no sean adyacentes. En la presente sección analizamos nuestros EDC para los fulerenos  $C_{60}$ ,  $C_{76}$  y  $C_{84}$ . Para los dos últimos casos, comparamos nuestros resultados con espectros experimentales, y mostramos la viabilidad y conveniencia de nuestra metodología para el caso de fulerenos de mayor orden como es el caso de  $C_{92}$  y  $C_{100}$ . Nuevamente para estos cálculos empleamos:

- una base doble- $\zeta$  polarizada (DZP);
- el pseudopotencial para los átomos de carbono fue diseñado dentro de la aproximación GGA, utilizando como término de intercambio-correlación el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ya probado para el caso de nanotubos de carbono [52];
- las coordenadas atómicas de estos sistemas se encuentran libres en la red [54]; y
- excepto para los fulerenos  $C_{92}$  y  $C_{100}$ , incluimos un proceso de relajación de las estructuras.

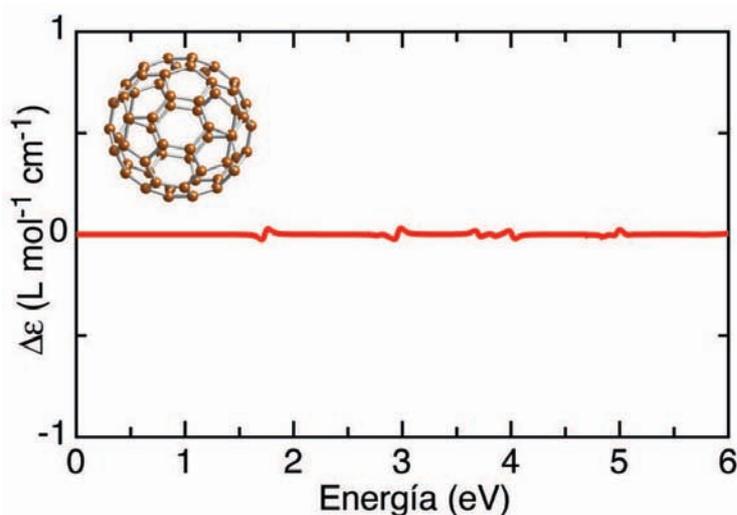


Figura 5.5: EDC del fullereno  $C_{60}$ . La señal es nula.

### 5.2.1. Fullereno $C_{60}$

El fullereno  $C_{60}$  pertenece al grupo puntual icosaedral, el cual presenta la mayor cantidad de operaciones de simetría (Ver Apéndice A), por lo que es un sistema aquiral, por lo cual el EDC debe ser nulo. En la Figura 5.5 se observa nuestro cálculo corroborando que, debido a que es un sistema de alta simetría, no presenta actividad óptica. Es importante observar que la escala a la cual se grafica la Figura 5.5, el EDC es nulo a pesar de ser de un orden mucho menor al reportado para los fulerenos ópticamente activos.

### 5.2.2. Fullereno $C_{76}$

El fullereno  $C_{76}$  presenta solamente dos isómeros [55] que pueden observarse en la Figura 5.6. Uno pertenece al grupo puntual  $T_d$ , por lo que es aquiral, mientras que el segundo es de geometría puntual  $D_2$  (ver Apéndice A) que es quiral y muestra actividad óptica. En la

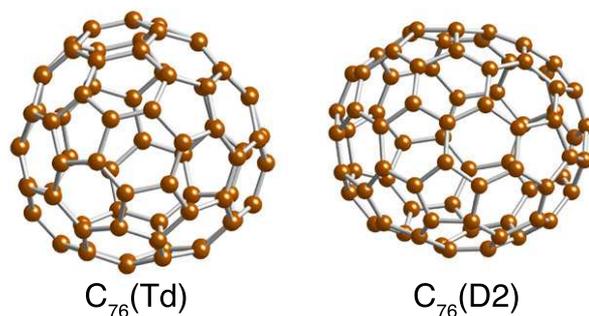


Figura 5.6: Isómeros del fullereno  $C_{76}$ . El  $C_{76}(T_d)$  es aquiral, mientras que el  $C_{76}(D_2)$  es quiral.

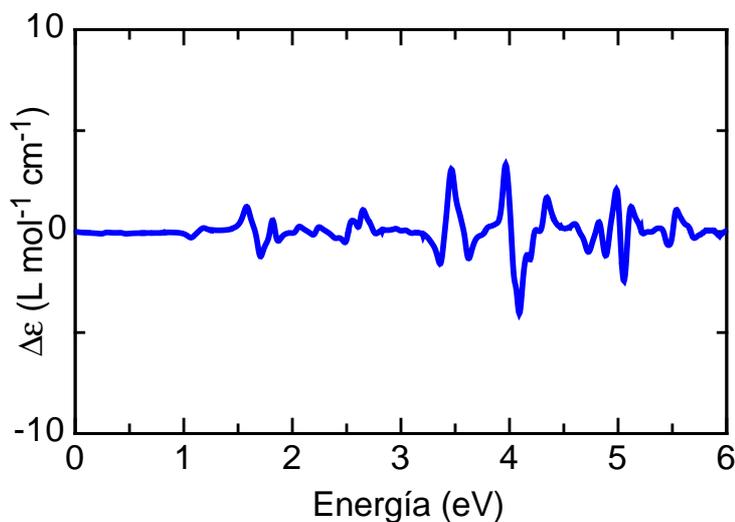


Figura 5.7: EDC del fulereno  $C_{76}(Td)$ . La señal es nula dentro del orden de lo reportado teórica y experimentalmente.

Figura 5.7 observamos el EDC para el fulereno  $C_{76}(Td)$  el cual es definido y claro, dentro del orden graficado, pese a pertenecer a un grupo de alta simetría. Esto no puede considerarse que sea evidencia de quiralidad de este fulereno, debido a que nuevamente el orden de intensidad del DC es por debajo del 5% de los reportados experimentalmente para el caso de fulerenos quirales, como se observa más adelante para el otro isómero  $C_{76}(D_2)$ . Esta pequeña señal quiróptica puede asociarse a diferentes factores más que a una actividad óptica propia, entre los que podemos mencionar: diferencias en la estructura, pertenecer a una simetría más baja que la icosaedral, errores sistemáticos y errores en el cálculo numérico por ser una simulación.

En 1993 Hawkins y Meyer, publicaron la separación del fulereno  $C_{76}(D_2)$  [58] a través de una reacción química denominada *osmiolización asimétrica*<sup>3</sup> y técnicas cromatográficas, particularmente HPLC<sup>4</sup>. Igualmente publican el EDC experimental del  $C_{76}(D_2)$  [58] en solución en tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ). Unos años más tarde, Kessinger *et al.* empleando métodos electroquímicos a través de la reacción retro-Bingel<sup>5</sup> consiguen también separar el isómero  $C_{76}(D_2)$  [56] y medir su EDC igualmente en solución en tolueno, que al comparar con el EDC experimental anteriormente reportado por Hawkins y Meyer [58] da una buena concordancia.

<sup>3</sup>Textualmente en inglés, “asymmetric osmylation”. En tal reacción química se emplea  $OsO_4$  como agente asimétrico para conseguir un enantiómero más rápidamente que el otro [59]. Por ello la designación del término *osmylation*.

<sup>4</sup>HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*, Cromatografía Líquida de Alta Eficacia.

<sup>5</sup>Desde su descubrimiento en 1993, la reacción Bingel ha sido ampliamente usada como un método versátil para introducir uno o más puentes de metano dentro del fulereno  $C_{60}$  o mayores. La reacción retro-Bingel es un método electroquímico para remover los puentes de metano en metanofulerenos, capaz de obtener enantiómeros puros [56, 60].

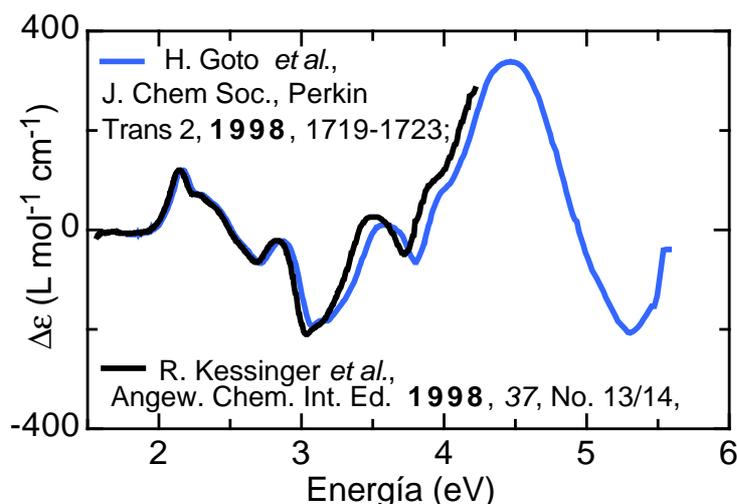


Figura 5.8: EDC experimentales del fullereno  $C_{76}(D_2)$  de Kessinger *et al.*, [56] y Goto *et al.*, [57].

A la par del trabajo de Kessinger *et al.*, H. Goto *et al.*, discuten la configuración absoluta de este fullereno [57] al conseguir separar sus enantiómeros utilizando una metodología basada en la diastereoselectividad, midiendo su EDC en solución en diclorometano y comparando con el EDC calculado mediante el método  $\pi$  electron SCF-CI-DV MO<sup>6</sup> obteniendo una buena concordancia entre el EDC experimental y el calculado. En la Figura 5.8 se observan los EDC experimentales de Kessinger *et al.*, [56] y Goto *et al.* [57] observando una buena concordancia entre ellos.

En la Figura 5.9 observamos tanto el EDC experimental como el EDC teórico reportado por Goto *et al.* [57]. Para realizar una mejor comparación, hemos realizado al EDC teórico un corrimiento rígido hacia el rojo de - 0.6 eV. Este corrimiento es necesario debido a que la medición experimental del DC de los fullerenos fue realizada en solución de diclorometano, lo cual puede provocar que el espectro experimental se corra hacia el rojo. Al comparar ambos espectros puede observarse:

- una buena concordancia en general entre el EDC teórico y el experimental reportados

<sup>6</sup>El método denominado  $\pi$  electron SCF-CI-DV MO, *Self Consistent Field- Configuration Interaction- Dipole Velocity Molecular Orbital*, es un método autoconsistente en el cual la intensidad rotacional  $R_{ba}$  y la intensidad dipolar  $D_{ba}$  son calculadas a través de:

$$R_{ba} = \frac{2(\langle \Psi_a | \nabla | \Psi_b \rangle)(\langle \Psi_a | \vec{r} \times \nabla | \Psi_b \rangle) \mu_B^2}{\pi \sigma_{ba}},$$

$$D_{ba} = \frac{2(\langle \Psi_a | \nabla | \Psi_b \rangle)^2 \mu_B^2}{(\pi \sigma_{ba})^2},$$

donde  $\vec{r}$  es un vector distancia,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $\sigma_{ba}$  es el número de onda de la transición  $a \rightarrow b$  [30, 57].

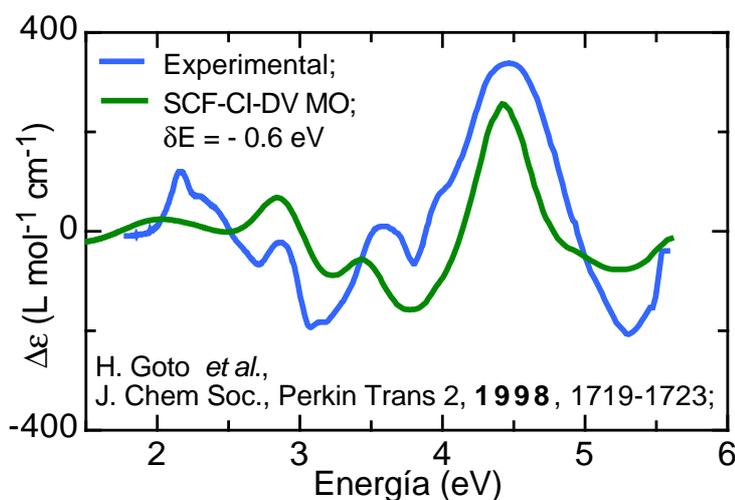


Figura 5.9: EDC experimental y teórico del fulereno  $C_{76}(D_2)$  reportados por Goto *et al.* [57].

por Goto *et al.*;

- el orden de intensidad del EDC teórico es acorde con la medición experimental;
- se observa claramente el pico máximo alrededor de 4.5 eV, aunque la meseta que se observa en el EDC experimental alrededor de 3.1 eV no puede distinguirse en el EDC teórico;
- los mínimos observados en el EDC experimental alrededor de 3.1 eV y 5.3 eV se observan en el EDC teórico aunque a menor intensidad, de tal modo que no aparecen como los mínimos más profundos;
- el ancho del pico de 4.5 eV del EDC teórico es menor al medido experimentalmente.

En la Figura 5.10 comparamos el EDC experimental (curva azul) y teórico (curva verde) reportados por Goto *et al.* [57] y el obtenido en este trabajo (curva roja). Para poder efectuar una mejor comparación, se aplicó a nuestro EDC un corrimiento rígido hacia el azul de +0.9 eV, ya que al igual que en el caso de la 3R-MCP y 3S-MCH en nuestro EDC se observa un corrimiento hacia el rojo propio de la metodología DFT. Además el espectro se suavizó mediante una gaussiana empleando un parámetro de 0.4 eV<sup>7</sup>. Inmediatamente podemos observar que:

<sup>7</sup>La razón por la cual empleamos una función gaussiana para suavizar el espectro de DC, es el hecho de que se desea incluir en el espectro, hasta cierto grado, los efectos de temperatura del sistema y del solvente en que se diluye la muestra, entre otras condiciones experimentales. Para los diferentes sistemas estudiados en este trabajo, al comparar con los respectivos espectros experimentales, no utilizamos el mismo parámetro de la función gaussiana. Esto es porque en los diferentes artículos no se reporta la resolución del equipo empleado, además de que las condiciones experimentales, en los diferentes casos, no fueron idénticas.

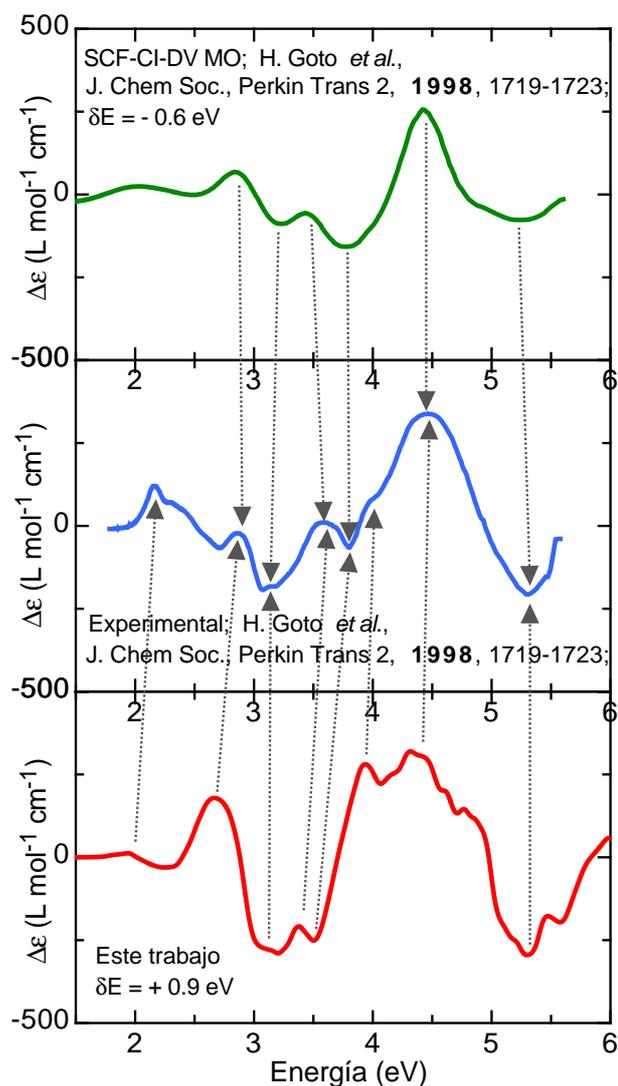


Figura 5.10: Comparación del EDC del fulereno  $C_{76}(D_2)$  experimental y teórico reportados por Goto *et al.*, [57] y el obtenido en este trabajo.

- existe una gran concordancia en general de la forma de la curva experimental con nuestro resultado;
- el orden de intensidad del EDC nuestro es acorde con la medición experimental y con el cálculo teórico de Goto *et al.*;
- a diferencia del EDC teórico de Goto *et al.*, nuestro cálculo muestra mayor detalle en el espectro, al igual que el EDC experimental;
- nuestro resultado muestra una mayor concordancia en la anchura del pico alrededor de 4.5 eV que el EDC de Goto *et al.*;

- respecto a los mínimos alrededor de 3.1 eV y 5.3 eV nuestro resultado obtiene ambos manteniéndolos como los mínimos más profundos;
- nuestro resultado reproduce correctamente el comportamiento de crecimiento del espectro a altas energías y la meseta alrededor de 3 eV a diferencia del EDC de Goto *et al.*

Por lo anterior, podemos afirmar que nuestro desarrollo se comporta correctamente al comparar con espectros experimentales al igual que con otros resultados teóricos. Confirmemos esto al analizar otra situación experimental: el caso particular del  $C_{84}(D_2)$ .

### 5.2.3. Fulereno $C_{84}$

El fullereno  $C_{84}$  presenta 24 isómeros [61], de los cuales 10 son quirales. En el Cuadro 5.1 se muestran los diferentes tipos de grupo puntual a los que pertenecen.

Cuadro 5.1: Isómeros del fullereno  $C_{84}$ .

No. de isómeros	Grupo Puntual	
4	$D_2$	quiral
5	$C_2$	quiral
1	$C_1$	quiral
5	Cs	aquiral
2	$D_{2d}$	aquiral
4	$C_{2v}$	aquiral
1	$D_{3d}$	aquiral
1	Td	aquiral
1	$D_{6h}$	aquiral

En la Figura 5.11 observamos el EDC obtenido mediante nuestra metodología para uno de los isómeros aquirales del  $C_{84}$  con simetría puntual  $D_{2d}$ . Claramente se observa que la señal es nula al igual que en los anteriores casos de fullerenos aquirales a un orden de magnitud comparable con la señal de actividad óptica de fullerenos quirales.

Al igual que para el caso del fullereno  $C_{76}(D_2)$ , en 1994 Hawkins *et al.*, mostraron los primeros resultados en separación del isómero  $C_{84}(D_2)$  a través de la misma técnica *osmio-lización asimétrica*, publicando además el respectivo EDC experimental del fullereno [62] en solución de tolueno. Algunos años después, en 1999 Crassous *et al.*, publicaron la separación

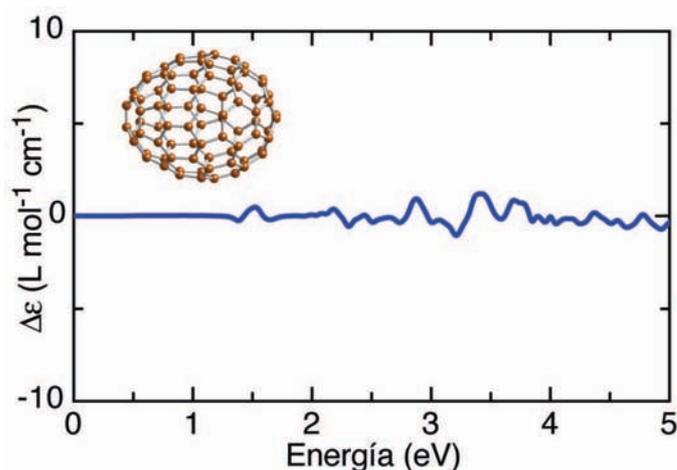


Figura 5.11: EDC del isómero  $C_{84}(D_{2d})$ . Su señal es prácticamente nula al compararla con la intensidad de sus isómeros quirales.

del fulereno  $C_{84}(D_2)$  a través de la reacción Bingel retro-Bingel <sup>8</sup> [60], en donde incluyen el EDC experimental del fulereno  $C_{84}(D_2)$  en solución en diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ). Al comparar ambos espectros experimentales se observa una gran concordancia entre ellos en forma y orden de magnitud del espectro, como puede observarse en la Figura 5.12.

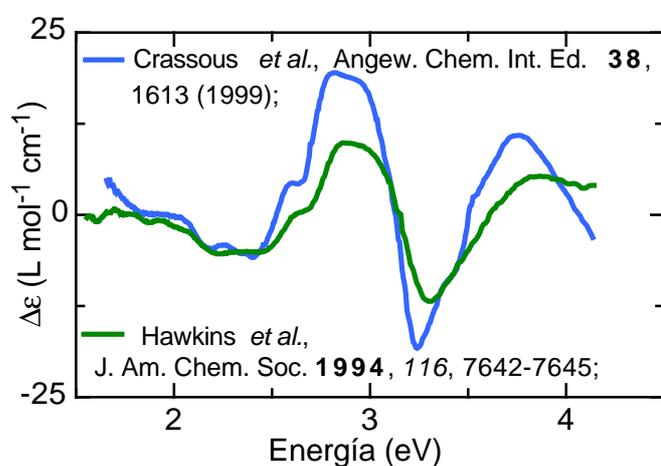


Figura 5.12: EDC experimentales del fulereno  $C_{84}(D_2)$  de Hawkins *et al.*, [62] y Crassous *et al.*, [60].

Para confirmar la configuración absoluta del fulereno  $C_{84}(D_2)$ , se han publicado dos trabajos teóricos, en los cuales cada uno compara su espectro obtenido con el medido experimentalmente por Crassous *et al.* [60]. En 2002, Furche y Ahlrichs calcularon el EDC de

<sup>8</sup>Tanto la técnica *asymmetric osmylation* como la reacción Bingel retro-Bingel fueron descritas en la sección anterior.

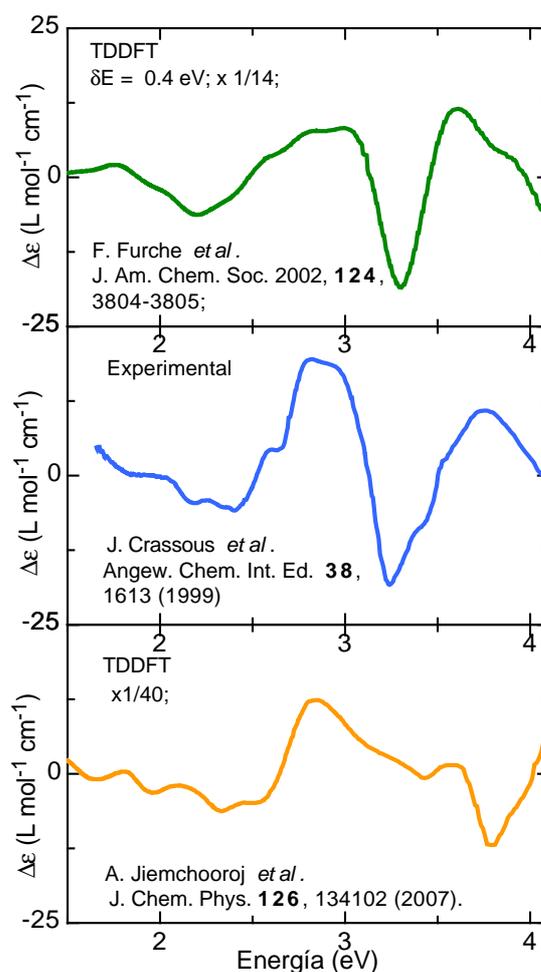


Figura 5.13: Comparación del EDC del fullereno  $C_{84}(D_2)$  experimental (curva central) [60] y dos resultados teóricos por Furche y Ahlrichs (panel superior) [63] y Jiemchoorj y Norman (panel inferior) [46].

este fullereno [63] a través de la metodología de TDDFT, empleando una base SVP<sup>9</sup> y con un funcional de intercambio correlación tipo Becke-Perdew 86 utilizando el código TURBOMOLE. Para una mejor comparación, ellos realizan un corrimiento rígido  $\delta E = 0.4$  eV. Igualmente, Jiemchoorj y Norman calcularon el EDC del fullereno  $C_{84}(D_2)$  [46] a través del código DALTON basado en TDDFT, donde desarrollaron su metodología basada en el propagador de polarización complejo, utilizando una base 6-31G y un funcional de intercambio correlación híbrido tipo B3LYP. En la Figura 5.13 se muestran ambos EDC teóricos y el EDC experimental obtenido por Crassous: la curva central (color azul) corresponde a este último EDC, la curva superior (color verde) corresponde al resultado teórico obtenido por Furche y Ahlrichs [63] y la curva inferior (color amarillo) corresponde al resultado de Jiemchoorj y

<sup>9</sup>SVP, *split valence plus polarización*, base de valencia separada polarizada.

Norman [46]. Al observar detenidamente la Figura 5.13 se puede apreciar que:

- en general el comportamiento de ambos resultados teóricos reproduce aceptablemente el espectro experimental, aunque el obtenido por Furche y Ahlrichs es superior que el de Jiemchoorj y Norman;
- aunque en ambos resultados se observa el máximo experimental alrededor de 2.8 eV, ninguno de los dos resultados reproduce correctamente su ancho;
- no es posible distinguir el hombro característico a 2.6 eV en el EDC experimental en ninguno de los dos resultados;
- tanto el mínimo observado a 3.2 eV en el espectro experimental como el comportamiento a energías mayores no es reproducido adecuadamente por el resultado de Jiemchoorj y Norman pero por Furche y Ahlrichs sí;
- ambos resultados publican una diferencia importante en el orden de las intensidades  $\Delta\epsilon$  obtenidas. Furche y Ahlrichs aplicaron un rescalamiento de 1/14, mientras que Jiemchoorj y Norman multiplicaron su EDC por un factor de 1/40 para que sus resultados fueran comparables con el espectro experimental.

Describamos ahora la manera en que abordamos el problema de este fullereno dentro del presente trabajo. Primeramente nos enfrentamos con la existencia de cuatro isómeros  $C_{84}(D_2)$ . En la Figura 5.14 se observan los cuatro isómeros del  $C_{84}(D_2)$ , mientras que en la Figura 5.15 observamos los correspondientes cuatro EDC calculados bajo nuestra metodología. En estos cuatro casos, los respectivos EDC fueron suavizados mediante una gaussiana cuyo parámetro fue de 0.25 eV. Es claro de la Figura 5.15 que:

- los cuatro EDC son diferentes y distinguibles entre sí, lo que permitiría diferenciar entre muestras enantioméricas puras mediante el EDC medido;

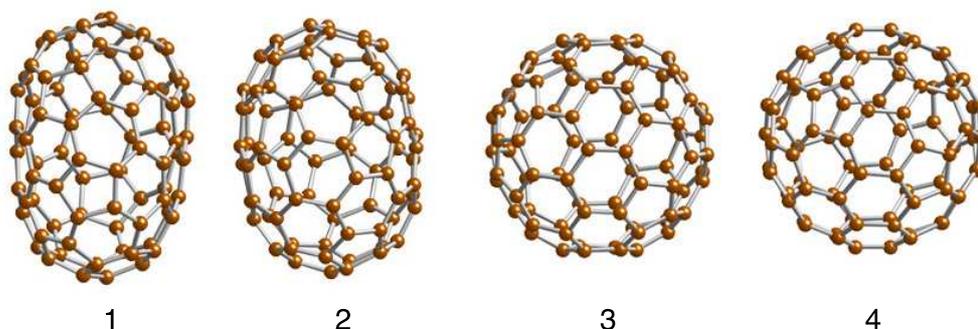


Figura 5.14: Los cuatro isómeros del  $C_{84}(D_2)$ . Los isómeros 1 y 2 observan un arreglo tipo elipsoide mientras que los isómeros 3 y 4 uno tipo esférico.

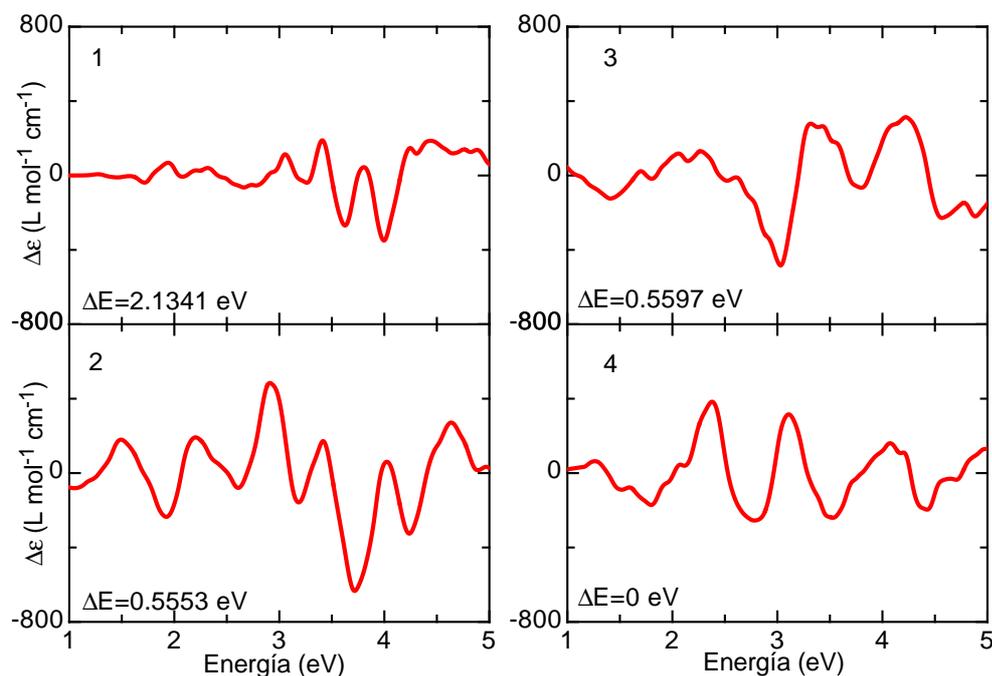


Figura 5.15: EDC de los cuatro isómeros del fullereno  $C_{84}(D_2)$ . Es claro que tampoco son enantiómeros entre sí.

- los cuatro isómeros no corresponden a enantiómeros respectivos, de lo contrario dos EDC diferirían entre sí únicamente por un signo en  $\Delta\epsilon$ ;
- los cuatro isómeros exhiben actividad óptica del mismo orden de magnitud, salvo el isómero 1, cuya actividad óptica es claramente menor que la mostrada por los demás, pero elevada al compararla con la mostrada por fullerenos aquirales (ver Figura 5.11);
- la magnitud de la señal obtenida mediante nuestra metodología es mucho mayor a la de los EDC experimentales reportados en la Figura 5.12, por lo que sería necesario efectuar un rescalamiento para poder comparar la intensidad del espectro con el experimental, similar a lo reportado por el trabajo teórico de Furche y Ahlrichs [63] y Jiemchoorj y Norman [46].

Haciendo a un lado esta diferencia en la intensidad de  $\Delta\epsilon$  y comparando en general la forma de los cuatro EDC de la Figura 5.15 con respecto al experimental reportado por Crassous *et al.*, Figura 5.12, podemos proponer en primera instancia que el isómero del  $C_{84}(D_2)$  para el cual se reporta su EDC experimental, según nuestra metodología, corresponde al EDC del isómero 4. En la Figura 5.16 comparamos el EDC experimental de Crassous *et al.*, y nuestro cálculo del EDC del isómero 4. Para alcanzar una mejor comparación, efectuamos un rescalamiento de  $1/20$  y un corrimiento de  $\delta E = +0.5$  eV. Se puede observar

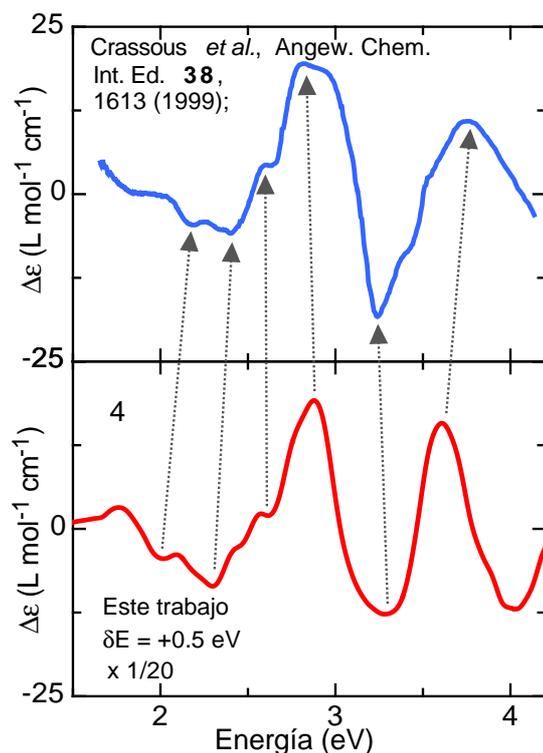


Figura 5.16: Comparación entre el EDC experimental (curva azul) y el EDC del isómero 4 del fullereno C<sub>84</sub>(D<sub>2</sub>) calculado mediante nuestra metodología (curva roja).

que:

- nuestro EDC obtiene el pico máximo alrededor de 2.8 eV, el hombro característico a 2.6 eV, el mínimo alrededor de 3.3 eV y 2.5 eV, así como el máximo a 3.8 eV;
- la proporción entre los picos del EDC obtenido difiere de la proporción experimental, esto es, en nuestro EDC la altura de los máximos alrededor de 2.8 eV y 3.8 eV son similares, mientras que en el experimental se observa una mayor diferencia; de igual manera al comparar los mínimos alrededor de 2.5 eV y 3.3 eV;
- existe una buena comparación entre ambos EDC en el comportamiento a bajas energías;
- el ancho de los máximos alrededor de 2.8 eV y 3.8 eV de nuestro EDC no corresponde de manera adecuada con el ancho de los correspondientes picos en el EDC experimental.

Ahora, si comparamos los EDC obtenidos mediante nuestra metodología (Figura 5.15) y el EDC teórico calculado por Furche y Ahlrichs [63] (Figura 5.13), se puede observar una gran similitud entre este último y el EDC del isómero 3. Para tener una mejor comparación,

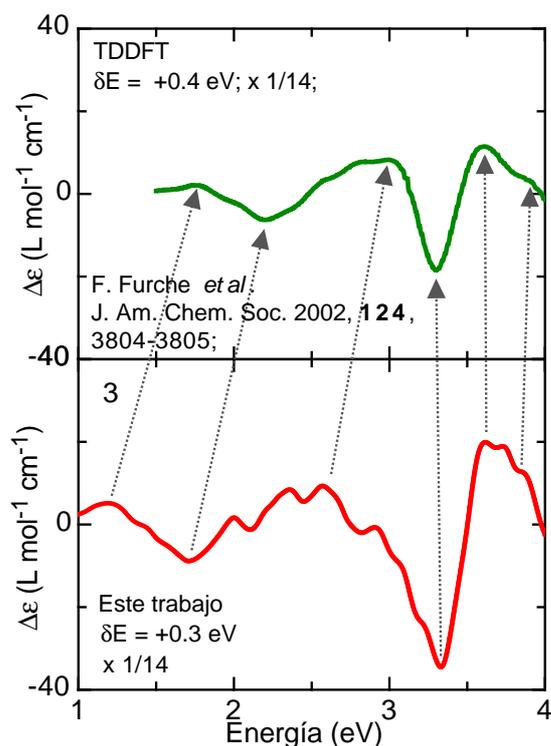


Figura 5.17: Comparación entre el EDC teórico del fullereno  $C_{84}(D_2)$  reportado por Furche y Ahlrichs [63] (curva verde) y el EDC del isómero 3 del fullereno  $C_{84}(D_2)$  calculado mediante nuestra metodología (curva roja).

efectuamos a nuestro EDC del isómero 3 el mismo rescalamiento que ellos aplican a su EDC de 1/14 y un corrimiento rígido de  $\delta E = +0.3$  eV. Obviamente no esperamos el mismo corrimiento rígido en energía debido a que ellos trabajan bajo el esquema de TDDFT. En la Figura 5.17 se comparan ambos EDC, donde se puede observar que:

- existe una buena concordancia en la intensidad de ambos EDC al emplear el mismo factor de rescalamiento de 1/14;
- nuestro EDC obtiene los mínimos alrededor de 2.2 eV y 3.3 eV al igual que los máximos alrededor de 3 eV y 3.6 eV;
- existe una buena concordancia entre ambos EDC en el intervalo entre 2.2 y 3 eV;
- la proporción entre mínimos de nuestro EDC es correcta al compararla con la de Furche y Ahlrichs, esto es, el mínimo alrededor de 3.3 eV es mayor que el situado a 2.2 eV; de igual manera ocurre con la proporción entre máximos, esto es, el máximo alrededor de 3.6 eV es mayor que el situado a 3 eV.

Cuadro 5.2: Diferencia de energía total entre los isómeros  $C_{84}(D_2)$  y el de menor energía.

Isómero	$\Delta E$ (eV)
1	+2.1341
2	+0.5553
3	+0.5597
4	0

Por lo anterior, podemos asegurar que Furche y Ahlrichs [63] emplearon el isómero 3 para calcular el EDC del fulereno  $C_{84}(D_2)$ .

Con respecto al EDC calculado por Jiemchoorj y Norman [46], a pesar que se basa en TDDFT, no reproduce adecuadamente todas las características que identifican al espectro experimental de Crassous *et al.*, (Figura 5.13). Además, al comparar nuestros EDC para los cuatro isómeros del fulereno  $C_{84}(D_2)$  (ver Figura 5.15) con el reportado por Jiemchoorj y Norman no es posible observar concordancia con alguno de los cuatro espectros, por lo que no es posible señalar cuál de los cuatro isómeros fue el que emplearon ellos para el cálculo de EDC. Cabe destacar que esta misma metodología fue la empleada por ellos mismos para el caso de la 3R-MCP y 3S-MCH, y que comparamos con nuestros resultados en la Sección 5.1, observando en general un buen comportamiento. Por lo tanto, consideramos que la metodología empleada por Jiemchoorj y Norman no es adecuada para el cálculo del EDC de sistemas relativamente grandes, como es el caso del fulereno  $C_{84}(D_2)$ , aunque probablemente lo sea para moléculas pequeñas. Esto quizás se deba a que la aproximación teórica empleada en su desarrollo no manifiesta una resolución adecuada para esta clase de sistemas considerablemente grandes en el número de átomos que lo forman.

Ahora bien, al revisar las energías totales obtenidas que resultan del proceso de relajación estructural para los cuatro isómeros del fulereno  $C_{84}(D_2)$ , observamos que el isómero 4 es el que manifiesta la energía total más baja y, por ello probablemente, la estructura más estable. Esto reafirmaría nuestra propuesta anterior, de que el EDC con mayor semejanza con el experimental correspondería al isómero 4, y por ello, sería el isómero obtenido por Crassous *et al.* Sin embargo, las energías totales de los cuatro isómeros son muy cercanas entre sí, exceptuando la correspondiente al isómero 1. En el Cuadro 5.2 se muestra la diferencia de energía total entre los cuatro isómeros, tomando como referencia la del isómero 4, que es el de menor energía.

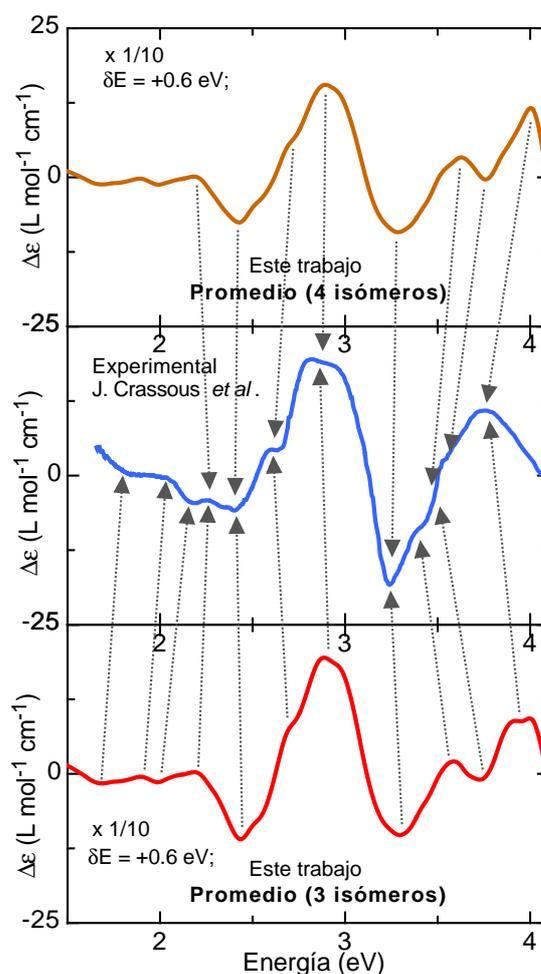


Figura 5.18: EDC promedio obtenido en este trabajo para el fullereno  $C_{84}(D_2)$  comparado con el EDC experimental. El panel superior muestra el EDC4, el panel inferior el EDC3 y el panel central el EDC experimental de Crassous *et al.* La concordancia es muy buena.

Supongamos entonces dos situaciones: una, en la que la muestra alcanzada por Crassous *et al.*, esté conformada por los cuatro isómeros  $C_{84}(D_2)$  en partes iguales; otra, en la que la muestra esté conformada por sólo los tres isómeros de más baja energía total igualmente en partes iguales. De ser así, en ambos casos la señal quiróptica experimental medida sería el promedio de los EDC individuales. En el panel superior de la Figura 5.18, se muestra el EDC promedio de los cuatro isómeros (EDC4) del  $C_{84}(D_2)$  obtenidos en este trabajo, mientras que en el panel inferior de la misma figura se muestra el EDC promedio de los tres isómeros (EDC3) de menor energía total (descartando la contribución del isómero 1), y se compara con el espectro experimental (panel central). Para realizar una mejor comparación efectuamos en ambos espectros un corrimiento rígido en energía de +0.6 eV y multiplicamos por un factor de 1/10 suavizando ambas curvas mediante una gaussiana con un parámetro de

0.15 eV. Al comparar los dos espectros promedio, EDC4 y EDC3, con el EDC experimental podemos observar que:

- la contribución del isómero 1 al EDC promedio es mínima, ya que no hay modificaciones importantes entre el EDC4 y el EDC3;
- por lo anterior, mediante nuestra metodología, no es posible la distinción entre el EDC de una mezcla de los cuatro isómeros  $C_{84}(D_2)$  o sólo los tres de menor energía;
- en general la comparación, ya sea a través del EDC4 o el EDC3, con el espectro experimental es muy buena; se puede observar el comportamiento descendente de la curva conforme crece en energía hasta antes de 2.5 eV, observando claramente los dos picos entre 2 y 2.3 eV, al igual que el mínimo alrededor de 2.5 eV y la estructura completa entre 2.5 y 3.3 eV, incluyendo el hombro alrededor de 2.6 eV y, posiblemente, el hombro existente en la curva experimental alrededor de 3.5 eV esté relacionado con el observado en nuestro resultado a través del mínimo situado en 3.6 eV;
- el ancho del pico central alrededor de 3 eV tanto en el EDC3 como en el EDC4 concuerda con el ancho en el EDC experimental;
- los dos picos que se observan alrededor de 3.6 y 4 eV tanto en el EDC3 como en el EDC4, podrían conformar el máximo alrededor de 3.8 eV que se observa en el EDC experimental; posiblemente estos picos no son detectados experimentalmente por problemas de resolución a altas energías.

Consideramos que nuestra metodología ofrece resultados superiores a los otros trabajos teóricos reportados para el caso del fulereno  $C_{84}(D_2)$ . Sin embargo, no es posible a través de nuestra metodología asegurar si el EDC experimental reportado por Crassous *et al.*, corresponde a un sólo isómero, el denotado como 4 en nuestro trabajo, o es el EDC promedio de los cuatro isómeros  $C_{84}(D_2)$  o sólo los tres de más baja energía. Aunado a esto, la discrepancia en la intensidad de la actividad óptica reportada para el EDC experimental respecto a los otros trabajos teóricos, incluido el nuestro, quizás asociada a la posibilidad de que la muestra experimental se tratara de una muestra racémica más que de un solo enantiómero, conlleva necesariamente a continuar y mejorar los resultados y técnicas experimentales en síntesis y separación de fulerenos quirales.

Por lo anterior, consideramos que nuestra metodología reproduce adecuadamente el comportamiento experimental reportado para el DC de fulerenos quirales, así como al comparar con otros trabajos teóricos, a un bajo esfuerzo computacional. Revisemos a continuación la viabilidad de nuestro desarrollo para calcular el EDC en fulerenos más grandes.

### 5.2.4. Fullerenos mayores

Una vez mostrados los resultados obtenidos mediante nuestra metodología al comparar con espectros experimentales de fullerenos, procedemos a verificar la posibilidad de realizar el cálculo de EDC en sistemas mayores, esto es, formados por un mayor número de átomos. En el Cuadro 5.3 se describen los 86 isómeros que presenta el fullereno  $C_{92}$  y los 450 isómeros del  $C_{100}$ , incluyendo la simetría puntual que presenta cada uno. En la Figura 5.19 se muestran los EDC obtenidos a través de nuestra metodología para el isómero del fullereno  $C_{92}(D_2)$  y del  $C_{100}(D_2)$  mostrados en la misma figura. Al igual que en el caso de los fullerenos anteriores, ambos EDC fueron suavizados mediante una gaussiana empleando un parámetro de 0.25 eV, donde se observa que la intensidad de los EDC obtenidos son del mismo orden que en los anteriores. Es importante señalar que ambos EDC son distinguibles entre sí, lo que nuevamente subraya la posibilidad de emplear esta metodología como una técnica de caracterización de fullerenos quirales.

Cuadro 5.3: Isómeros del Fullereno  $C_{92}$  y  $C_{100}$ .

$C_{92}$			$C_{100}$		
No. de isómeros	Grupo Puntual		No. de isómeros	Grupo Puntual	
37	$C_1$	quiral	336	$C_1$	quiral
27	$C_2$	quiral	62	$C_2$	quiral
1	$C_3$	quiral	3	$C_3$	quiral
4	$D_2$	quiral	9	$C_2$	quiral
5	$D_3$	quiral	1	$D_5$	quiral
1	T	quiral	1	T	quiral
8	$C_s$	aquiral	31	$C_s$	aquiral
2	$C_{2v}$	aquiral	5	$C_{2v}$	aquiral
1	$D_{2h}$	aquiral	1	$D_{2d}$	aquiral
			1	$D_{5d}$	aquiral

Para estos sistemas,  $C_{92}$  y  $C_{100}$ , el tiempo y demanda de cómputo creció de manera importante respecto al empleado para los anteriores fullerenos de menor orden y obviamente para las pequeñas moléculas orgánicas presentadas en la Sección 5.1. En el Cuadro 5.4 se especifican los tiempos de cómputo utilizados para cada uno de los sistemas hasta ahora descritos.

La viabilidad de obtener estos espectros para sistemas tan grandes brinda la versatilidad para que nuestro desarrollo trabaje con sistemas con un número mayor de átomos. Además,

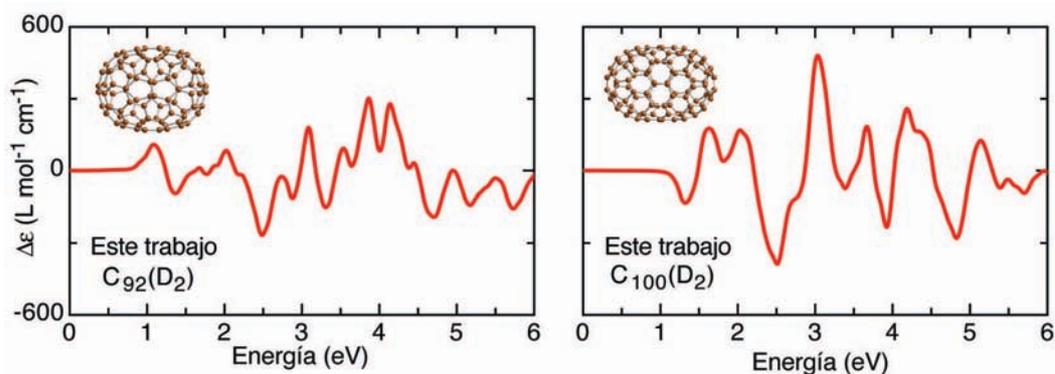


Figura 5.19: EDC del fulereno  $C_{92}(D_2)$  y  $C_{100}(D_2)$  obtenido mediante nuestra metodología.

como en el caso del fulereno  $C_{84}(D_2)$ , es posible a través de nuestra metodología realizar el cálculo de diferentes isómeros debido a la relativamente baja demanda computacional de nuestro desarrollo. Esto tendría enormes ventajas, ya que como se mostró para el fulereno  $C_{84}(D_2)$ , es posible que las muestras experimentales obtenidas sean formadas por una colección de diferentes isómeros quirales, por lo que el EDC medido sería un promedio de los EDC individuales. La posibilidad de realizar este tipo de cálculos con sistemas relativamente más grandes, como fulerenos o nanopartículas pasivadas, dentro del esquema de TDDFT sería prácticamente imposible debido a la enorme demanda computacional necesaria para llevar a cabo este tipo de procesos.

Cuadro 5.4: Tiempo de cómputo demandado.

<i>Sistema</i>	<i>No. de átomos</i>	<i>Tiempo en segundos</i>
3R-MCP	17	23
3S-MCH	20	32
$C_{60}$	60	7280
$C_{76}$	76	18050
$C_{84}$	84	26000
$C_{92}$	92	37250
$C_{100}$	100	52920

De este modo mostramos que nuestro desarrollo basado en DFT brinda muy buenos resultados demandando un menor esfuerzo computacional respecto a teorías más específicas para estos casos como es TDDFT.

## Capítulo 6

# Dicroísmo circular electrónico en nanopartículas de oro

Desde que fueron descubiertas las nanopartículas de oro, creció de inmediato el interés por el estudio de sus propiedades físicas. La razón principal de esto radica en que son excelentes candidatos como nuevos y poderosos catalizadores y en el diseño de biosensores, entre otras diferentes aplicaciones en nanotecnología [5]. Sin embargo, al igual que en la mayoría de los sistemas nanoestructurados, existe en algunos casos el problema de caracterizar estos sistemas una vez alcanzada su síntesis, debido a que las metodologías cotidianas de caracterización como microscopía o espectroscopía son insuficientes, en general, a nivel nanométrico. Como fue ya mostrado para el caso de fulerenos quirales, el dicroísmo circular se muestra como una herramienta importante para caracterizar sistemas nanométricos quirales, y el caso de cúmulos de oro no es ajeno a ésta posibilidad. Analicemos, como fue anticipado en la Sección 1.2, los resultados obtenidos en este trabajo para dos situaciones particulares.

### 6.1. Caracterización del cúmulo aniónico $\text{Au}_{34}^-$

En la Sección 1.2 ya se planteó el problema existente en torno a este cúmulo aniónico. A manera de síntesis, el interés en el estudio del cúmulo de oro  $\text{Au}_{34}^-$  radica en el hecho de que manifiesta, de manera intensa, propiedades de adsorción que en otros cúmulos no se observan (mucho menos en el oro en bulto), asociadas primeramente al electrón extra. Sin embargo, la controversia surge al tratar de caracterizar la estructura que tal cúmulo exhibe. Esto resulta de vital importancia, pues todas sus propiedades físicas girarán en torno a la geometría que presente el cúmulo.

Como fue mencionado anteriormente, los dos grupos que describen la configuración ab-

soluta del  $\text{Au}_{34}^-$  manifiestan que la estructura es quiral. Sin embargo Lechtken *et al.* [18], utilizando cálculos obtenidos mediante TDDFT y técnicas experimentales como PES<sup>1</sup> y TIED<sup>2</sup> concluyen que la simetría puntual es tipo  $C_3$ , que es quiral, para el cúmulo de menor energía, mientras que Gu *et al.* [19], utilizando igualmente resultados experimentales de PES y DFT señalan que el cúmulo de menor energía es de simetría  $C_1$ , igualmente quiral. Por otro lado, Santizo *et al.* [64], trabajo en el cual participamos como coautores, utilizando:

- DFT bajo la aproximación del gradiente generalizado (GGA);
- pseudopotencial escalar relativista que conserva la norma;
- base doble- $\zeta$  polarizada; y
- con parametrización tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE);

dentro del código SIESTA, obtienen 9 isómeros de menor energía, donde la diferencia en energía entre el de mayor y menor energía es de apenas 0.638 eV. Sin embargo, la diferencia de energía entre los dos isómeros más estables, los de más baja energía, es tan sólo de 0.031 eV. El segundo isómero de menor energía manifiesta una simetría tipo  $C_3$ , mientras que la estructura del cúmulo más estable es de simetría  $C_1$  [64]. Esto es acorde a los resultados obtenidos por Lechtken *et al.* [18] y Gu *et al.* [19]. Sin embargo, las comparaciones de los resultados teóricos obtenidos hasta ahora con los resultados experimentales alcanzados por medio de PES, no han sido capaces de distinguir de manera contundente cuál es la estructura de mínima energía del cúmulo  $\text{Au}_{34}^-$ . En la Figura 6.1 se observa la comparación reportada por Santizo *et al.*, [64], que se hace para la función de dispersión molecular<sup>3</sup> calculada para tres isómeros del cúmulo  $\text{Au}_{34}^-$ , incluidos los dos de más baja energía. Claramente, no es posible distinguir de manera contundente entre los tres isómeros únicamente empleando la función de dispersión molecular. Igualmente Lechtken *et al.*, compararon la función de dispersión molecular calculada con la obtenida experimentalmente [18], en donde se observan espectros muy similares entre sí y con respecto al experimental, por lo que resulta muy difícil caracterizar estas nanopartículas a través de esta metodología.

Ante el problema de que la técnica de función de dispersión molecular es incapaz de distinguir entre los isómeros de menor energía, nuestra participación en el trabajo de Santizo

---

<sup>1</sup>PES, de sus siglas en inglés Photo Electronic Spectroscopy, espectroscopía de fotoelectrones.

<sup>2</sup>TIES, de sus siglas en inglés Trapped Ion Electron diffraction, difracción electrónica por atrapamiento de iones.

<sup>3</sup>La función de dispersión molecular es lo que se conoce como factor de estructura. El factor de estructura, que está relacionado con la posición de los átomos, describe la manera como la radiación incidente es dispersada por éstos.

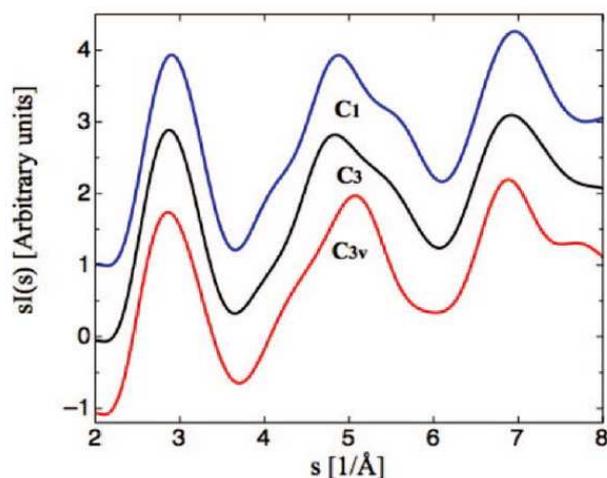


Figura 6.1: Función de dispersión molecular calculada para los isómeros  $C_1$ ,  $C_3$  y  $C_{3v}$  del cúmulo  $Au_{34}^-$ . Extraído de Santizo *et al.*, [64].

*et al.* [64], consistió en calcular el espectro de absorción y el de dicroísmo circular (EDC) de ambos isómeros de simetría  $C_1$  y  $C_3$ , para así mostrar que éstos exhiben actividad óptica, a través de la cual, podrían ser distinguidos y caracterizados. En la Figura 6.2 se muestran los dos isómeros del cúmulo  $Au_{34}^-$  que empleamos en el siguiente análisis, e incluimos el cúmulo  $C_{3v}$  que es tipo fcc, por lo que es aquiral. Este arreglo es también un isómero obtenido para el cúmulo  $Au_{34}^-$ , aunque con una diferencia en energía de 0.96 eV respecto al  $C_1$ . Lo incluimos en el análisis sólo como referencia de un isómero aquiral del cúmulo  $Au_{34}^-$ .

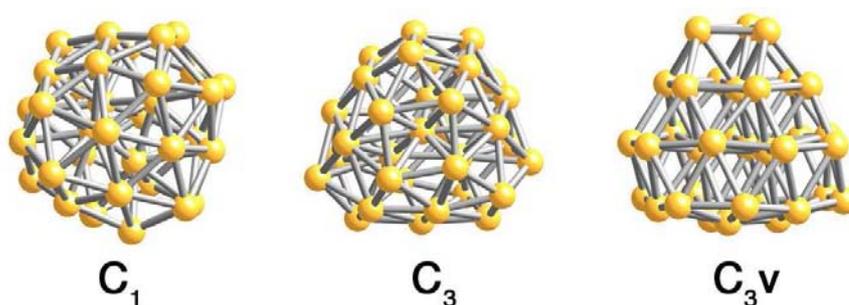


Figura 6.2: Diferentes simetrías alcanzadas para el cúmulo  $Au_{34}^-$ . El de simetría puntual  $C_1$  es el reportado como el de menor energía por Gu *et al.*, y Garzón *et al.*

Para verificar la actividad óptica de estos tres cúmulos, se procedió a calcular el EDC mediante nuestra metodología. Para ello, empleamos

- DFT bajo la aproximación del gradiente generalizado (GGA);

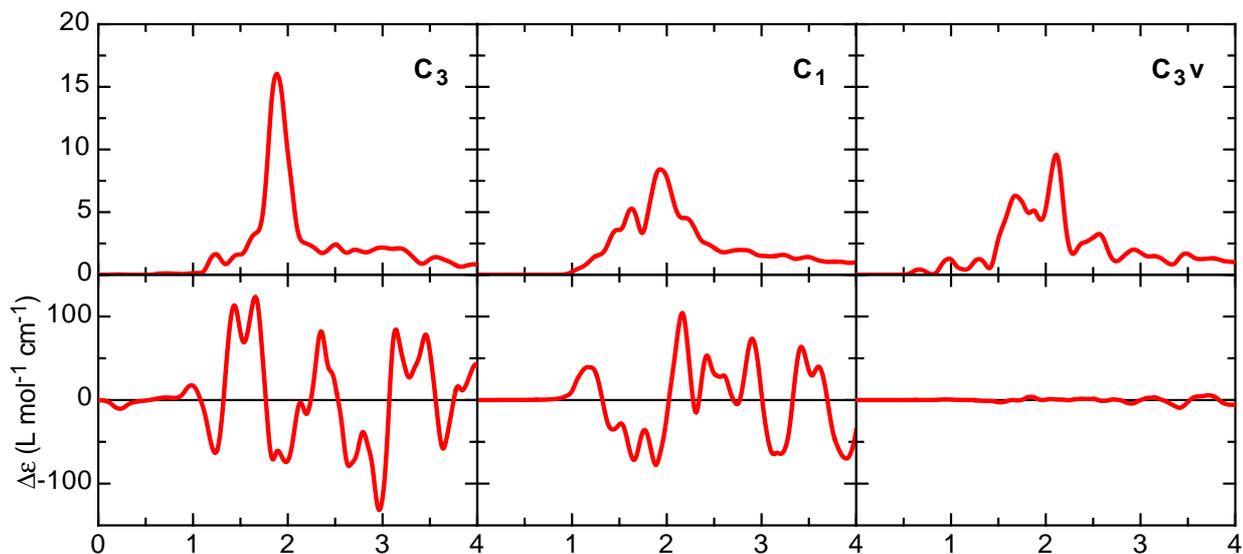


Figura 6.3: Parte imaginaria de la función dieléctrica y el EDC calculado para el cúmulo  $\text{Au}_{34}^-$  de las tres simetrías. En el lado izquierdo el isómero  $C_3$ , al centro el  $C_1$  y en el lado derecho el  $C_{3v}$ . En cada caso, el panel superior corresponde al espectro de absorción y el panel inferior corresponde al EDC.

- pseudopotencial escalar relativista que conserva la norma;
- base doble- $\zeta$  polarizada; y
- con parametrización tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE);

siguiendo las mismas condiciones que utilizaron Santizo *et al.*, [64]. En los paneles superiores de la Figura 6.3 observamos la parte imaginaria de la función dieléctrica de los tres cúmulos, que está directamente relacionada con el espectro de absorción del sistema, mientras que en los paneles inferiores de la misma Figura 6.3 se muestran los respectivos EDC. La parte imaginaria de la función dieléctrica es calculada dentro del propio código SIESTA a través del producto entre los elementos de matriz  $\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\alpha | n \rangle$ . Debido a que estos sistemas son isotrópicos, calculamos la función dieléctrica para 100 diferentes orientaciones del cúmulo obteniendo una función dieléctrica promedio, lo que simula la señal detectada experimentalmente por una colección de estos cúmulos orientados aleatoriamente. Tanto la parte imaginaria de la función dieléctrica como los EDC fueron suavizados mediante una gaussiana empleando un parámetro de 0.15 eV, al igual que sus correspondientes espectros de la parte imaginaria de la función dieléctrica. Como era de esperarse, el EDC del cúmulo  $C_{3v}$  es nula debido a que presenta un plano de simetría, mientras que los cúmulos  $C_1$  y  $C_3$  exhiben actividad óptica debido a su simetría quiral, siendo éstas claramente distinguibles entre sí. La actividad óptica del isómero  $C_3$  comienza alrededor de 0.9 eV y su primer pico

importante es negativo a 1.25 eV, el cual está relacionado con la primera transición electrónica observada en el espectro de absorción. La estructura negativa en el EDC alrededor de 1.9 eV está relacionada con el intenso pico en absorción a la misma energía. A mayores energías, el EDC cambia de signo de manera alternante. De manera diferente al isómero  $C_3$ , el EDC del isómero  $C_1$  comienza con un pico positivo a 1.2 eV, seguido de una estructura negativa de 3 picos a 1.4, 1.6 y 1.9 eV. Igualmente, a energías mayores el EDC cambia de signo de manera alternante. En todos los casos, no encontramos una correlación entre la forma del espectro de absorción y la magnitud de los picos positivos y negativos en el EDC. Es importante resaltar que el EDC calculado para estos isómeros quirales presentan la misma magnitud que en moléculas orgánicas como 3R-metilciclopentanona, EDC reportado por Jiemchoorj y Norman [46] y discutido en este trabajo en la Sección 5.1.

Debido a que los EDC de los cúmulos  $C_3$  y  $C_1$  son distinguibles y diferentes, se espera que en un futuro cercano sean desarrollados métodos de separación de enantiómeros más eficientes, con el fin de medir la actividad óptica de estos cúmulos de oro puros. Dado que los métodos experimentales de TIED y PES no han sido capaces de distinguir entre las dos estructuras que teóricamente aparecen como las de menor energía, la comparación con el EDC experimental ayudaría a aclarar este problema.

## 6.2. Origen de la actividad óptica en cúmulos de oro puros y pasivados.

Como fue descrito en la Sección 1.2 y analizado en la sección anterior para el caso del cúmulo  $Au_{34}^-$ , se ha publicado evidencia experimental y teórica de la existencia de cúmulos puros quirales [12]. Desde el año 2000 en que Schaaff y Whetten [11] mostraron evidencia experimental de una intensa actividad óptica en nanopartículas de oro pasivadas con glutatiol, ha crecido el interés por estudiar su origen. En la Sección 1.2.2 se resumieron las tres principales propuestas para explicar el origen de la actividad óptica en cúmulos de oro puros y pasivados. Éstas son la existencia de un núcleo intrínsecamente quiral del cúmulo, la existencia de un campo disimétrico o la existencia de una cierta localidad quiral. Al final de la presente sección, se muestra evidencia que favorece el origen de tal actividad óptica a un núcleo quiral propio o inducido en el cúmulo. Los resultados obtenidos en la presente sección ya han sido aceptados para ser publicados [65].

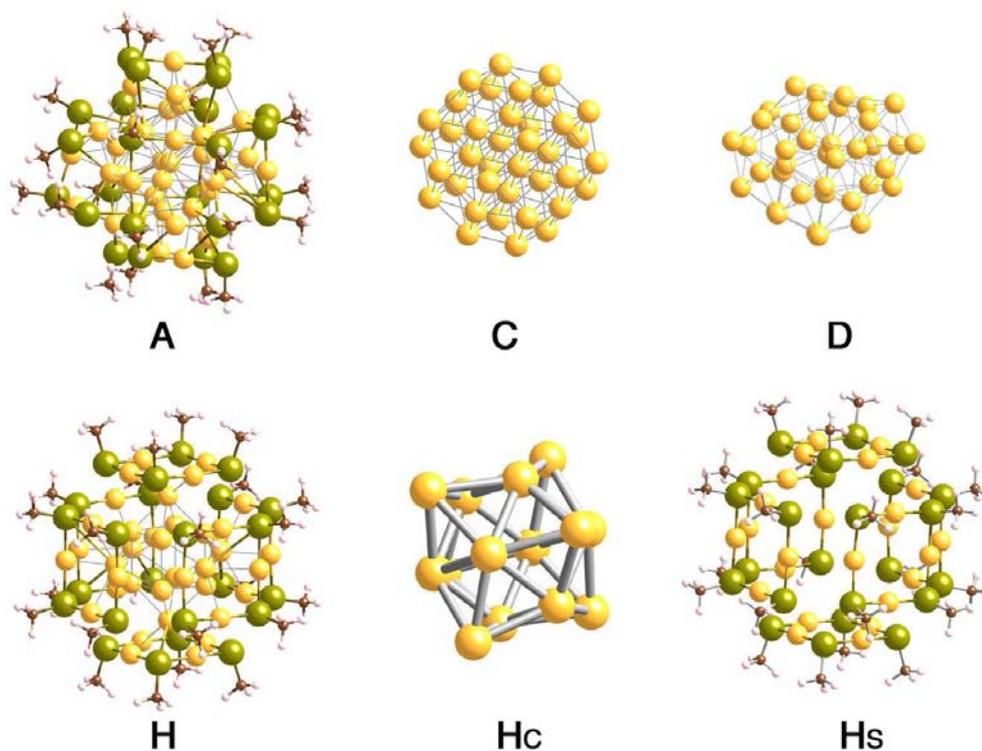


Figura 6.4: Los dos modelos estructurales del  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ . Las estructuras de la fila superior corresponden a las reportadas por Garzón *et al.*, siendo **A** el cúmulo pasivado  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ , que proviene del proceso de pasivación del cúmulo **C** con los 24  $(\text{SCH}_3)$  y **D** es el  $\text{Au}_{38}$  puro de menor energía, de simetría  $C_s$  (aquiral). En la fila inferior se muestra **H** el cúmulo pasivado  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$  reportado por Häkkinen *et al.* [66], siendo **Hc** el núcleo de catorce átomos de oro y **Hs** la capa externa de 24  $\text{Au}(\text{SCH}_3)$ .

Dada la potencialidad de nuestro desarrollo para realizar el cálculo del EDC en estructuras relativamente grandes y su rapidez para sistemas pequeños, podemos abordar el estudio analizando diferentes arreglos estructurales. Para ello, estudiaremos el caso del cúmulo de oro pasivado  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$  que consta de 38 átomos de oro, 24 de ellos externos que se encuentran ligados a 24 metiltioles  $(\text{SCH}_3)$  y para el que existen hasta la fecha cinco modelos estructurales [13, 20, 66, 67, 68, 69], los cuales, cada grupo siguiendo diferentes metodologías, establecen que alcanzan el de mínima energía. Sin embargo, en este trabajo sólo analizamos dos de ellos: el modelo propuesto por Garzón *et al.* [13, 20], y el modelo propuesto por Häkkinen *et al.* [66]. La razón principal por la cual estudiamos estos dos modelos es porque, como se describirá posteriormente, son dos casos extremos: uno de ellos es de estructura desordenada, esto es de baja simetría tal que es quiral (ver sección 2.3), mientras que el otro es de estructura altamente simétrica. Ambos modelos presentan un tamaño similar a los reportados experimentalmente, entre 1 y 1.5 nm, y se muestran en la Figura 6.4. El cúmulo

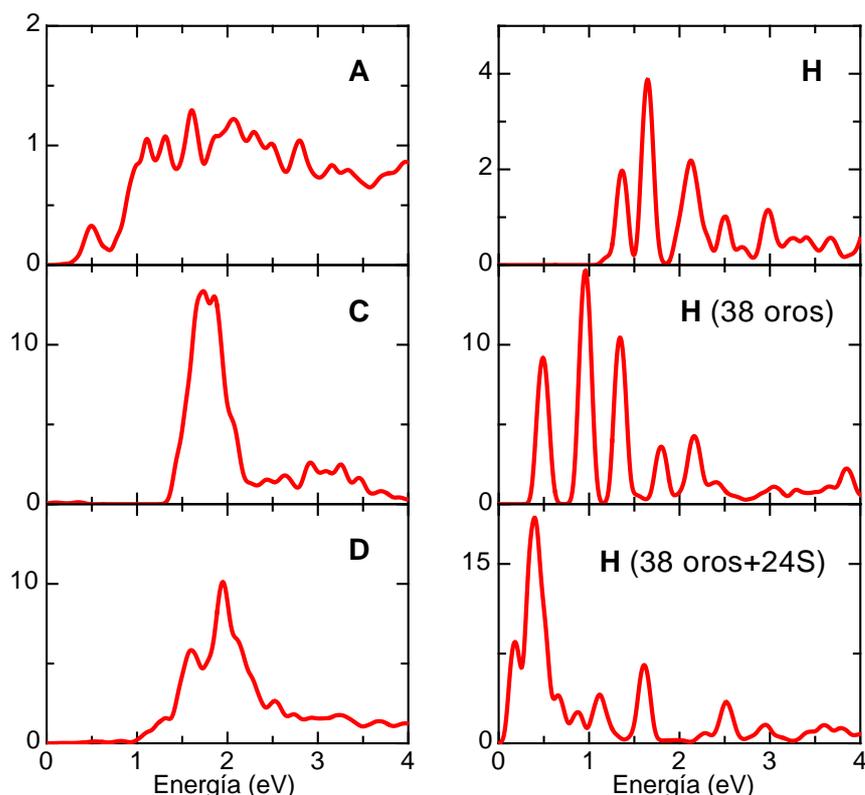


Figura 6.5: Parte imaginaria de la función dieléctrica para los dos modelos del  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$ . Los espectros de la columna de la izquierda corresponden a **A**, **C** y **D**, mientras que en la columna derecha se muestra el espectro para **H** en el panel superior, al centro sólo los 38 átomos de oro de **H** y en el panel inferior los 38 átomos de oro ligados a los 24 azufres en **H**.

denominado **A** corresponde al reportado por Garzón *et al.* [13, 20], el cual fue obtenido usando:

- DFT bajo la aproximación del gradiente generalizado (GGA);
- pseudopotencial escalar relativista que conserva la norma;
- base doble- $\zeta$  polarizada; y
- con parametrización tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Este cúmulo pasivado con moléculas de  $\text{SCH}_3$  es quiral y fue alcanzado a partir del proceso de relajación del cúmulo aquiral con simetría  $\text{Oh}$ , mostrado en la misma Figura 6.4 como **C**, interactuando con 24 moléculas de  $\text{SCH}_3$ , mientras que el cúmulo puro (sin pasivar) de menor energía presenta una simetría  $\text{Cs}$ , mostrado como **D**; pero bajo el proceso de pasivación con  $\text{SCH}_3$  se transforma en un sistema de mayor energía.

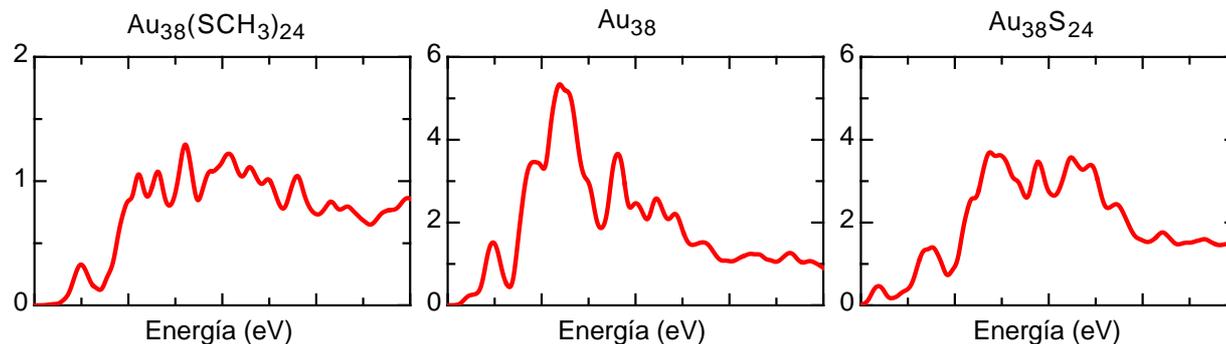


Figura 6.6: Parte imaginaria de la función dieléctrica para diferentes arreglos del modelo **A**. A la izquierda el espectro del arreglo completo, al centro el espectro de sólo los 38 átomos de oro y a la izquierda el correspondiente a los 38 átomos de oro ligados a los 24 azufres.

El segundo cúmulo a analizar, denotado por **H** en la Figura 6.4, es el reportado por Häkkinen *et al.* [66]. Consiste en un núcleo de catorce átomos de oro, denotado como **Hc**, con estructura cúbica con un átomo de oro en cada vértice, además de otros seis colocados en el centro de cada cara del cubo anterior. Este núcleo es protegido con una capa externa formada por 24 moléculas de Au-SCH<sub>3</sub>, denotada como **Hs** en la Figura 6.4. Esta estructura fue obtenida por Häkkinen *et al.*, usando:

- DFT bajo la aproximación del gradiente generalizado (GGA);
- pseudopotencial escalar relativista que conserva la norma;
- con parametrización tipo Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE); y
- optimización de simetría no restringida.

Ambas estructuras **A** y **H** se encuentran muy cercanas entre sí en energías, siendo la estructura **A** menor que **H** por 0.5 eV [65].

Para realizar tanto el espectro de la parte imaginaria de la función dieléctrica como el EDC de los diferentes arreglos que presentamos, utilizamos los mismos parámetros empleados por Garzón *et al.* [13, 17], que fueron descritos párrafos arriba. Cada espectro fue suavizado mediante una gaussiana empleando un parámetro de 0.15 eV. En la Figura 6.5 se muestra la parte imaginaria de la función dieléctrica, que está directamente relacionada con la absorción del sistema, obtenida para **A**, **C**, **D** y para diferentes arreglos de **H**. Al comparar directamente el espectro de **A** y **H** (ambos páneles superiores), se observa que ambos son diferentes y distinguibles, de tal modo que el primero muestra un comportamiento de banda continua mientras que el segundo manifiesta un espectro de picos bien definidos. Los picos

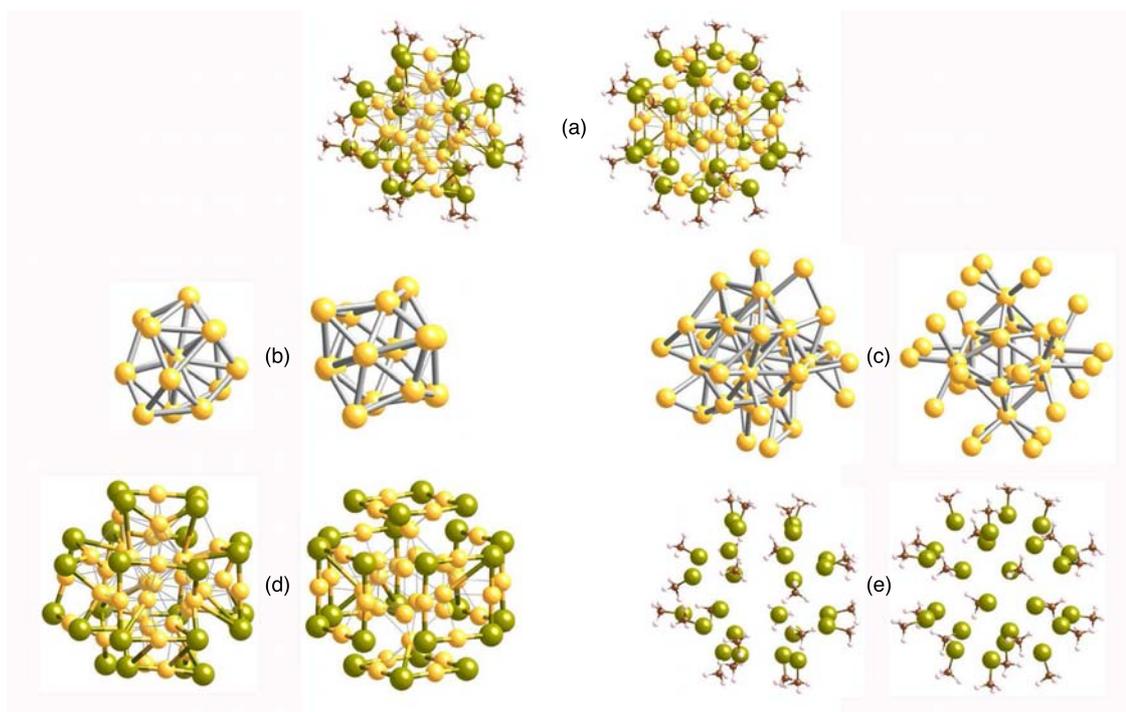


Figura 6.7: Diferentes arreglos estructurales empleados para calcular el EDC. Para cada par, la estructura de la izquierda corresponde al arreglo **A** y a la derecha al **H**. El par (a) corresponde a los arreglos **A** y **H** completos, (b) es el núcleo del cúmulo de 14 átomos de oro, en (c) el arreglo de los 38oros, en (d) los 38oros anteriores ligados a 24 azufres y en (e) los 24  $\text{SCH}_3$ .

en el arreglo **H** son característicos de transiciones electrónicas asociadas a estados moleculares degenerados. Esta degeneración se origina en el arreglo atómico altamente simétrico que este cúmulo pasivado presenta. Cuando tal arreglo altamente simétrico se rompe, se pierde la degeneración de los estados moleculares dispersándose unos de otros ligeramente, transformándose la estructura de picos en una estructura de banda continua como la mostrada en **A**. Otra característica importante es que la absorción disminuye conforme la simetría se rompe. Este comportamiento también se observa para los arreglos **C** y **D** (panel central e inferior a la izquierda), donde el gap óptico menor se observa en **D**, para el cual la intensidad de la absorción disminuye y además se ensancha.

En la columna de la derecha al centro de la Figura 6.5 se observa el espectro de absorción de los 38 átomos de oro que integran a **H**. En él se observa una estructura de picos bien definida similar a la mostrada por el cúmulo completo **H** (panel superior derecho) pero con variaciones, incluyendo un gap óptico más pequeño de sólo 0.5 eV. En el panel inferior derecho se observa el espectro de absorción para los 38oros ligados a los 24 azufres en el arreglo estructural **H**. En este caso, el gap óptico llega a ser más pequeño que en el caso de

sólo los 38 oros y la estructura de picos desaparece parcialmente. Sin embargo, cuando los átomos de azufre son pasivados con los metiles para completar el cúmulo **H**, el gap óptico se abre y la estructura de picos aparece nuevamente. Por ello, la principal contribución a la absorción óptica es debida a los átomos de oro que está ligeramente modulada por los átomos ligandos, especialmente en el gap óptico y en las intensidades, pero no en la forma. El mismo comportamiento se observa para las estructuras correspondientes del modelo **A** como se observa en la Figura 6.6. En ella observamos la parte imaginaria de la función dieléctrica para el arreglo **A** (panel izquierdo), al centro sólo los 38 átomos de oro del arreglo **A** y a la derecha los 38 átomos de oro ligados a los 24 azufres en **A**. Al igual que en el caso de los diferentes arreglos de **H**, la forma del espectro es consecuencia de los átomos de oro, mientras que los átomos ligandos, tanto azufre como metiles, abren el gap óptico y modulan las intensidades. Por lo anterior, se espera que la actividad óptica en el mismo intervalo de energía estaría asociada principalmente a los átomos de oro más que a los átomos ligandos.

Comencemos el análisis de la actividad óptica generada por los cúmulos pasivados **A** y **H**. Para obtener diferente información con respecto a su estructura, calculamos mediante la metodología presentada a lo largo de este trabajo diferentes arreglos que integran a ambos sistemas. Cada uno de estos arreglos estructurales pueden observarse en los paneles (a)-(e) de la Figura 6.7. La Figura 6.8 muestra los EDC para los arreglos **A** y **H** en el panel superior (a). Primeramente se puede observar que ambos EDC son diferentes y distinguibles entre sí, lo que muestra nuevamente la posibilidad de que los arreglos estructurales **A** y **H** sean caracterizados a través de esta metodología. La actividad óptica del arreglo **A** resulta mayor que la del arreglo **H**, debido probablemente a la fuerte distorsión estructural que se genera por el proceso de pasivación de un arreglo aquiral con  $(\text{SCH}_3)_{24}$  [13, 20]. Igualmente se observa al comparar ambos espectros en (a) que el pico de mayor intensidad en el arreglo **A** se encuentra entre 2.8 y 3.2 eV, mientras que el respectivo para **H** se encuentra alrededor de 3.5 eV, aunque la intensidad es mucho mayor en el primero. En los paneles (b) de la Figura 6.8 mostramos el EDC generado por el núcleo de 14 átomos de oro para ambos modelos. El núcleo de 14 átomos para el modelo **A** se refiere a los 14 átomos que no están ligados a ningún átomo de azufre. Claramente se observa que la actividad óptica del núcleo de **H** es nula debido a la simetría cúbica que éste presenta, mientras que el correspondiente a **A** muestra actividad óptica a partir de 1.5 eV que se incrementa conforme crece la energía incidente. Sin embargo, la intensidad en el EDC generado por el núcleo desordenado de 14 átomos de oro en el arreglo **A** es de menor intensidad que el del arreglo completo mostrado en (a). En la parte (c) de la Figura 6.8 se observa el EDC de los 14 átomos de oro del núcleo más los 24 oros externos. Ahora ambos espectros muestran clara actividad óptica; sin em-

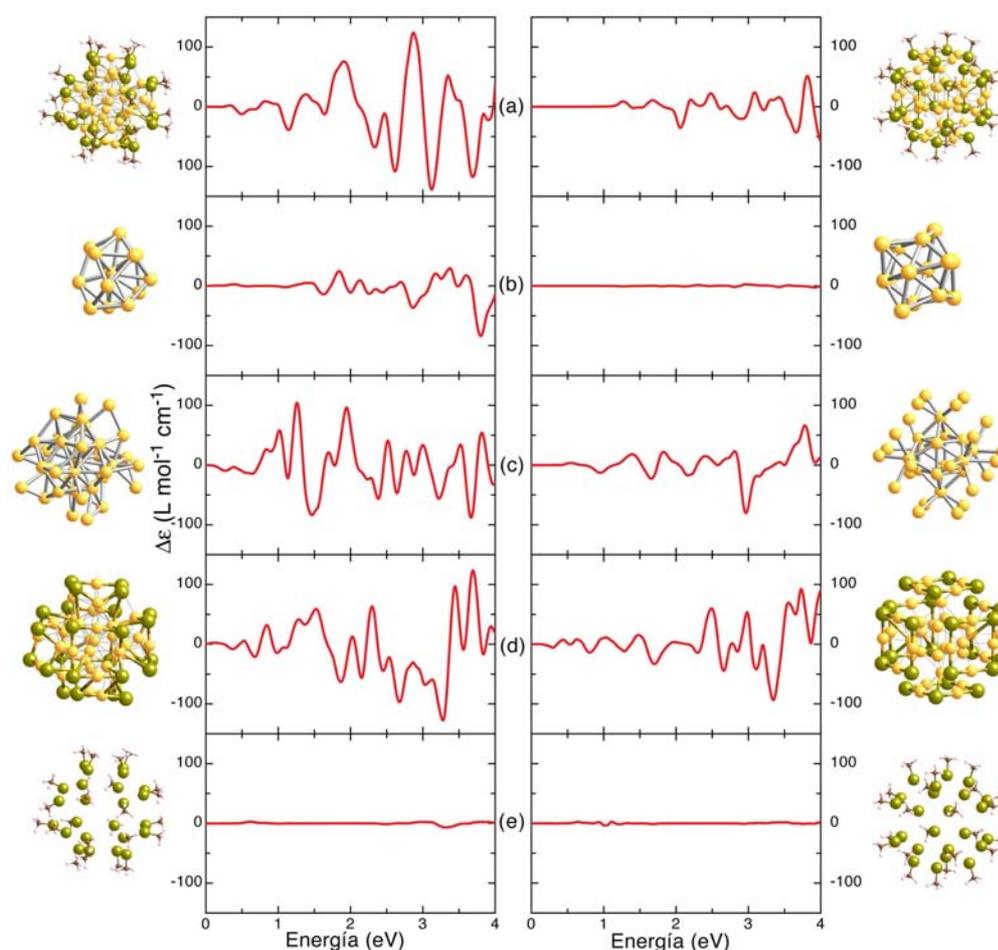


Figura 6.8: EDC para diferentes arreglos de los modelos **A** (columna izquierda) y **H** (derecha). Los paneles (a) corresponden a los arreglos **A** y **H** completos, en (b) se muestra el núcleo del cúmulo de 14 átomos de oro, en (c) el arreglo de los 38oros, en (d) los 38oros en (c) ligados a 24 azufres y en (e) los 24 SCH<sub>3</sub> solos.

bargo, el EDC respectivo de **A** es mayor en intensidad y en número de picos que el mostrado por **H**. Ahora, si los 24oros externos son ligados a los 24 azufres, los correspondientes EDC son ligeramente modificados como se observa en el panel (d), volviéndose más intensos y el gap óptico se hace más pequeño, el cual finalmente se abre cuando los 24 átomos de azufre son pasivados con los metiles para completar la estructura **A** y **H** dada en (a). Finalmente, en los paneles (e) se muestra el EDC proveniente de los 24 tioles únicamente, el cual es nulo como se espera para este intervalo de energía, debido a que este tipo de moléculas absorben principalmente en el ultravioleta. En la Figura 6.9 se muestran el EDC de otros arreglos para el caso del cúmulo **H**. En el panel (a) se observa el EDC que exhibe la estructura de los 24oros de la capa externa, que es en general del mismo orden que el mostrado por el sistema completo (Figura 6.8(a)); mientras que en el panel (b), que corresponde al EDC de

la estructura formada por los 24 oros externos ligados a los 24 tioles,  $(\text{Au}(\text{SCH}_3))_{24}$ , se observa una actividad óptica totalmente nula a bajas energías, la cual se incrementa de forma notable a partir de 3.2 eV de energía. En el panel (c) se muestra el EDC a altas energías del arreglo de los 24 tioles,  $(\text{SCH}_3)_{24}$ , y que es continuación en energía del EDC en la Figura 6.8(e), donde se puede observar que sí presenta actividad óptica a altas energías, mientras que a bajas energías no. En el panel (d) se tiene el espectro del arreglo  $(\text{Au}(\text{SCH}_3))_{24}$ , y que es continuación en energía del EDC del panel (b) de la misma Figura. Es importante señalar que este último arreglo exhibe una gran actividad óptica a altas energías, como se observa en la escala del DC de ese mismo panel.

Al comparar el EDC del arreglo de la capa externa de 24 oros, Figura 6.9(a), con el espectro formado por el arreglo  $(\text{Au}(\text{SCH}_3))_{24}$ , Figura 6.9(b), se observa que la actividad óptica que exhiben los 24 oros solos, es modulada a cero a bajas energías y a valores mayores a altas energías una vez que se ligan con los 24 tioles. Sin embargo, pese a que a bajas energías la estructura  $(\text{Au}(\text{SCH}_3))_{24}$  no exhibe actividad óptica, Figura 6.9(b), una vez que se considera el núcleo de 14 átomos de oro, se vuelve ópticamente activo a partir de 1.2 eV reduciendo la intensidad de su espectro a altas energías (Figura 6.8(a)).

Por todo lo anterior, podemos concluir que la principal contribución al EDC, tanto en el arreglo **A** propuesto por Garzón *et al.*, como en el modelo **H** propuesto por Häkkinen *et al.*, proviene de los 38 átomos de oro para el primero y únicamente de la capa externa de los 24 átomos de oro para el último. Cuando los 24 azufres se ligan a la capa de 24 oros externos, el EDC cambia ligeramente. Finalmente, la pasivación de los azufres con los metiles abre el gap óptico, pero sin modificar en general el comportamiento del EDC, del mismo modo que fue mostrado para el caso del espectro de absorción. Es interesante resaltar que, a pesar de que ambos modelos **A** y **H** son estructuralmente diferentes, el primero formado por un núcleo de 38 átomos desordenados pasivados con  $(\text{SCH}_3)_{24}$  y el segundo formado por un núcleo ordenado de 14 átomos de oro y una capa externa tipo “organicometalica” de  $(\text{Au}(\text{SCH}_3))_{24}$ , en ambos modelos la principal contribución de actividad óptica proviene de los átomos de oro.

Observando detenidamente las segundas estructuras de cada par en la Figura 6.7, es decir las correspondientes al modelo **H**, uno podría esperar que los arreglos respectivos de este modelo no exhibirían actividad óptica debido a que muestran una estructura altamente simétrica. Sin embargo, del análisis anterior, para este caso es claro que el núcleo de 14 átomos se mantiene ordenado, pero la capa externa de 24 oros es modificada ligeramente en su arreglo estructural por los ligandos, manifestando actividad óptica, la cual debe ser

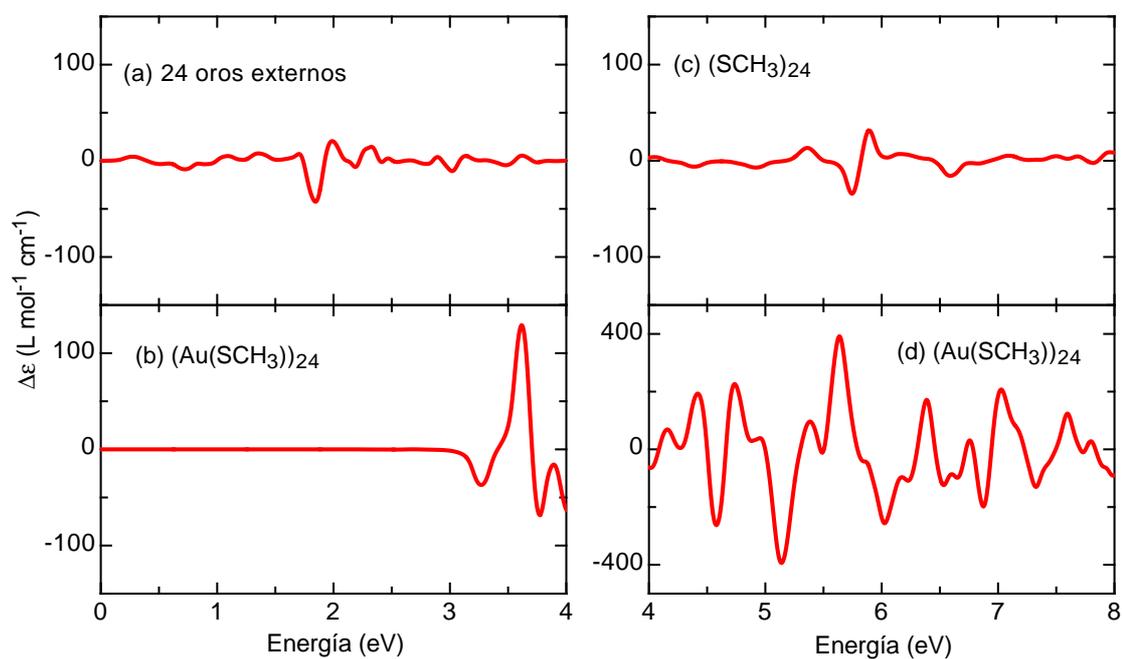


Figura 6.9: EDC para otros arreglos del cúmulo **H**. En (a) se muestra el EDC del sistema formado por los 24oros de la capa externa; en (b) se observa el EDC de los 24oros de la capa externa ligados a los 24 tioles, denotado como  $(\text{Au}(\text{SCH}_3))_{24}$ ; en (c) el arreglo de los tioles y en (d) el arreglo  $(\text{Au}(\text{SCH}_3))_{24}$ , estos dos últimos a altas energías.

incrementada en cierta forma por el núcleo de 14 átomos de oro.

# Capítulo 7

## Conclusiones y perspectivas

A lo largo de este trabajo, hemos desarrollado los fundamentos teóricos del dicroísmo circular electrónico a través del tensor de rotación  $\langle n|\mu_\alpha|j\rangle\langle j|m_\alpha|n\rangle$  propuesto por Rosenfeld, considerando al espectro de dicroísmo circular como un problema de dispersión como lo desarrolla Barron en su texto obligado [29], en el que resume la teoría de toda actividad óptica. Además, mostramos la aproximación que hemos empleado a través del conmutador dado por la ecuación (4.3.3) para construir el tensor de Rosenfeld en el espacio de coordenadas, así como la simplificación necesaria para sistemas isotrópicos, concluyendo con la ecuación (4.3.20) que calcula el espectro de dicroísmo circular en unidades de  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , que son por lo general en las que se expresan los resultados experimentales.

Como fue mostrado a lo largo de todo el Capítulo 5, nuestro desarrollo reproduce los resultados esperados para sistemas aquirales (un espectro nulo, como es para el caso del 3-MCH aquiral y los fulerenos  $C_{60}$ ,  $C_{76}$  (Td) y  $C_{84}$  ( $D_{2d}$ )) y para enantiómeros (que los espectros difieran entre sí solo por un signo). Del mismo modo, comparamos nuestra metodología con otros espectros calculados dentro del esquema de TDDFT para moléculas orgánicas pequeñas observando una buena concordancia en los resultados. De igual modo, comparamos nuestro resultado para el caso del fullereno  $C_{76}$  ( $D_2$ ) y  $C_{84}$  ( $D_2$ ) con otros resultados teóricos, obteniendo un espectro más detallado y que en general sigue el patrón del espectro teórico reportado. Al comparar nuestros resultados para ambos fulerenos con los espectros experimentales reportados, observamos una gran concordancia como ya fue discutido en las secciones correspondientes, por lo que es posible a través de nuestra metodología analizar los propios EDC experimentales, con el fin de caracterizar sistemas moleculares quirales, o inclusive de mejorar las técnicas de síntesis y separación de estos sistemas.

Igualmente mostramos que nuestro desarrollo es capaz de obtener el espectro de fulerenos

de mayor orden, como fue el caso de los fulerenos  $C_{92}$  y  $C_{100}$  ambos de simetría ( $D_2$ ). Por ello, concluimos que nuestra metodología es capaz de estudiar sistemas isotrópicos de un gran número de átomos, con una demanda computacional relativamente mediana.

Para el caso particular del cúmulo de oro aniónico  $Au_{34}^-$ , como fue discutido en la Sección 6.1, sería posible distinguir mediante la presente metodología y en conjunción con el EDC experimental, cuál resulta ser la estructura más estable para este cúmulo. Esto se debe esencialmente a que toda actividad óptica está estrechamente relacionada con la simetría que presenta la estructura. Por ello, los EDC del cúmulo aniónico  $Au_{34}^-$  de geometría  $C_1$  y  $C_3$  presentan espectros diferentes y distinguibles (ver Figura 6.3).

Con respecto al origen de la actividad óptica en cúmulos de oro pasivados con ligandos orgánicos, se mostró evidencia a través de nuestra metodología que favorece la propuesta de un núcleo intrínsecamente quiral o al menos que incrementa su actividad óptica por los ligandos a los átomos de oro externos. Como fue discutido en la Sección 6.2, la absorción en cúmulos de oro pasivados con moléculas de  $SCH_3$ , se debe principalmente a los átomos de oro, mientras que los átomos adsorbidos solo modulan la intensidad del espectro y transforman ligeramente la absorción del cúmulo de oro. Sin embargo, sería importante como trabajo futuro el poder calcular la contribución al espectro de dicroísmo entre determinadas transiciones electrónicas, considerando al cúmulo completo, para así identificar cuáles son las transiciones que contribuyen en mayor y menor grado a la actividad óptica y de qué átomos provienen. De este modo, el origen de esta sorprendente actividad óptica observada en cúmulos metálicos pasivados podría aclararse.

Estrictamente hablando, el cálculo de propiedades físicas basadas en transiciones entre el estado base y los estados excitados debiera realizarse empleando esquemas explícitamente dependientes del tiempo. Sin embargo, con los resultados obtenidos a lo largo del presente trabajo, podemos concluir que para el cálculo del espectro de DC es suficiente el empleo del esquema de DFT para estimar las transiciones entre estados ocupados y vacíos del sistema. Empleando DFT, se reduce drásticamente el costo computacional requerido para el cálculo de DC comparado con otras metodologías, en teoría, más adecuadas para el cálculo de estados excitados como sería el empleo de DFT dependiente del tiempo (TDDFT, ver Apéndice D.5).

**Parte IV**  
**Apéndices**

# Apéndice A

## Descripción de Grupos Puntuales.

El estudio de las simetrías en cristales o en moléculas individuales contribuye de manera importante en la descripción de los estados electrónicos del sistema, así como en el análisis de las transiciones electrónicas. A continuación realizaremos una síntesis elemental de los grupos puntuales<sup>1</sup>.

Se dice que un objeto presenta simetría espacial si, después de realizar en él una operación de simetría, éste se observa igual que antes de realizar la operación. Los elementos básicos de simetría son, ejes propios de simetría (llamados ejes de simetría solamente), ejes impropios, planos de simetría y centros de inversión (o puntos de simetría). Desafortunadamente, existen dos sistemas de notaciones en Teoría de Grupos ampliamente usadas pero muy diferentes, éstas son el Sistema Internacional y el Sistema Schoenflies. En la presente descripción utilizaremos ésta última. En el Cuadro A.1 se describen las principales operaciones de simetría:

- Un eje propio es una línea imaginaria que atraviesa al sistema. Si se realiza una rotación del sistema, dada por una fracción de la circunferencia completa alrededor de este eje, es decir  $1/2$ ,  $1/3$ , etc., el nuevo sistema rotado se superpone al sistema original. Un eje propio o eje de simetría es representado por  $C_n$ , donde  $n$  es un entero que define la fracción de la rotación  $1/n$ .
- Un eje impropio es una línea imaginaria que atraviesa al sistema. Si se realiza una rotación del sistema, dada por una fracción de la circunferencia completa alrededor de este eje, es decir  $1/2$ ,  $1/4$ , etc., seguida por una reflexión a través de un plano perpendicular a este eje, el nuevo sistema rotado se superpone al sistema original. Un eje impropio de simetría es representado por  $S_n$ , donde  $n$  es un entero par o 1 que define la fracción de la rotación  $1/n$ .

---

<sup>1</sup>Otras revisiones básicas de sistemas cristalinos y teoría de grupos pueden encontrarse en las referencias [70, 71, 72]. Si se requiere ampliar las ideas de Teoría de Grupos puede revisarse la referencia [73].

- Un plano de simetría es un plano que atraviesa al sistema y lo divide en dos mitades idénticas. Es representado por  $\sigma$  y es equivalente al eje impropio  $S_1$ .
- Un centro de inversión o punto de simetría es un punto imaginario del sistema. Si se realiza una reflexión del sistema a través de este punto, el nuevo sistema se superpone al sistema original. El centro de inversión es representado por  $i$  y es equivalente al eje impropio  $S_2$ .

Cuadro A.1: Operaciones de Simetría.

Operación	Símbolo Schoenflies
Identidad	$E$
Rotación de $2\pi/n$	$C_n$
Inversión	$i$
Rotación impropia de $2\pi/n$	$S_n$
Reflexión en un plano	$\sigma$
Reflexión en un plano perpendicular al eje de más alta simetría	$\sigma_h$
Reflexión en un plano que contiene al eje de más alta simetría	$\sigma_v$
Reflexión en un plano que contiene al eje de más alta simetría y biseca al ángulo formado entre dos ejes perpendiculares al eje de simetría	$\sigma_d$

De los 32 posibles grupos puntuales cristalinos, las principales clases de grupos puntuales son  $C$ ,  $D$ ,  $S$ ,  $T$  y  $O$ . Las primeras dos clases son las más comunes. Cada una de éstas se subdivide en otros subgrupos.

### Grupo Puntual $C$ .

Los sistemas que pertenecen a este grupo  $C$  puede ser  $C_s$ ,  $C_i$ ,  $C_n$ ,  $C_nv$  o  $C_nh$ , donde  $n$  es un entero.

- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $C_s$  tienen solamente un plano de simetría.
- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $C_i$  tienen solamente un centro de inversión.
- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $C_n$  tienen sólo un eje propio de simetría, alrededor del cual están permitidas rotaciones de magnitud  $2\pi/n$ . Los posibles valores de  $n$  son 1, 2, 3, 4, y 6. Sistemas  $C_1$  tienen solamente el eje identidad; en otras palabras, no tienen simetría. La mayoría de los sistemas pertenecen a esta clase. Los sistemas que pertenecen al grupo puntual  $C_n$  son quirales.

- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $C_n v$ , además de las rotaciones de  $2\pi/n$  para la clase  $C_n$ , incluye  $n$  planos de simetría que contienen al eje  $C_n$ . No manifiestan un plano de simetría perpendicular al eje  $C_n$ . Los valores permitidos de  $n$  son 2, 3, 4, y 6. Las moléculas lineales con simetría cónica están clasificadas dentro del grupo puntual  $C_\infty v$ .
- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $C_n h$  tienen solamente un eje  $C_n$  y un plano de simetría perpendicular al eje  $C_n$ . Los posibles valores de  $n$  son los mismos que para el caso  $C_n$ . Si  $n$  es par, el grupo contiene la operación de inversión  $i$  también.

### Grupo Puntual $S_n$ .

Los sistemas que pertenecen a este grupo presentan  $n$  rotaciones impropias. El grupo  $S_3$  es idéntico con el grupo  $C_3 h$  y por ello no se considera. Los diferentes grupos son  $S_2$ ,  $S_4$  y  $S_6$ .

### Grupo Puntual $D$ .

Los sistemas que pertenecen a este grupo  $D$  pueden ser  $D_n$ ,  $D_n d$  o  $D_n h$ , donde  $n$  es un entero.

- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $D_n$  contienen un eje  $C_n$  y  $n$  ejes  $C_2$  perpendiculares al eje  $C_n$ . Los valores de  $n$  pueden ser 2, 3, 4 y 6. Este grupo puntual no es común. Los sistemas que pertenecen a este grupo son quirales.
- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $D_n d$ , además de las operaciones de simetría del grupo  $D_n$  presentan  $n$  planos de simetría que contienen al eje  $C_n$ . No presentan planos de simetría perpendiculares al eje  $C_n$ . Existen dos clases,  $D_2 d$  y  $D_3 d$ .
- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $D_n h$ , además de las operaciones de simetría del grupo  $D_n$  presentan un plano de simetría perpendicular al eje  $C_n$ . Las moléculas lineales con simetría cilíndrica están clasificadas dentro del grupo puntual  $D_\infty h$ .

Los grupos puntuales restantes son de alta simetría.

### Grupo Puntual $T$ .

Los sistemas que pertenecen a este grupo  $T$  (tetraédrico) pueden ser  $T$ ,  $Td$  o  $Th$ .

- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $T$  contienen 4 ejes  $C_3$  y 3 ejes  $C_2$ , es decir, presentan 12 rotaciones propias que superponen a un tetraedro regular consigo mismo. Este grupo puntual no es común. Los sistemas que pertenecen a este grupo son quirales.

- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $Td$ , además de las operaciones de simetría del grupo  $T$  presentan 3 planos de simetría que contienen a los ejes  $C_2$ . Por ello contienen 24 operaciones de simetría del tetraedro regular, incluyendo rotaciones impropias. Este grupo puntual no es común.
- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $Th$ , además de las operaciones de simetría del grupo  $T$  presentan 6 planos de simetría que contienen a los ejes  $C_3$ . Por ello presentan 24 elementos de simetría que consisten en las operaciones del grupo  $T$  y aquellas combinadas con centros de inversión  $i$ .

### Grupo Puntual $O$ .

Los sistemas que pertenecen al grupo puntual  $O$  (octaedral) pueden ser  $O$  y  $Oh$ .

- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $O$  octaedral contienen las 24 rotaciones propias que superponen a un cubo consigo mismo.
- Sistemas que pertenecen al grupo puntual  $Oh$  contienen todos los 48 elementos (tanto rotaciones propias como impropias) que superponen a un cubo consigo mismo. Este es el grupo puntual más grande.

### Grupo Puntual $I$ .

Los sistemas que pertenecen al grupo puntual  $I$  (icosaedral) presentan 60 operaciones de simetría, mientras que los que pertenecen al grupo puntual  $Ih$  presentan 120 operaciones.

# Apéndice B

## Dispersión de Luz por Partículas

### B.1. Parámetros de Stokes

Para caracterizar el estado de un haz de luz elípticamente polarizado es conveniente emplear los denominados *Parámetros de Stokes*. Este esquema fue introducido por G. G. Stokes en 1852, y tiene la característica de definir por completo el estado de un haz de luz elípticamente polarizado, empleando un conjunto de parámetros en el que todos ellos presentan las mismas dimensiones físicas. Otra característica importante es que para cualquier onda electromagnética, estos parámetros pueden ser determinados a partir de experimentos “sencillos” [74].

Los *parámetros de Stokes* de una onda plana monocromática son las cuatro siguientes cantidades:

$$S_0 = \tilde{E}_x \tilde{E}_x^* + \tilde{E}_y \tilde{E}_y^*, \quad (\text{B.1.1a})$$

$$S_1 = \tilde{E}_x \tilde{E}_x^* - \tilde{E}_y \tilde{E}_y^*, \quad (\text{B.1.1b})$$

$$S_2 = -(\tilde{E}_x \tilde{E}_y^* + \tilde{E}_y \tilde{E}_x^*), \quad (\text{B.1.1c})$$

$$S_3 = -i(\tilde{E}_x \tilde{E}_y^* - \tilde{E}_y \tilde{E}_x^*), \quad (\text{B.1.1d})$$

El término  $\tilde{E}$  denota que el campo eléctrico está expresado en forma compleja, por lo que  $\tilde{E}^*$  corresponde con su complejo conjugado. En la Figura 3.4, podemos relacionar tanto  $\eta$ , la elipticidad, como  $\theta$ , el azimutal de la elipse de polarización (Sección 3.1), con las componentes

complejas de los campos eléctricos  $\tilde{E}_x$  y  $\tilde{E}_y$  de modo tal que:

$$\tilde{E}_x = \|E\|^2(\cos \eta \cos \theta - i \sin \eta \sin \theta), \quad (\text{B.1.2a})$$

$$\tilde{E}_y = -\|E\|^2(\cos \eta \sin \theta + i \sin \eta \cos \theta), \quad (\text{B.1.2b})$$

de modo que, empleando las ecuaciones (B.1.1b), las ecuaciones (B.1.1) pueden reescribirse como:

$$S_0 = \|E\|^2, \quad (\text{B.1.3a})$$

$$S_1 = \|E\|^2 \cos 2\eta \cos 2\theta, \quad (\text{B.1.3b})$$

$$S_2 = \|E\|^2 \cos 2\eta \sin 2\theta, \quad (\text{B.1.3c})$$

$$S_3 = \|E\|^2 \sin 2\eta. \quad (\text{B.1.3d})$$

De las ecuaciones (B.1.1) o (B.1.3), es evidente que  $S_0$  especifica la intensidad total de la onda luminosa, por lo que siempre es positiva.  $S_1$  especifica la diferencia entre las intensidades de la componente  $x$  y  $y$  y puede ser positiva, negativa o incluso cero, dependiendo de si la onda presenta predominante polarización lineal en  $x$ , o en  $y$  o en ninguno de los dos estados. El parámetro  $S_2$  representa la preferencia de la componente del haz ya sea linealmente polarizado  $+\frac{\pi}{4}$ , o  $-\frac{\pi}{4}$ . Si  $S_2$  es positiva (negativa) la onda presenta mayor preferencia por la polarización lineal a  $+\frac{\pi}{4}$  ( $-\frac{\pi}{4}$ ). Si  $S_2$  es cero la onda no tiene preferencia por alguna de las dos polarizaciones. El parámetro  $S_3$  representa la preferencia del haz por la componente circularmente polarizada derecha o izquierda.  $S_3$  es positiva, negativa o cero dependiendo de si la onda tiene mayor preferencia por el estado derecho, izquierdo o por ninguno de los dos.

La intensidad  $I$ , el azimutal  $\theta$  y la elipticidad  $\eta$  pueden ser especificados empleando los parámetros de Stokes, de modo tal que:

$$I = \frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon \epsilon_0}{\mu \mu_0} \right)^{1/2} S_0, \quad (\text{B.1.4a})$$

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan \left( \frac{S_2}{S_1} \right), \quad (\text{B.1.4b})$$

$$\eta = \frac{1}{2} \arcsin \left( \frac{S_3}{S_0} \right). \quad (\text{B.1.4c})$$

## B.2. 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  $\rho(\vec{r}, t)$  y de una densidad de corriente  $\vec{J}(\vec{r}, t)$  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 [35]:

$$\mu_\alpha = \int r_\alpha \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (\text{B.2.1a})$$

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int (3r_\alpha r_\beta - r^2 \rho(\vec{r}) \delta_{\alpha\beta}) d^3\vec{r}, \quad (\text{B.2.1b})$$

$$m_\gamma = \frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \int r_\alpha J_\beta(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (\text{B.2.1c})$$

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:

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}, t') = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}', t')}{\|\vec{R} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r}', \quad (\text{B.2.2a})$$

$$A_\alpha(\vec{r}, \vec{R}, t') = \frac{\mu\mu_0}{4\pi} \int \frac{J_\alpha(\vec{r}', t')}{\|\vec{R} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r}', \quad (\text{B.2.2b})$$

donde el potencial vectorial  $\vec{A}(\vec{r}, \vec{R}, t')$  fue expresado en términos de las componentes rectangulares como  $A_\alpha(\vec{r}, \vec{R}, t')$ , siendo  $\vec{R}$  puntos del campo mientras que  $\vec{r}'$  hace referencia a puntos de las fuentes. Con las definiciones (B.2.1) y (B.2.2), 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:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}, t') = \rho(\vec{r})e^{-i\omega t'}, \quad (\text{B.2.3a})$$

$$\tilde{J}_\alpha(\vec{r}, t') = J_\alpha(\vec{r})e^{-i\omega t'}, \quad (\text{B.2.3b})$$

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

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

donde  $k = \omega/c$ . De este modo, los potenciales escalares y vectoriales (B.2.2) del campo electromagnético producidos por estas densidades de carga y de corriente oscilantes en el tiempo se reescriben como:

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')e^{i(k\|\vec{R} - \vec{r}'\| - \omega t)}}{\|\vec{R} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r}', \quad (\text{B.2.4a})$$

$$A_\alpha(\vec{r}, \vec{R}, t) = \frac{\mu\mu_0}{4\pi} \int \frac{J_\alpha(\vec{r}')e^{i(k\|\vec{R} - \vec{r}'\| - \omega t)}}{\|\vec{R} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r}', \quad (\text{B.2.4b})$$

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 (B.2.4a) y (B.2.4b) pueden ser desarrollados en potencias de  $\vec{r}'$ , esto es, en un desarrollo de Taylor [35, 75], por lo que podemos desarrollar la parte del integrando  $\frac{e^{ik\|\vec{R} - \vec{r}'\|}}{\|\vec{R} - \vec{r}'\|}$  de la ecuación (B.2.4a) de modo tal que:

$$\begin{aligned} \frac{e^{ik\|\vec{R} - \vec{r}'\|}}{\|\vec{R} - \vec{r}'\|} &= \frac{e^{ikR}}{R} \left[ 1 + \frac{R_\alpha r'_\alpha}{R^2} + \frac{1}{2} \left( \frac{3R_\alpha R_\beta r'_\alpha r'_\beta}{R^4} - \frac{r'^2}{R^2} \right) - \frac{ikR_\alpha r'_\alpha}{R} \right. \\ &\quad \left. - \frac{ik}{2} \left( \frac{3R_\alpha R_\beta r'_\alpha r'_\beta}{R^3} - \frac{r'^2}{R} \right) - \frac{k^2 R_\alpha R_\beta r'_\alpha r'_\beta}{2R^2} + \dots \right], \end{aligned} \quad (\text{B.2.5})$$

donde  $R^n = \|\vec{R}\|^n$ . Entonces, sustituyendo el desarrollo (B.2.5) en la expresión del potencial escalar (B.2.4a) y utilizando las definiciones (B.2.1a) y (B.2.1b) obtenemos su correspon-

diente desarrollo multipolar:

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}, t) \approx \phi(\vec{R}, t) = \frac{e^{i(kR-\omega t)}}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \left( \frac{R_\alpha \mu_\alpha}{R^2} + \frac{R_\alpha R_\beta \Theta_{\alpha\beta}}{R^4} - \frac{ikR_\alpha \mu_\alpha}{R} - \frac{ikR_\alpha R_\beta \Theta_{\alpha\beta}}{R^3} - \frac{k^2 R_\alpha R_\beta \sum_i e_i r_{i\alpha} r_{i\beta}^{(0)}}{2R^2} + \dots \right). \quad (\text{B.2.6})$$

De manera similar, el desarrollo respectivo del potencial vectorial dado por la ecuación B.2.4b queda dada como [35, 75]:

$$A_\alpha(\vec{R}, t) = -\frac{\mu\mu_0}{4\pi R} e^{i(kR-\omega t)} \left( \frac{\epsilon_{\alpha\beta\gamma} R_\beta m_\gamma}{R^2} + \frac{ick\mu_\alpha}{n} - \frac{ik\epsilon_{\alpha\beta\gamma} R_\beta m_\gamma}{R} + \frac{ickR_\beta \sum_i e_i r_{i\alpha} r_{i\beta}}{2nR^2} + \dots \right), \quad (\text{B.2.7})$$

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

$$\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t); \quad (\text{B.2.8})$$

el cual se reescribe para nuestras densidades de carga (B.2.3a) y (B.2.3b) como

$$\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}) = i\omega\rho(\vec{r}), \quad (\text{B.2.9})$$

al igual que aplicamos el hecho de que  $c/n = \omega/k$ . Entonces, con ayuda de los desarrollos (B.2.6) y (B.2.7) 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  $\vec{R}$ , por lo que es conveniente escribir  $\vec{R}$  en términos del vector de propagación  $\vec{n}$ ,  $R_\alpha = Rn_\alpha/n$ , el desarrollo del campo eléctrico radiado a distancias grandes tales que  $kR \gg 1$  queda descrito como [29]:

$$E_\alpha(\vec{R}, t) = \frac{\omega^2 \mu\mu_0}{4\pi R} e^{i(kR-\omega t)} \left[ \left( \mu_\alpha - \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} \mu_\beta \right) - \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta m_\gamma - \frac{i\omega}{3c} \left( n_\beta \Theta_{\alpha\beta} - \frac{n_\alpha n_\beta n_\gamma}{n^2} \Theta_{\beta\gamma} \right) + \dots \right]. \quad (\text{B.2.10})$$

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  $\vec{B}(\vec{R}, t)$  es siempre transversal debido a que  $\nabla \cdot \vec{B}(\vec{R}, t) = 0$ , por lo que para una onda plana se cumple que:

$$B_{\alpha}(\vec{R}, t) = \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_{\beta} E_{\gamma}(\vec{R}, t), \quad (\text{B.2.11})$$

que manifiesta la estrecha relación entre ambos campos.

# Apéndice C

## Expresiones experimentales comunes para la elipticidad y la extinción

### C.1. Extinción y elipticidad

Existen principalmente dos conceptos para definir el DC de una muestra. Una es mediante el *coeficiente de extinción*,  $\epsilon$ , y otra mediante el *índice de absorción*,  $\kappa$ . El primero es más común en la labor experimental, mientras que en el desarrollo teórico, el segundo es esencial pues es la parte imaginaria del índice de refracción complejo  $\tilde{n}$ . La manera tradicional de definir ambos términos, es mediante la intensidad de un haz de luz al pasar por una muestra tal que:

$$I = I_0 10^{-\epsilon Cz}, \quad (\text{C.1.1a})$$

$$I = I_0 e^{-4\pi\kappa z/\lambda}, \quad (\text{C.1.1b})$$

donde:

$z$  = longitud de la trayectoria óptica, (cm);

$I$  = intensidad transmitida en unidades arbitrarias;

$I_0$  = intensidad incidente, en las mismas unidades arbitrarias que  $I$ ;

$C$  = concentración molar, (moles/litro);

$\lambda$  = longitud de onda de la onda incidente, (cm);

$\epsilon$  = coeficiente de extinción molar, (litro/(mol cm));

$\kappa$  = índice de absorción, adimensional.

Como ambas intensidades transmitidas deben ser iguales independientemente de la cantidad que vayamos a utilizar, podemos igualar ambas expresiones (C.1.1a) y (C.1.1b), de modo

que:

$$\begin{aligned} I_0 10^{-\epsilon C z} &= I_0 \exp^{-4\pi\kappa z/\lambda}, \\ 10^{-\epsilon C z} &= e^{-4\pi\kappa z/\lambda}, \end{aligned}$$

que aplicando la función  $\ln$  para trabajar con los argumentos de los exponentes:

$$-\epsilon C z \ln 10 = \frac{-4\pi\kappa z \ln e}{\lambda},$$

y despejando el índice de absorción  $\kappa$  se obtiene:

$$\kappa = \frac{2.303\lambda C}{4\pi} \epsilon. \quad (\text{C.1.2})$$

Como estamos interesados en distinguir la absorción izquierda y derecha, y por ello, la extinción izquierda y derecha, podemos asociar una expresión (C.1.2) a cada caso. De este modo, podemos construir la diferencia de índices de absorción izquierdo y derecho como:

$$\Delta\kappa = \frac{2.303\lambda C}{4\pi} \Delta\epsilon, \quad (\text{C.1.3})$$

con  $\Delta\kappa = \kappa_L - \kappa_R$  y  $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ . Dado que es más común trabajar con la elipticidad  $\eta$  (en *rad*) que con la diferencia de índices de absorción  $\Delta\kappa$ , que es lo que se define como DC, sustituimos (C.1.3) en (3.2.3):

$$\eta = \frac{\pi l}{\lambda} \Delta\kappa = \frac{2.303 C z}{4} \Delta\epsilon,$$

y si utilizamos *deg* en lugar de *rad*, entonces

$$\eta = \frac{2.303 C z}{4} \frac{180}{\pi} \Delta\epsilon,$$

que se reduce a

$$\eta = 32.988 C z \Delta\epsilon. \quad (\text{C.1.4})$$

Si preferimos medir la elipticidad independientemente de la concentración de la muestra y de la longitud de la trayectoria óptica, entonces

$$\frac{\eta}{Cz} = 32.988\Delta\epsilon, \quad (\text{C.1.5})$$

$$[=] \frac{\text{deg } L}{\text{mol cm}}, \quad (\text{C.1.6})$$

que se reduce fácilmente a (4.3.16).

## C.2. Relación entre la elipticidad y el tensor $G'_{\alpha\beta}$

Partiendo de la expresión de la elipticidad para sistemas isotrópicos (4.2.54)

$$\eta = -\frac{1}{3}\omega\mu_0lN\text{Tr}\{G'_{\alpha\beta}\}, \quad (\text{C.2.1})$$

y con la definición

$$\beta_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{3\omega}\text{Tr}\{G'_{\alpha\beta}\}, \quad (\text{C.2.2})$$

se reescribe (C.2.1) tal que

$$\eta = \omega^2\mu_0lN\beta'_{\alpha\alpha}. \quad (\text{C.2.3})$$

Tanto (C.2.1) como (C.2.3) están expresadas en Sistema Internacional de Unidades, por lo que:

$$\omega[=]s^{-1}, \quad (\text{C.2.4a})$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{N}{A^2} [=] \frac{Ns^2}{C^2}, \quad (\text{C.2.4b})$$

$$l[=]m, \quad (\text{C.2.4c})$$

$$N[=]m^{-3}, \quad (\text{C.2.4d})$$

$$G'_{\alpha\beta}[=] \frac{C^2m^3}{Js}, \quad (\text{C.2.4e})$$

$$\beta_{\alpha\alpha}[=] \frac{C^2m^3}{J}, \quad (\text{C.2.4f})$$

que al realizar el análisis dimensional de (C.2.3) se obtiene que

$$\eta[=]rad. \quad (\text{C.2.4g})$$

Como nos interesa obtener una expresión fácilmente medible en el laboratorio y que sea independiente tanto de la cantidad de la muestra como de la longitud de la trayectoria óptica, entonces (C.2.3) se transforma en:

$$\frac{\eta}{lN} = \omega^2 \mu_0 \beta_{\alpha\alpha}, \quad (\text{C.2.5})$$

$$[=] \frac{\text{rad } m^3}{m}.$$

Comúnmente el número de moléculas  $N$  se sustituye por el número de moles existentes en la muestra mediante el Número de Avogadro, la longitud de trayectoria del haz en  $dm$  más que en  $m$ , el volumen en  $cm^3$  y la medición de la elipticidad en grados ( $deg$ ) más que  $rad$ . De este modo, y al sustituir el valor de  $\mu_0$ , (C.2.5) queda dada como:

$$\frac{\eta}{lN} = (72)(6.023 \times 10^{22}) \omega^2 \beta_{\alpha\alpha}, \quad (\text{C.2.6})$$

$$[=] \frac{\text{deg } cm^3}{\text{mol } dm},$$

que al dividir ambos lados por el peso molecular de la molécula  $M$  obtenemos la expresión de la elipticidad molar:

$$\frac{\eta}{lNM} = [\eta] = (72)(6.023 \times 10^{22}) \frac{\omega^2 \beta_{\alpha\alpha}}{M}, \quad (\text{C.2.7})$$

$$[=] \frac{\text{deg } cm^3}{g \text{ } dm}.$$

Para sustituir la frecuencia angular  $\omega$  por el número de onda  $\tilde{\nu}$  empleamos

$$\omega = 2\pi c\tilde{\nu}, \quad (\text{C.2.8})$$

donde la velocidad de la luz debe ser  $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ , para cumplir con la condición en (4.3.17) de que  $\tilde{\nu}$  debe estar expresada en  $cm^{-1}$ . Entonces, (C.2.7) se reescribe como:

$$[\eta] = 288\pi^2 c^2 (6.023 \times 10^{22}) \frac{\tilde{\nu}^2 \beta_{\alpha\alpha}}{M}. \quad (\text{C.2.9})$$

Por otro lado,  $\beta_{\alpha\alpha}$  está expresada dimensionalmente según (C.2.4f). Necesitamos transformarla a unidades atómicas; esto es, la carga eléctrica a *electrones*  $e$ , la longitud a *Bohr*  $a_0$  y la energía a *Rydbergs*, Ry. Es decir, el factor que reescala  $\beta_{\alpha\alpha}^I$  en sistema internacional con  $\beta_{\alpha\alpha}^A$  en unidades atómicas es:

$$\beta_{\alpha\alpha}^I = \frac{e^2 a_0^3}{\text{Ry}} \beta_{\alpha\alpha}^A. \quad (\text{C.2.10})$$

En el sistema internacional,  $e$ ,  $a_0$  y  $Ry$  están definidos como:

$$e = 1.6 \times 10^{-19} C, \quad (C.2.11a)$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}, \quad (C.2.11b)$$

$$Ry = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}, \quad (C.2.11c)$$

que sustituyendo (C.2.11b) en (C.2.11c) conduce a

$$Ry = \frac{m_e e^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}. \quad (C.2.11d)$$

siendo  $m_e$  la masa en reposo del electrón. Entonces, sustituyendo (C.2.11) en (C.2.10):

$$\beta_{\alpha\alpha}^I = \frac{e^2(4\pi\epsilon_0)^3 \hbar^6}{m_e^3 e^6} \frac{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}{m_e e^2} \beta_{\alpha\alpha}^A,$$

que se simplifica a

$$\beta_{\alpha\alpha}^I = \frac{2(4\pi\epsilon_0)^5 \hbar^8}{m_e^4 e^8} \beta_{\alpha\alpha}^A. \quad (C.2.12)$$

Entonces sustituyendo (C.2.12) en (C.2.9) y omitiendo el superíndice  $A$ :

$$[\eta] = 288\pi^2 c^2 (6.023 \times 10^{22}) \frac{2(4\pi\epsilon_0)^5 \hbar^8}{m_e^4 e^8} \frac{\nu^2 \beta_{\alpha\alpha}}{M}, \quad (C.2.13)$$

Evaluando (C.2.13) dado que  $c = 3 \times 10^{10}$ ,  $(4\pi\epsilon_0)^{-1} \approx 9 \times 10^9$ ,  $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$ ,  $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$  y  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  obtenemos:

$$[\eta] = 288\pi^2 (3 \times 10^{10})^2 (6.023 \times 10^{22}) \frac{2(9 \times 10^9)^{-5} (1.054 \times 10^{-34})^8}{(9.109 \times 10^{-31})^4 (1.6 \times 10^{-19})^8} \frac{\nu^2 \beta_{\alpha\alpha}}{M},$$

$$[\eta] = 1.343 \times 10^{-4} \frac{\tilde{\nu}^2 \beta_{\alpha\alpha}}{M} [=] \frac{\text{deg cm}^3}{g \text{ dm}},$$

o equivalentemente,

$$[\eta] = 1.343 \times 10^{-5} \frac{\nu^2 \beta_{\alpha\alpha}}{M} [=] \frac{\text{deg cm}^2}{g},$$

que relaciona directamente la elipticidad molar  $[\eta]$  con el tensor  $G'_{\alpha\beta}$  a través de la expresión (C.2.2).

# Apéndice D

## Teoría del Funcional de la Densidad.

### D.1. Introducción

<sup>1</sup>Desde el inicio y desarrollo de la mecánica cuántica en los primeros años del siglo XX, los físicos y químicos han tratado de calcular y predecir las propiedades físicas y químicas que exhiben determinados sistemas basándose en los fundamentos de esta teoría. Sin embargo, sólo un puñado de problemas ideales, como el átomo de hidrógeno o el oscilador armónico, presentan solución exacta.

Es hasta el desarrollo de diferentes métodos aproximados en que la naciente mecánica cuántica consigue sus primeros grandes logros. A la par del surgimiento de novedosos métodos numéricos, el crecimiento de la capacidad computacional otorgaba la posibilidad de resolver de manera numérica la ecuación de Schrödinger de esta clase de sistemas cuánticos. Sin embargo, durante mucho prevaleció la pregunta: ¿cuál debía ser la propiedad idónea de un sistema cuántico en la que se debía construir un algoritmo numérico para resolver de manera eficiente y con el mínimo de error esta clase de sistemas? Si consideramos el Hamiltoniano expresado en su forma general:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m_k} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}}, \quad (\text{D.1.1})$$

donde  $i$  y  $j$  etiquetan a los electrones,  $k$  y  $l$  denota a los núcleos,  $m_e$  y  $m_k$  representan la masa del electrón y del núcleo respectivamente,  $Z$  es un número atómico y  $r_{ab}$  es la distancia entre las partículas  $a$  y  $b$ , observamos claramente que depende únicamente de las posicio-

---

<sup>1</sup>Esta sección está basada en el desarrollo realizado por C. J. Cramer en su texto *Computational chemistry* [76]. Puede consultarse también la excelente revisión a DFT en el texto de R. Martin [77] u otros textos como el de Dreizler y Gross [78].

nes y números atómicos del núcleo y del número total de electrones. Esta dependencia con el número total de electrones sugiere inmediatamente que un observable físico útil sería la densidad electrónica  $\rho$ , debido a que al integrar sobre todo el espacio, se obtiene el número total de electrones. Sin embargo, lo anterior no establecería manera alguna de calcular la energía del sistema. La idea es sencilla: dada una densidad conocida, uno podría construir el Hamiltoniano del sistema, resolver la ecuación de Schrödinger y determinar las funciones de onda y sus respectivos eigenvalores. Pero, ¿cuál sería la densidad correcta?

Basados en esta idea, se desarrollaron muchas posibilidades para resolver un sistema cuántico a partir del operador densidad del sistema. Una de ellas, fue desarrollada por Thomas y Fermi en 1927 denominada *gas uniforme de electrones*. En ella, se considera al sistema formado por un número infinito de electrones moviéndose en un volumen infinito caracterizado por una carga positiva distribuida uniformemente. Es importante señalar que bajo el esquema de suponer a la densidad como el operador a través del cual se construiría el Hamiltoniano de un sistema, tanto las contribuciones de energía cinética como de energía potencial estarían dadas en función de esta densidad, mientras que la densidad misma es una función de tres coordenadas espaciales. Una función cuyo argumento es también una función se denomina *funcional*, por lo que los términos de energía cinética y potencial son *funcionales de la densidad*. De este modo, el desarrollo de Thomas-Fermi representa el primer esfuerzo por definir una teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*), mediante la cual, la energía del sistema es calculada sin hacer referencia a una función de onda. Sin embargo la aproximación del gas de electrones de Thomas-Fermi sólo tiene relevancia histórica, ya que los resultados obtenidos a través de esta aproximación son bastante inadecuados.

La posibilidad de utilizar esta primitiva teoría de DFT no parecía ser viable debido a las deficiencias que mostraba en los resultados obtenidos. Esto cambió radicalmente cuando Hohenberg y Kohn en 1964 [49] demostraron dos teoremas críticos que establecen a DFT como una metodología cuántica legítima.

## D.2. Los Teoremas de Hohenberg-Kohn

Para establecer la dependencia de la energía con la densidad, y particularmente con la densidad del estado base empleada, es necesario mostrar que esta densidad determina al Hamiltoniano del sistema. Esto es justamente lo que demuestran en su primer teorema Hohenberg y Kohn: la densidad no degenerada del estado base determina el potencial externo

y con ello el Hamiltoniano y por lo tanto las funciones de onda del sistema [49]. Bajo este esquema, no sólo las funciones de onda del estado base son determinadas, sino también todas las funciones de onda de estados excitados, por lo que hay una enorme cantidad de información del sistema almacenada en su operador de densidad<sup>2</sup>.

El primer teorema de Hohenberg y Kohn es de existencia. Sin embargo, aun no contamos con alguna idea de cómo predecir la densidad de un sistema. Esto aparentemente se soluciona con el segundo teorema de Hohenberg y Kohn, donde demuestran que la densidad obedece un principio variacional. Así, en principio, se podría escoger diferentes densidades y aquella que proporcione la energía más baja estará más cerca del valor correcto.

Un procedimiento semejante es inadecuado al menos en dos aspectos. Primero, por que no se cuenta con una manera clara y establecida en que se deba sustituir la densidad para agilizar y mejorar el proceso. Segundo, la metodología de DFT trata de evitar resolver la ecuación de Schrödinger, pero finalmente calcula la energía como el valor de expectación, algo que a través de otras metodologías como Hartree-Fock (HF) ya se sabe hacer, aunque con dificultades. Por lo tanto, hasta este momento aparentemente DFT no aporta nada nuevo a la solución numérica de problemas cuánticos. La dificultad reside en la naturaleza misma del funcional. Sabemos que debido al comportamiento funcional de la densidad, es posible realizar un mapeo de la densidad al Hamiltoniano y a las funciones de onda y por lo tanto a la energía, pero no se ha sugerido forma alguna mediante la cual la densidad pueda ser usada como un argumento en determinada ecuación variacional para determinar tal energía directamente, sin el recurso de las funciones de onda. La primera sugerencia surge en 1965.

### D.3. La aproximación de Kohn-Sham

Hasta este momento hemos mostrado que el operador densidad se presenta como el observable legítimo para construir el Hamiltoniano de un sistema cuántico y resolver la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, en él aún se mantiene el término que inserta las dificultades bajo cualquier esquema: la interacción electrón electrón. Esto cambió radicalmente en 1965 cuando Kohn y Sham [50] realizaron ciertas consideraciones bastante sencillas suponiendo únicamente que el Hamiltoniano fuera de un sistema de electrones no interactuantes. Un Hamiltoniano semejante puede ser expresado como una suma de operadores de un solo electrón, cuyas eigenfunciones son construidas mediante el determinante de Slater de las

---

<sup>2</sup>Aunque el caso de estados excitados continua en desarrollo a través del modelo dependiente del tiempo de DFT, TDDFT, *Time Dependent DFT* de sus siglas en inglés.

eigenfunciones individuales de un electrón, y cuyos eigenvalores son simplemente la suma de los eigenvalores de un electrón.

El punto crucial radica en tomar un sistema ficticio de electrones no interactuantes, tal que debe manifestar la misma densidad del estado base que un sistema real donde sí exista interacción entre electrones (es importante señalar que debido a que la densidad determina la posición y números atómicos de los núcleos, ambas cantidades son necesariamente idénticas en el sistema real y en el no interactuante). Ahora, separemos el funcional de la energía  $E[\rho(\vec{r})]$  del siguiente modo:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{ni}[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \Delta T[\rho(\vec{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\vec{r})], \quad (\text{D.3.1})$$

donde los términos del lado derecho son, respectivamente, la energía cinética de los electrones no interactuantes, la interacción núcleo electrón, la repulsión clásica electrón electrón, la corrección a la energía cinética debida a la naturaleza interactuante de los electrones y todas las correcciones no clásicas a la energía de repulsión electrón electrón. Es necesario observar que para un sistema de electrones no interactuantes, la energía cinética es solamente la suma de las energías cinéticas individuales de los electrones.

Dentro de un esquema explícito de la densidad, la ecuación (D.3.1) puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] = & \sum_i^N \left\{ \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^{N_z} \frac{Z_k}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_k\|} | \chi_i \rangle \right\} \\ & + \sum_i^N \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r}_i - \vec{r}'\|} d\vec{r}' | \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \end{aligned} \quad (\text{D.3.2})$$

donde  $N$  y  $N_z$  son el número de electrones y de núcleos respectivamente, además se ha usado

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle, \quad (\text{D.3.3})$$

que es simplemente la densidad para una función de onda tipo Slater, la cual es una eigenfunción exacta para un sistema no interactuante. Los términos que  $\Delta T$  y  $\Delta V_{ee}$ , causantes de las dificultades en la solución han sido agrupados un el término  $E_{xc}$ , conocido como el término de intercambio-correlación: este término incluye no sólo los efectos de intercambio y correlación cuánticos, sino también la corrección para la energía clásica de autointeracción

y para la diferencia en energía cinética entre el sistema ficticio y el real.

Si encontramos de la manera usual los orbitales  $\chi$  que minimizan  $E$  en la ecuación (D.3.2), encontramos que se satisface la ecuación de pseudoeigenvalores:

$$h_i^{KS} \chi_i = \epsilon_i \chi_i, \quad (\text{D.3.4})$$

donde el operador de Kohn-Sham (KS) de un electrón se define como

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{N_z} \frac{Z_k}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_k\|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r}_i - \vec{r}'\|} d\vec{r}' + V_{xc}, \quad (\text{D.3.5})$$

y

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}, \quad (\text{D.3.6})$$

siendo  $V_{xc}$  una derivada funcional, y que puede ser entendido como el operador de un electrón para el cual el valor de expectación del determinante de Slater para las funciones de KS es  $E_{xc}$ . Debido a que la energía  $E$  que estamos minimizando de la ecuación (D.3.1) es exacta, los orbitales  $\chi$  deben proporcionar la densidad exacta, es decir, el mínimo debe corresponder con el sistema real. Además, se observa que estos orbitales  $\chi$  forman la eigenfunción dada por el determinante de Slater para la parte no interactuante del Hamiltoniano, definida como la suma de los operadores de Kohn-Sham en la ecuación (D.3.5), esto es:

$$\sum_i^N h_i^{KS} |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle = \sum_i^N \epsilon_i |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle, \quad (\text{D.3.7})$$

por lo que hay consistencia en la aproximación de Kohn-Sham al proponer un sistema no interactuante con una densidad idéntica a la que manifiesta el sistema real. De este modo se justifica usar el primer término de lado derecho de la ecuación (D.3.2) para calcular la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes, la cual resulta ser una parte considerable de la energía cinética del sistema real.

Para determinar los orbitales KS, realizamos un procedimiento similar al que se desarrolla en la teoría de HF. Esto es, expresamos estos orbitales dentro de una base de funciones  $\{\phi\}$ , y determinamos los coeficientes individuales de los orbitales mediante la solución de una ecuación secular totalmente análoga a la empleada en la teoría de HF, excepto que los

elementos  $F_{\mu\nu}$  son reemplazados por los elementos  $K_{\mu\nu}$  definidos por:

$$K_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_k\|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r}_i - \vec{r}'\|} d\vec{r}' + V_{xc} \right) | \phi_\nu \rangle. \quad (\text{D.3.8})$$

Las similitudes entre DFT y la teoría de HF va más allá de emplear un principio variacional. Por ejemplo, los elementos de matriz de energía cinética y de atracción nuclear son idénticos en ambos esquemas, además de emplear un proceso de iteración de campo autoconsistente (SCF, *self-consistent field*). Por supuesto, hay una diferencia clave entre HF y DFT: en la manera en que se ha desarrollado hasta ahora la idea de DFT, no contiene aproximaciones; es decir, es exacta. Mientras que HF es una teoría deliberadamente aproximada, cuyo desarrollo fue en parte motivado por la capacidad para resolver exactamente las ecuaciones relevantes, DFT es una teoría exacta, pero las ecuaciones relevantes deben ser resueltas de manera aproximada debido a que el operador clave tiene una forma desconocida: todo lo que necesitamos conocer es  $E_{xc}$  como una función de  $\rho$ . Cómo determinar el término  $E_{xc}$  así como entender la metodología del cálculo en DFT son el objetivo de las siguientes secciones.

## D.4. Funcionales de intercambio-correlación

Como fue mencionado en las secciones previas, el término de intercambio-correlación  $E_{xc}$  no solo incluye la diferencia clásica y cuántica en la repulsión entre electrón electrón, sino también incluye la diferencia en energía cinética del sistema ficticio y el real. Para describir la naturaleza de algunos funcionales, es conveniente adoptar la notación empleada comúnmente en el área. Primero, la dependencia funcional de  $E_{xc}$  en la densidad electrónica se expresa como una interacción entre la densidad electrónica y una “densidad de energía”  $\epsilon_{xc}$  que es dependiente de la densidad electrónica en la forma:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (\text{D.4.1})$$

La densidad de energía  $\epsilon_{xc}$  siempre se considera como una suma de las contribuciones de intercambio y correlación individuales. Es necesario señalar probablemente una confusión en la notación debido a que existen dos tipos diferentes de densidad involucradas: la densidad electrónica es por unidad de densidad de volumen, mientras que la densidad de energía es por densidad de partícula. Por ejemplo, la energía de intercambio de Slater dada como

$$E_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{D.4.2})$$

en términos de la densidad de energía sería

$$\epsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\vec{r}). \quad (\text{D.4.3})$$

Otra convención necesaria expresa la densidad electrónica en términos de un radio efectivo tal que la esfera generada por este radio efectivo contiene exactamente un electrón en su centro, de modo que este arreglo manifiesta la misma densidad electrónica que el sistema original, esto es:

$$r_s(\vec{r}) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})}\right)^{1/3}. \quad (\text{D.4.4})$$

Por último, hemos ignorado hasta este punto la presencia de spin en el sistema. La inclusión del spin dentro del esquema de DFT es sencilla: basta emplear funcionales individuales  $\rho^\uparrow$  y  $\rho^\downarrow$  de las densidades para ambas posibilidades. La convención para la densidad de spin a cualquier posición se expresa típicamente en términos de  $\zeta$ , la polarización de spin normalizada dada como

$$\zeta(\vec{r}) = \frac{\rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}. \quad (\text{D.4.5})$$

### D.4.1. Aproximación de la densidad local (LDA)

Kohn y Sham apuntaron que los sólidos pueden considerarse con frecuencia cercanos al límite del gas uniforme de electrones. En tal límite, se sabe que los efectos de intercambio y correlación son de carácter local, por lo que ellos propusieron la aproximación de densidad local (LDA)<sup>3</sup> (o más general la aproximación de la densidad de spin local (LSDA)), en la cual la energía de intercambio-correlación es simplemente una integral sobre todo el espacio suponiendo que la densidad de energía de intercambio-correlación en todo punto es la misma que en el gas uniforme de electrones, de modo que

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})) \quad (\text{D.4.6})$$

$$= \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) [\epsilon_x^{hom}(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})) + \epsilon_c^{hom}(\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r}))]. \quad (\text{D.4.7})$$

LSDA es la más general de las aproximaciones locales y para sistemas no polarizados, LDA se obtiene considerando  $n^\uparrow(\vec{r}) = n^\downarrow(\vec{r}) = n(\vec{r})/2$ .

<sup>3</sup>LDA, por sus siglas en inglés *Local Density Approximation*.

### D.4.2. Aproximación del Gradiente Generalizado.

El éxito de LSDA condujo al desarrollo de varias aproximaciones denominadas de gradiente generalizado (GGA<sup>4</sup>) con mejores resultados sobre LSDA en muchos casos. Los funcionales tipo GGA, ampliamente divulgados en la actualidad, han proporcionado el nivel necesario de precisión en DFT requerido por la comunidad de químicos teóricos. Para el caso GGA, el funcional de intercambio-correlación se expresa como,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d\vec{r} f(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla\rho^\uparrow, \nabla\rho^\downarrow). \quad (\text{D.4.8})$$

En comparación con LSDA, los funcionales tipo GGA tienden a mejorar las energías totales y atómicas y las diferencias de energía estructurales. GGA expande y suaviza los enlaces y en algunas ocasiones mejora las predicciones y en otros casos los sobreestima con respecto a los resultados esperados por LSDA.

## D.5. Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo.

Como se ha descrito a lo largo del presente Apéndice, la teoría del funcional de la densidad, DFT, se ha convertido en el método elegido para el cálculo de propiedades del estado base de moléculas relativamente grandes, debido a que reemplaza el problema de interacción de muchos electrones con un problema de partícula individual que puede ser resuelto de manera mucho más rápida. Sin embargo, formalmente hablando, DFT predice solamente propiedades del estado base y no excitaciones electrónicas.

La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT, *time-dependent density functional theory*)[79, 80], aplica la misma filosofía que DFT para problemas dependientes del tiempo. Se reemplaza la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos dependiente del tiempo por un conjunto de ecuaciones de partícula individual dependiente del tiempo cuyos orbitales conducen a una densidad dependiente del tiempo. El precio a pagar por esta simplificación es que el término de intercambio-correlación del potencial de Kohn-Sham debe ser aproximado. TDDFT se basa en el Teorema de Runge-Gross [79], el cual establece que el potencial dependiente del tiempo es un funcional de la densidad dependiente del tiempo (o formalmente de la densidad de corriente) y del estado inicial, lo que significa que todas las demás propiedades son funcionales de la densidad dependiente del tiempo [81].

<sup>4</sup>GGA, de sus siglas en inglés *Generalized-gradient approximation*.

El problema que en la actualidad existe dentro de TDDFT, es que los desarrollos e inclusiones dentro de códigos computacionales están basadas en los mismos esquemas independientes del tiempo, esto es, DFT. Es decir, los pseudopotenciales y funcionales de intercambio-correlación desarrollados y probados dentro del esquema de DFT, por ejemplo LDA y GGA, han sido utilizados para el análisis de TDDFT. Sin embargo, no existe razón para que estas aproximaciones desarrolladas dentro del esquema independiente del tiempo, continúen siendo válidas en el esquema dependiente del tiempo. De hecho, existe evidencia que los pseudopotenciales y funcionales independientes del tiempo, en muchas ocasiones no funcionan de manera correcta para sistemas dependientes del tiempo, por lo que comúnmente se realizan correcciones empíricas que sólo funcionan en estos casos particulares pero no así en otros diferentes.

Por esta razón, aunque TDDFT es un esquema que en teoría calcularía mucho mejor los estados excitados, en la realidad actual no lo es, debido precisamente a la carencia de los desarrollos del cálculo numérico dentro de los códigos computacionales que se requieren para hacer de TDDFT una metodología viable.

# Apéndice E

## El Código SIESTA

Desde hace algunos años, existe la enorme necesidad dentro de la industria de materiales y en diferentes áreas de física y química, de poder realizar cálculos de propiedades de sistemas conformados por sistemas de miles de átomos. Con el rápido incremento de la potencia computacional, los códigos desarrollados han sustituido las ideas de potenciales empíricos a métodos cuánticos *ab initio* o de primeros principios. Sin embargo, el principal problema de estos métodos es que, en general, el costo computacional se escala en la forma  $N^3$ , siendo  $N$  el número de átomos. Otros métodos como los no-autoconsistentes, de enlace fuerte o modelos del funcional de Harris demandan un enorme esfuerzo en memoria y tiempo de cómputo y llegan a ser competitivos solo para sistemas extremadamente grandes.

El código SIESTA ha sido desarrollado bajo el esquema DFT y es un método totalmente autoconsistente [48, 82], que emplea una base flexible construida mediante una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)<sup>1</sup>, con un eficiente escalamiento lineal  $O(N)$ . Esta metodología permite, por un lado, simulaciones extremadamente veloces usando una base de eigenfunciones mínima, mientras que por otro lado, permite emplear una base expandida (multiple  $\zeta$ , polarizada o empleando orbitales deslocalizados), según el tamaño del sistema a simular.

Aparte de la aproximación de Born y Oppenheimer, la mayoría de las aproximaciones incluidas dentro del código SIESTA conciernen al tratamiento de los términos de intercambio y correlación, y la eliminación de los electrones del núcleo, los cuales son reemplazados por pseudopotenciales. la mayor virtud de la aproximación del método de pseudopotenciales es que sólo se necesitan considerar los electrones de valencia. Los núcleos se consideran como “congelados” en una configuración tipo atómica y los electrones de valencia se mueven en

---

<sup>1</sup>LCAO, de sus siglas en inglés Linear Combination of Atomic Orbitals.

un potencial débil neto de un electrón [83]. Los términos de intercambio-correlación son tratados dentro del esquema de DFT de Kohn-Sham, incluyendo aproximaciones de densidad local (LDA y LSDA), con diferentes opciones de parametrización, o correcciones dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA), en la versión totalmente *ab initio* (no empírica) de Perdew, Burke y Ernzerhof (ver Apéndice D).

Debido a que esta metodología realiza los cálculos en el espacio real, se emplean pseudopotenciales que conservan la norma para evitar los cálculos de los electrones del núcleo y para suavizar la densidad de carga de valencia. Estos pseudopotenciales son transformados a su forma Kleinman-Bylander [84] para mejorar la eficiencia y aumentar la simplicidad. Esto implica que solo dos centros de integración son requeridos para calcular la parte no local de los elementos de matriz del pseudopotencial.

Con el objetivo de obtener un rango finito de los elementos de matriz, uno puede despreciar aquellos que sean mayores a determinada distancia o usar una base de orbitales confinados, esto es, orbitales que son estrictamente cero más allá de cierto radio. De igual manera, el código tiene la facilidad de introducir la base que uno desee para abordar determinado sistema. Si SIESTA será quien construya la base, la metodología que sigue para alcanzar la base más pequeña es la desarrollada por Sankey y Niklewski [85]. Las funciones de la base construida (dependientes del momento angular) son las eigenfunciones numéricas del pseudopotencial atómico, para una energía escogida tal que el primer nodo ocurre al radio de corte  $r_c$  deseado (el cual puede depender de las especies atómicas y del momento angular). Más allá de este radio de corte  $r_c$ , las funciones de la base son cero. Se ha reportado que una base adecuada para esta metodología, reproduce las geometrías moleculares obtenidas empleando una base de ondas planas. A pesar de esto, se sabe que la elección de una base correcta es una tarea delicada, y muchos esfuerzos se han desarrollado para ello. Debe considerarse, sin embargo, que el uso de pseudopotencial y funciones numéricas (aunque confinadas) hacen que la experiencia previa al respecto de las bases no sean directamente aplicables.

A manera de resumen, las principales características del código SIESTA son:

- Presenta una base atómica numérica flexible, que permite realizar cálculos extremadamente veloces, usando una base mínima, al igual que una rápida convergencia, usando base polarizada  $\zeta$  múltiple.
- Utiliza pseudopotenciales que conservan la norma optimizados para suavizar los potenciales locales, mientras que la aplicación de los proyectores no locales de Kleinman-

Bylander a la base de orbitales es casi libre usando dos centros de integrales.

- Un método general, flexible y eficiente para calcular los dos centros de integrales de funciones radiales numéricas arbitrarias, usando convoluciones y un nuevo método de FFT<sup>2</sup> para funciones radiales.
- Evaluación de los elementos de matriz del pseudopotencial autoconsistente usando una malla 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.
- Nuevas expresiones para la energía total y fuerzas, en la cual las interacciones de largo alcance son manipuladas eficientemente usando la diferencia entre los potenciales de Hartree de la densidad autoconsistente y de la suma de las densidades atómicas. Esto también reduce de manera considerable los errores debido a la integración finita de la malla.
- Se ha encontrado que la energía del funcional de Harris converge mucho más rápido que la energía de Kohn-Sham, incluso si es esta última la que es minimizada. Como un esquema de una interacción individual, con una mínima base el funcional de Harris proporciona un método no autoconsistente, pero razonable y extremadamente rápido, para relajaciones iniciales y para una dinámica molecular exploratoria.
- El código SIESTA proporciona cálculos rápidos y una buena exactitud, dependiendo de las necesidades y etapas de la simulación, para todo tipo de moléculas, materiales 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 las razones anteriores, en este trabajo fue realizado el desarrollo del cálculo del dicroísmo circular electrónico dentro del código SIESTA, además de que presenta una estructuración ordenada y clara de las subrutinas en lenguaje FORTRAN 90 que facilitó la inclusión de las expresiones requeridas.

Para mayor información al respecto del código SIESTA puede consultarse [WWW.UAM.ES/DEPARTAMENTOS/CIENCIAS/FISMATERIAC/SIESTA/](http://WWW.UAM.ES/DEPARTAMENTOS/CIENCIAS/FISMATERIAC/SIESTA/).

---

<sup>2</sup>FFT, de las siglas en inglés Fast Fourier Transform, transformada rápida de Fourier.

# Apéndice F

## Presentaciones en Congresos

- Panamerican Advanced Study Institute (PASI), Electronic States and Excitations on Nanostructures; 11-22 de Junio de 2007; Zacatecas, México. Póster: *Circular Dichroism in Gold Nanoclusters*.
- Ettore Majorana Foundation and Centre for Scientific Culture; 43rd course; 20-27 June 2008/Epioptics-10; Erice, Italy. Presentación Oral: *Ab initio Calculations of the Circular Dichroism in Chiral Fullerenes and Bare and Passivated Gold Nanoclusters*.
- XIV International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, ISSPIC XIV, September 15-19, 2008; Valladolid, Spain. Poster: Optical Circular Dichroism of Bare and Passivated Au nanoclusters.
- NANOTECH 2008, November 24-26; Mexico City, Mexico. Poster: Optical Circular Dichroism of Bare and Passivated Au nanoclusters.

# Apéndice G

## Publicaciones

- Itzel E. Santizo, Francisco Hidalgo, Luis A. Pérez, Cecilia Noguez and Ignacio L. Garzón, “*Intrinsic chirality in bare gold nanoclusters: the  $Au_{34}^-$  case*”, J. Phys. Chem. C **112**, 17533 (2008).
- Francisco Hidalgo, Ariadna Sánchez-Castillo, Ignacio L. Garzón and Cecilia Noguez, “*First-principles calculations of circular dichroism of ligand protected gold nanoparticles*”, Eur. Phys. J. D, DOI: 10.1140/epjd/e2008-00271-3.
- Francisco Hidalgo, A. Sánchez-Castillo and Cecilia Noguez, “*Efficient first-principles method for circular dichroism of nanostructures*”, Phys. Rev. B (aceptado).
- Francisco Hidalgo and Cecilia Noguez, “*Optical activity of  $D_2$ - $C_{84}$  fullerenes*”, J. Am. Chem. Soc., (enviado).

## Intrinsic Chirality in Bare Gold Nanoclusters

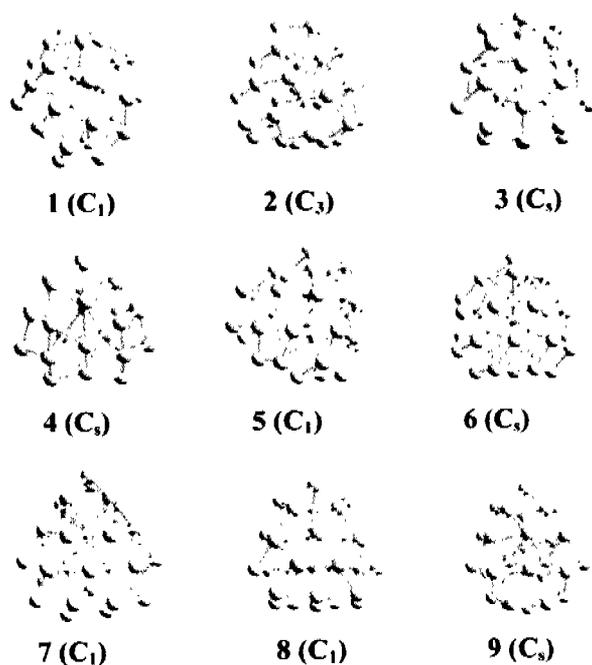


Figure 1. Optimized geometries for the  $\text{Au}_{34}$  clusters obtained at the DFT-GGA-PBE level of theory.

TABLE 1: Table 1

isomer	$\text{Au}_{34}$	HCM	isomer	$\text{Au}_{34}$	isomer	$\text{Au}_{34}$
1	0.000	0.115	1	0.000	1	0.000
2	0.031	0.121	4	0.134	2	0.170
3	0.080	0.004	5	0.161	3	0.184
4	0.099	0.007	3	0.181	4	0.187
5	0.144	0.102	2	0.182	6	0.280
6	0.152	0.006	6	0.222	7	0.415
7	0.355	0.089	8	0.600	5	0.469
8	0.491	0.018	7	0.607	8	0.494
9	0.638	0.006	9	0.801	9	0.538

carbon nanotubes<sup>32</sup> and chiral molecules and fullerenes<sup>35</sup> like  $\text{C}_{76}$  and  $\text{C}_{84}$ , obtaining good agreement with previous TDDFT calculations and experimental results.<sup>31,35</sup>

### Results and Discussion

The structural optimization of the  $\text{Au}_{34}^Z$  ( $Z = -1, 0, 1$ ) clusters, using the DFT-GGA methodology described above, allows us to obtain the isomers with the lowest total energy, which would correspond to the most stable cluster structures. The nine isomers with the lowest energy we obtained for the  $\text{Au}_{34}$  cluster are displayed in Figure 1,<sup>36</sup> whereas the corresponding relative total energies are presented in Table 1. The lowest energy isomer we found for the  $\text{Au}_{34}$  cluster is that one with  $C_1$  (chiral) point symmetry. This structure was first obtained by Gu et al.,<sup>15</sup> using a basin-hopping global optimization technique combined with the DFT-GGA method. An interesting result from the present study is that the same  $C_1$  isomer is also the most stable configuration for the neutral  $\text{Au}_{34}$  and cationic  $\text{Au}_{34}^+$  clusters. This is in contrast with the trend we obtained in the study of the structural properties of the  $\text{Au}_{32}^Z$ , ( $Z = -1, 0, 1$ ), clusters, where the most stable isomer for the neutral  $\text{Au}_{32}$  cluster is the  $I_h$  cage-like isomer, whereas for the anionic and cationic  $\text{Au}_{32}$  clusters, a  $C_1$  structure is the most stable one.<sup>13</sup> Table 1 also shows the relative total energies of the neutral  $\text{Au}_{34}$  and cationic  $\text{Au}_{34}^+$  cluster isomers taking as

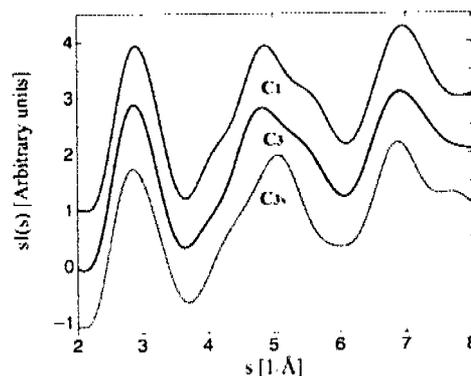


Figure 2. Calculated molecular scattering function for the  $C_1$  (blue),  $C_3$  (black), and  $C_{3h}$  (red) isomers of the  $\text{Au}_{34}$  cluster.

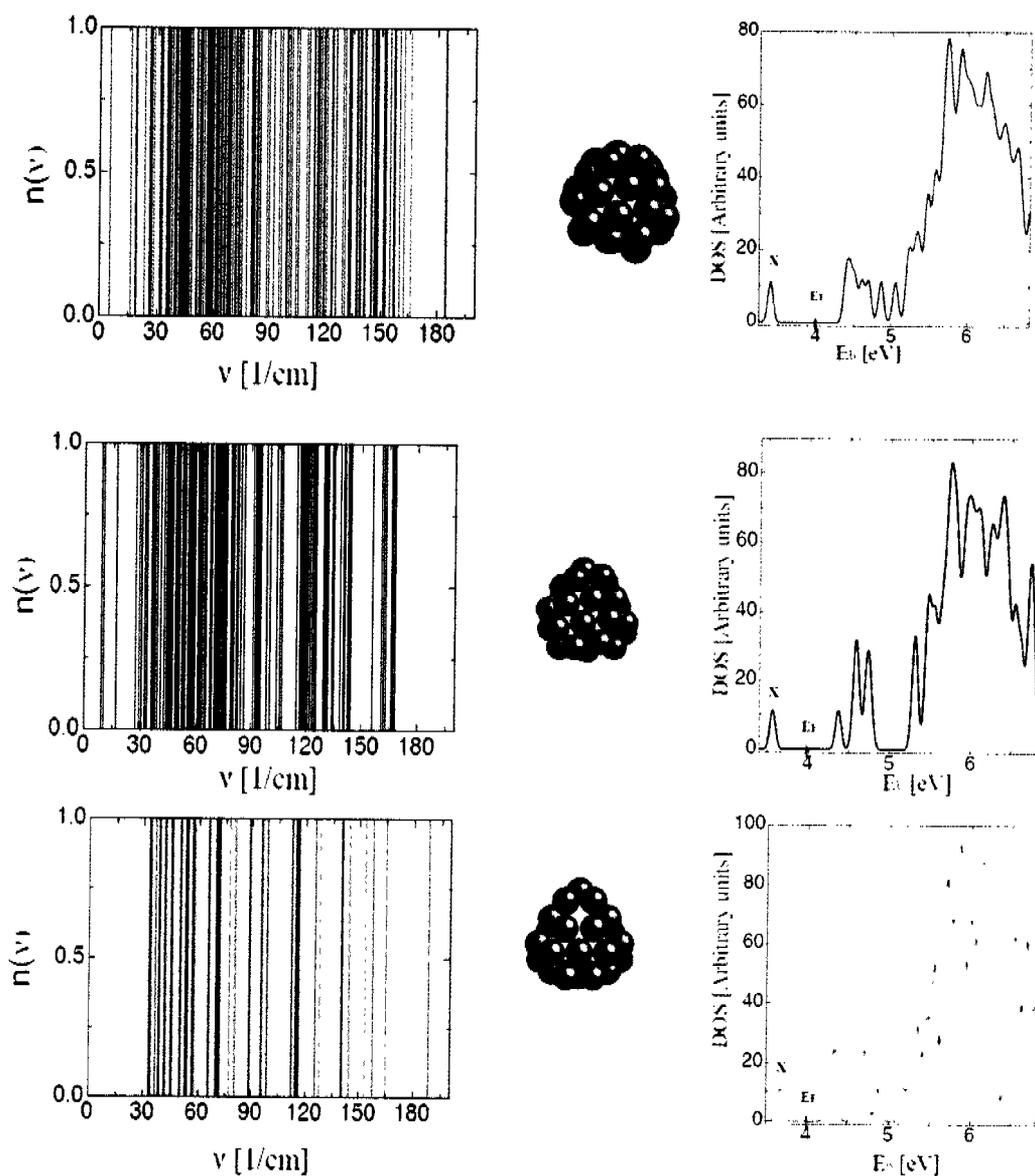
reference, like in the case of the anionic case, the total energy of the corresponding most stable  $C_1$  isomer.

For the anionic  $\text{Au}_{34}^-$  cluster, an isomer with  $C_3$  (chiral) point symmetry, isomer 2, was found nearly degenerate in energy ( $\Delta E = 0.031$  eV) with the  $C_1$  isomer. Isomer 2 is also the second one in the energy ordering for the cationic  $\text{Au}_{32}^+$  cluster, but the difference in energy with the  $C_1$  isomer is higher ( $\Delta E = 0.170$  eV); whereas for the neutral case, it is the fifth isomer, 0.181 eV higher in energy. The  $C_3$  isomer was first reported in ref 14 as the most stable isomer for the  $\text{Au}_{34}$  cluster after a limited structural optimization using DFT; whereas in ref 15 it was found as the third isomer in the energy ordering.

The relative total energies shown in Table 1 indicate that the energy ordering of the nine lowest-lying isomers is the same for the anionic and cationic 34 atom gold clusters, but in the case of the neutral cluster, these isomers are distributed in a different way. This result, also found in the structural optimization of the  $\text{Au}_{32}^Z$ , ( $Z = -1, 0, 1$ ), clusters,<sup>13</sup> confirms the trend that the addition or subtraction of a single charge on a neutral gold cluster with as many as 34 atoms could be enough to modify the energy ordering of their isomers.

The geometries of isomers 3–9 of the  $\text{Au}_{34}$  clusters displayed in Figure 1 correspond to low-symmetry and chiral structures. Isomers 3, 4, 6, and 9 only have a single plane of symmetry ( $C_v$  point symmetry) and isomers 5, 7, and 8 have no symmetry at all ( $C_1$  point symmetry). The four isomers with  $C_v$  point symmetry are achiral whereas the remaining 3 isomers with  $C_1$  point symmetry are chiral. One way to quantify, from a geometrical point of view, the index of chirality of these isomers is through the Hausdorff chirality measure (HCM), which was introduced in refs 17–19. The calculated HCM values for the 9 isomers of the  $\text{Au}_{34}^-$  cluster are displayed in Table 1. As expected, the HCM values for the four achiral isomers are almost equal to zero, whereas the  $C_3$  isomer has the largest index of chirality. The energetic predominance of chiral and low-symmetry structures for the lowest-lying isomers of gold clusters around the present size is another emerging trend that from this and other related calculations can now be firmly established.

The results discussed above on the energetic ordering of the most stable isomers of the  $\text{Au}_{34}$  cluster are in good agreement with those obtained by Gu et al.<sup>15</sup> In particular, we confirmed that the  $C_1$  isomer is the lowest-energy one, and, therefore, the best candidate for the global minimum, as it was suggested in ref 15. On the other hand, this isomer was not considered for the interpretation of the TIED and PES spectra in ref 14, but it was suggested that the  $C_3$  isomer fits better both sets of experimental data.<sup>14</sup> Because the  $C_1$  isomer was found to be



**Figure 3.** Distribution of vibrational frequencies (left column) and electronic density of states (right column) for the  $C_1$  (blue),  $C_3$  (black), and  $C_{3v}$  (red) isomers of the  $Au_{34}$  cluster. A Gaussian broadening of 0.1 eV was used for the electronic density of states. The structures of these three isomers are shown in the middle column, displaying their hexagonal facets with different colors.

the most stable one, it is appropriate to investigate to what extent this isomer would fit the TIED data reported in ref 14. Figure 2 shows the calculated molecular scattering function for the  $C_1$  and  $C_3$  isomers, together with the corresponding curve of a 34 atom gold anionic cluster with  $C_{3v}$  (fcc) point symmetry,<sup>37</sup> which we included as a useful reference, despite this isomer with higher symmetry is 0.96 eV higher in energy with respect to the  $C_1$  isomer. A careful analysis of the curves displayed in Figure 2 indicates that the molecular scattering functions of the  $C_1$  and  $C_3$  isomers are almost indistinguishable, whereas the corresponding curve of the  $C_{3v}$  isomer shows slight differences. For a quantitative comparison of these curves, we calculated the weighted profile factor  $R_w$ <sup>14</sup> of the theoretical molecular scattering functions with respect to the experimental TIED data reported in ref 14. The calculated  $R_w$  values (with  $w = 1.0$ ) are 3.8, 3.9, and 6.2% for the  $C_1$ ,  $C_3$ , and  $C_{3v}$  isomers, respectively. The corresponding  $R_w$  value for the difference between the two theoretical molecular scattering functions of the  $C_1$  and  $C_3$  isomers

is 3.6%. These results imply that the atomic structure of the  $C_1$  isomer fits the TIED data as well as the  $C_3$  isomer does, and therefore both isomers need to be considered as responsible for the TIED data. The present analysis also indicates that the TIED technique is providing sort of averaged cluster structural information, which in this case it is not enough to discriminate between the geometrically different  $C_1$  and  $C_3$  isomers.

We have shown that the chiral  $C_1$  and  $C_3$  isomers of the  $Au_{34}^-$  cluster are nearly degenerate in energy and their molecular scattering functions are almost indistinguishable; however, other physical properties like the vibrational and electronic density of states look very different for these isomers. Figure 3 shows these quantities for the  $C_1$  and  $C_3$  isomers as well as for the  $C_{3v}$  one. As expected for coinage metal clusters of the present size, the values of the harmonic frequencies extend from around 15 to 190  $cm^{-1}$  with clear differences between the three isomers in how they are distributed along this frequency range. For example, the existence of higher frequency modes and a more

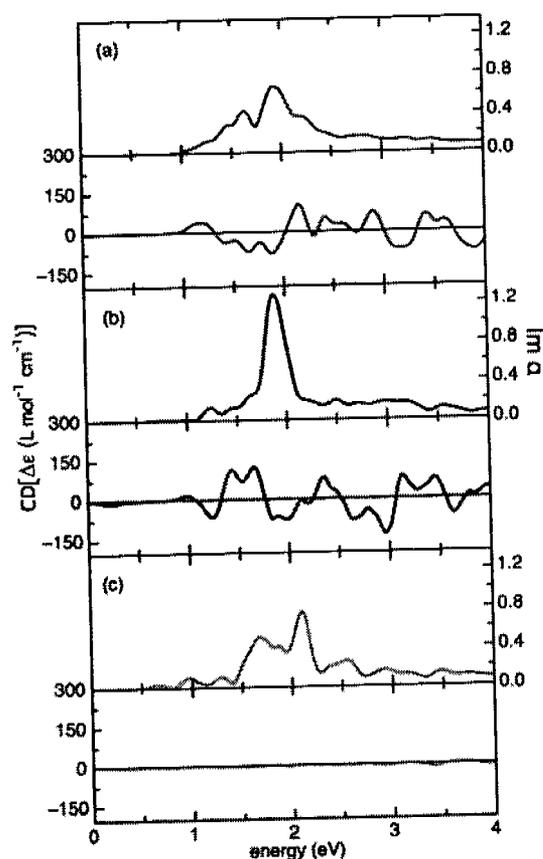
## Intrinsic Chirality in Bare Gold Nanoclusters

evenly distribution of normal modes is characteristic of the  $C_1$  isomer with respect to  $C_3$  one. These differences in the vibrational frequencies of chiral isomers of the  $Au_{31}$  cluster would be relevant if they can be coupled with the low-frequency modes of chiral molecules adsorbed on them, such that the corresponding frequency shifts and line broadening could be detected using, for example, vibrational circular dichroism.<sup>38</sup> The vibrational frequencies were used to calculate the zero-point energy contribution and the free energy in the harmonic approximation to analyze if there is any change in the energy ordering between the  $C_1$  and  $C_3$  isomers. Our results indicated that the  $C_1$  remains as the most stable one in a broad range of temperatures (at least up to 500 K).

The calculated electronic density of states (DOS), obtained from the Kohn–Sham eigenvalues, is also displayed in Figure 3 for the  $C_1$ ,  $C_3$ , and  $C_{3v}$  isomers of the  $Au_{31}$  cluster. We found excellent agreement with the theoretically simulated PES spectra of the  $C_1$  and  $C_3$  isomers reported in ref 15 confirming the reliability of our DFT–GGA methodology. This agreement is not only obtained for the overall spectral patterns but also for the values of the HOMO–LUMO energy gaps. Our calculated values for these energy gaps are: 0.99 eV ( $C_1$ ), 0.81 eV ( $C_3$ ), and 0.58 eV ( $C_{3v}$ ). As was discussed in ref 15 because the DOS of the  $C_1$  isomer shows better overall agreement with the PES experiment than the corresponding DOS of the  $C_3$  isomer, we confirm that the most likely candidate responsible of the observed PES would be the  $C_1$  chiral isomer.

The different features of the DOS exhibited by these isomers, in particular around the region of the HOMO–LUMO gap, may also be detected through optical spectroscopy. Figure 4 shows the optical absorption (upper panels) and CD spectra (lower panels) for the (a)  $C_1$ , (b)  $C_3$ , and (c)  $C_{3v}$  isomers. The electronic transitions from occupied to unoccupied molecular-like states start at about 0.9, 0.8, and 0.6 eV for the  $C_1$ ,  $C_3$ , and  $C_{3v}$  isomers respectively, in consistency with the calculated HOMO–LUMO energy gaps. Moreover, the absorption spectra show well-defined features for each isomer. For instance, whereas the spectrum of the  $C_{3v}$  isomer shows sharp peaks at 0.65, 0.95, and 1.35 eV (part c of Figure 4), the spectrum of  $C_1$  shows a continue band from 1 to 2.5 eV (part a of Figure 4). On the other hand, the absorption spectrum of the  $C_3$  isomer shows an intermediate behavior between  $C_1$  and  $C_{3v}$ , because it shows a small peak at 1.25 eV and a more intense peak at 1.9 eV, where a continue band starts, and finishes at about 2.2 eV (part b of Figure 4). The characteristic peaks in the optical absorption spectrum of the  $C_{3v}$  isomer are due to electronic transitions associated to the degenerate molecular-like electronic states (Figure 3). This degeneracy is originated from the arrangement of the atoms in this highly symmetric cluster. When the atomic symmetry is broken, the degeneracy is lost and the molecular-like electronic states are close enough such that the electronic transitions form optical bands, as observed in the spectrum of the  $C_1$  isomer. This behavior can also be observed in the DOS shown in Figure 3 for the 3 isomers. In the case of the  $C_{3v}$  isomer, the DOS shows well-defined peaks due to occupied and unoccupied states close to the Fermi level. On the other hand, the occupied states of the  $C_1$  isomer form a band, whereas the  $C_3$  isomer shows an intermediate behavior, where the occupied states are not close enough to form a band, but also they are not far apart to show single peaks.

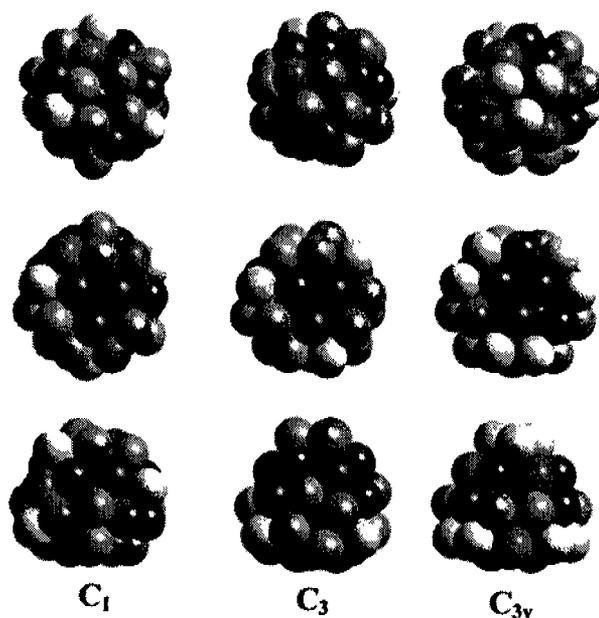
The origin of the optical spectra can be understood in terms of the calculated Kohn–Sham atomic orbitals within the DFT scheme used for the anionic isomers. For the three isomers, the states around the HOMO are mainly composed of 5d and 6s



**Figure 4.** Imaginary part of the polarizability per volume unit (upper panels) and circular dichroism spectra (lower panels) of the (a)  $C_1$  (blue), (b)  $C_3$  (black), and (c)  $C_{3v}$  (red) isomers of the  $Au_{31}$  cluster. A Gaussian broadening of 0.05 eV was employed for all of the spectra. The relation between the theoretical expression for the rotational strength given in the text, and the calculated CD values reported in Figure 4 are discussed in the Supporting Information section. In the units of  $\Delta\epsilon$  for the CD curves, L means liters.

orbitals with small 6p orbital contributions, whereas above 5 eV in the DOS, the 5d orbitals dominate the occupied molecular-like states (Figures SP1 and SP2 in the Supporting Information). The lowest LUMO states, below 4 eV in the DOS (Figures SP1 and SP2), are mainly composed of 6s orbitals, whereas the contribution of 5d and 6p orbitals is less important. Thus, the optical absorption at low energies mainly comes from molecular-like electronic transitions from 6s to 5d and 6p orbitals, and some contributions from the transitions from 5d to 6s and 6p orbitals. Above 3 eV, all of the absorption spectra show a tail due to electronic transitions from 5d to 6s and 6p electron states, mainly. The main features of our calculated optical spectra agree quite well with experiments and other calculations for similar structures like thiolate-protected  $Au_{25}$ <sup>39,40</sup> and  $Au_{38}$ .<sup>41</sup> Notice that for the three isomers, strong quantum size effects are still present, with the cluster symmetry determining the energy location of the molecular-like electronic states, and the optical signature of each cluster. In contrast, gold nanoparticles have electronic bands, and collective electron excitations known as surface plasmon resonances are present.

To corroborate the relationship between the optical response and the chiral cluster structure, the CD spectra of these isomers were calculated. The bottom panels of parts a, b, and c of Figure 4 show these spectra for the  $C_1$ ,  $C_3$ , and  $C_{3v}$  isomers, respectively. As expected, the  $C_{3v}$  isomer does not show any



**Figure 5.** Atomic coordinations of the  $C_1$  (left column),  $C_3$  (middle column), and  $C_{3v}$  (right column) isomers of the  $Au_{34}^-$  cluster. The color of the spheres indicates different values of the atomic coordination  $N_c$ : beige ( $N_c = 5$ ), orange ( $N_c = 6$ ), red ( $N_c = 7$ ), maroon ( $N_c = 8$ ), blue ( $N_c = 12$ ).

optical activity because it has a vertical mirror symmetry plane. On the other hand,  $C_1$  and  $C_3$  isomers exhibit CD due to their intrinsic chirality. The optical activity of the  $C_3$  isomer starts at about 0.9 eV, and its first prominent peak at 1.25 eV is negative, which is related with the first electronic transition observed in absorption. Then, two positive peaks are present at 1.4 and 1.65 eV, which would be associated to electronic transitions from 5d to 6s orbitals and from 5d to 6p orbitals. Then, the next structure is negative again and is related to the intense absorption peak at 1.9 eV. At higher energies, the CD continues changing in sign in an alternate way, where the main electronic transitions, that give rise the absorption spectrum are present. Contrary to  $C_3$ , the CD spectrum of  $C_1$  begins with a positive peak at 1.2 eV, then a negative structure composed of three peaks at 1.4, 1.6, and 1.9 eV is present. Again, these peaks would be related with the electronic transitions at from 5d to 6s orbitals, and from 5d to 6p orbitals. Also, at higher energies, the CD continues changing in sign in an alternate way, following the main electronic transitions of the absorption spectrum. In all cases, we have not found a correlation between the absorption intensity and the magnitude of the positive and negative peaks of the CD spectra because all of them exhibit more or less the same intensity. It should be noticed that the theoretically predicted CD spectra of these  $Au_{34}^-$  isomers are of the same magnitude as that one already measured in suspensions of chiral  $C_{84}$  fullerenes<sup>42</sup> using standard spectrometers.

Another important property that distinguishes the  $C_1$  and the  $C_3$  isomers of the  $Au_{34}^-$  cluster is the different spatial distribution of the atomic coordination on the cluster surface. Figure 5 shows three different views (top, bottom, and side) of the cluster geometries for these isomers together with that one for the  $C_{3v}$  one. The atomic coordination is displayed using different colors for the spheres representing the gold atoms. The color code for the atomic coordination is as follows: 5 (beige), 6 (orange), 7 (red), 8 (maroon), 12 (blue). As it was discussed in ref 24, the metallic bonding in gold clusters is characterized by preferring

low-symmetry (disordered) structures over highly symmetric (ordered) geometries due to an increase in the atomic coordination and the contraction of the interatomic bond lengths at the cluster surface. This mechanism is clearly shown in Figure 5, where one can observe the smaller atomic coordination of the highly symmetric  $C_3$  isomer (with average coordination number equal to 7.059) with respect to the higher atomic coordination existing in the energetically more stable chiral  $C_1$  (with average coordination number equal to 7.235) and  $C_3$  (with average atomic coordination equal to 7.118) isomers of the  $Au_{34}^-$  cluster. In fact, after a surface reconstruction of the  $C_{3v}$  isomer, it transforms to a  $C_3$  one, lowering its total energy.<sup>14,37</sup> An additional deformation of this structure produces a further decrease of the cluster's energy, giving rise to the  $C_1$  isomer. Although the isomers  $C_1$  and  $C_3$  are nearly degenerate in energy, the spatial distribution of the atomic coordination at their cluster surface shown in Figure 5, presents some differences. For example, isomer  $C_3$  has a larger number of low-coordinated atoms (3 with coordination 5 and 15 with coordination 6) than the  $C_1$  isomer (4 with coordination 5 and 12 with coordination 6). The difference in atomic coordination displayed at the cluster surface of these isomers is relevant because they would generate distinct catalytic activity and adsorption patterns through the interaction with organic molecules.<sup>22</sup>

## Conclusions

The theoretical results reported in the present study, together with those obtained by combining DFT calculations with PES and TIED<sup>14</sup> and PES,<sup>15</sup> provide incontrovertible evidence on the existence of chiral structures for bare gold clusters. Specifically, we have shown that chiral isomers with  $C_1$  and  $C_3$  symmetry are nearly degenerate lowest-lying minima of the potential energy surface of the  $Au_{34}^-$  cluster. Furthermore, our calculated molecular scattering functions for both isomers are in good agreement with the data obtained from TIED<sup>14</sup> experiments realized on this cluster. On the other hand, our calculated electron DOS corresponding to the  $C_1$  isomer is found to be in much better agreement with the PES spectrum measured for the  $Au_{34}^-$  cluster than that one calculated for the  $C_3$  isomer, indicating that the chiral  $C_1$  isomer is the main responsible of the PES data, as was also suggested in ref 15. From an energetic point of view, our calculations indicate that the  $C_1$  isomer is slightly more stable than the  $C_3$  one; however, the theoretical results reported in ref 15 show that the energy difference between both isomers could be larger in favor of the  $C_1$  isomer. Overall, these results confirm that bare-gold clusters could have energetically stable isomers (lowest-lying minima of their potential energy surface), with intrinsically chiral structures. This conclusion is based on the well-established group theory concept that any aggregate of atoms with  $C_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) point symmetry will be a chiral system.<sup>16</sup>

To provide additional insights into the chiroptical properties of the  $C_1$  and  $C_3$  chiral isomers of the  $Au_{34}^-$  cluster, we performed DFT-GGA-PBE calculations to obtain an initial knowledge of their optical absorption and CD spectra. Theoretical predictions of these optical properties are useful because it is expected that in the near future efficient enantiomeric separation methods could be developed to measure, for example, the optical activity of bare chiral gold clusters. In this direction, our study shows that, whereas the  $C_1$  and  $C_3$  structures cannot be discriminated using electron diffraction methods, their circular dichroism spectra are different enough to be distinguished through optical activity experiments; if indeed appropriate enantiomeric methods are implemented. Also, we consider that the present results will contribute to elucidate the physi-

## Intrinsic Chirality in Bare Gold Nanoclusters

cochemical origin of the optical activity measured in monolayer-protected gold nanoclusters using glutathione molecules<sup>20</sup> and other chiral ligands.<sup>21,38,43-45</sup> Because we have shown that bare gold clusters could be intrinsically chiral, the explanation that assumes a chiral metallic core as the main responsible of the optical activity measured in chiral-ligand-protected gold nanoparticles would be favored.

Finally, the question about which other clusters would be intrinsically chiral deserves some comments. For anionic gold clusters there is an increasing theoretical-experimental evidence indicating that the most stable structures of, for example, Au<sub>32</sub><sup>-</sup>,<sup>12,13</sup> Au<sub>55</sub><sup>-</sup>,<sup>4,46</sup> and Au<sub>64</sub><sup>-</sup>–Au<sub>64</sub><sup>-</sup>,<sup>46</sup> have low or null symmetry (C<sub>1</sub>), and therefore they would be intrinsically chiral. Also, in several theoretical studies on the lowest-energy structures of neutral gold clusters the trend related with the highest energetic stability of disordered (C<sub>1</sub>) isomers, is well established.<sup>17-19,22-24,47-51</sup> Another interesting example of a chiral gold cluster is the icosahedral (I symmetry) and spherically aromatic Au<sub>72</sub> golden fullerene, which has been theoretically predicted as an isomer with high thermodynamic stability.<sup>52</sup> It is comfortable to know that the physical origin of the higher energetic stability of low symmetry and chiral cluster isomers has been already studied, and it was found to be related with the short-range of the *n*-body interactions<sup>24,47-51</sup> and the strong relativistic effects<sup>1,4,25,46,52</sup> existing in gold clusters. The real relevance of intrinsically chiral gold clusters for possible nanotechnological applications will depend on the development of not only better size and shape separation methods but also on the capability to separate enantiomers from racemic mixtures of chiral clusters with a given size and shape.

**Acknowledgment.** We acknowledge Prof. L. S. Wang for providing us with the *x*, *y*, *z* coordinates of the most stable clusters reported in ref 15 and for useful discussions during the realization of this work. We thank DGSCA-UNAM Supercomputer Center for valuable computer resources used in this research. This work was supported by DGAPA-UNAM under Projects IN106408 and IN112808. Partial financial support from 80610 is acknowledged.

**Supporting Information Available:** Files of the *x*, *y*, *z* coordinates of the calculated structures presented in Figure 1 and figures with total and partial electronic density of states of the C<sub>1</sub> and C<sub>3</sub> isomers of the Au<sub>34</sub><sup>+</sup> cluster. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References and Notes

- (1) (a) Pyykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412. (b) Pyykkö, P. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4113. (c) Balletto, F.; Ferrando, R. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 371.
- (2) Furcher, F.; Ahlrichs, R.; Weis, P.; Jacob, C.; Gilb, S.; Bierweiler, T.; Kappes, M. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6982.
- (3) Häkkinen, H.; Yoon, B.; Landman, U.; Li, X.; Zhai, H. J.; Wang, L. S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6168.
- (4) Häkkinen, H.; Moseler, M.; Kostko, O.; Morgner, N.; Hoffmann, M. A.; Issendorff, B. v. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 093401.
- (5) Xing, X.; Yoon, B.; Landman, U.; Parks, J. H. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 165423.
- (6) Bulusu, S.; Li, X.; Wang, L. S.; Zeng, X. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 8326.
- (7) Li, J.; Li, X.; Zhai, H. J.; Wang, L. S. *Science* **2003**, *299*, 864.
- (8) Yoon, B.; Koskinen, P.; Huber, P.; Kostko, B.; Issendorff, B. v.; Häkkinen, H.; Moseler, M.; Landman, U. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 157.
- (9) Bulusu, S.; Li, X.; Wang, L. S.; Zeng, X. C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4190.
- (10) Gu, X.; Ji, M.; Wei, S. H.; Gong, X. G. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 205401.
- (11) Johansson, M. P.; Sundholm, D.; Vaara, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2678.
- (12) Ji, M.; Gu, X.; Li, X.; Gong, X. G.; Li, J.; Wang, L. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7119.
- (13) Jalbout, A. F.; Contreras-Torres, F. F.; Pérez, L. A.; Garzón, I. L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 353.
- (14) Lechtken, A.; Schooss, D.; Stairs, J. R.; Blom, M. N.; Furcher, F.; Morgner, N.; Kostko, O.; Issendorff, B. v.; Kappes, M. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2944.
- (15) Gu, X.; Bulusu, S.; Li, X.; Zeng, X. C.; Li, J.; Gong, X. G.; Wang, L. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8228.
- (16) Compounds in any C<sub>*n*</sub> (*n* = 1, 2, ...) rotational symmetry group are always chiral, see for example: Carter, R. L. *Molecular Symmetry and Group Theory*; John Wiley and Sons: New York, 1998.
- (17) Garzón, I. L.; Reyes-Nava, J. A.; Rodríguez-Hernández, J. I.; Sigal, I.; Beltrán, M. R.; Michaelian, K. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 073403.
- (18) Garzón, I. L.; Beltrán, M. R.; González, G.; Gutiérrez-González, I.; Michaelian, K.; Reyes-Nava, J. A.; Rodríguez-Hernández, J. I. *Eur. Phys. J. D* **2003**, *24*, 105.
- (19) Román-Velázquez, C. E.; Noguez, C.; Garzón, I. L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12035.
- (20) Schaaff, T. G.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2630.
- (21) Yao, H. *Curr. Nanoscience* **2008**, *4*, 92.
- (22) López-Lozano, X.; Pérez, L. A.; Garzón, I. L. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 233401.
- (23) Garzón, I. L.; Michaelian, K.; Beltrán, M. R.; Posada-Amarillas, A.; Ordejón, P.; Artacho, E.; Sánchez-Portal, D.; Soler, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1600.
- (24) Soler, J. M.; Beltrán, M. R.; Michaelian, K.; Garzón, I. L.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D.; Artacho, E. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 5711.
- (25) Fernández, E. M.; Soler, J. M.; Garzón, I. L.; Balbás, L. C. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 165403.
- (26) Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745.
- (27) Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993.
- (28) Perdew, P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (29) Fernández, E. M.; Soler, J. M.; Balbás, L. C. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 235433.
- (30) Olson, R. M.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 214310.
- (31) Barron, L. D. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*; Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
- (32) Autschbach, J.; Ziegler, T.; Gisbergen, S. J. A. v.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6930, and references cited therein.
- (33) Crawford, T. D. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 227.
- (34) Machón, M.; Reich, S.; Thomsen, C.; Sánchez-Portal, D.; Ordejón, P. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 155410.
- (35) Hidalgo, F.; Sánchez-Castillo, A.; Noguez, C. To be submitted.
- (36) The cluster geometries of the corresponding 9 isomers for the neutral Au<sub>34</sub> and the cationic Au<sub>34</sub><sup>+</sup> clusters are not displayed because they do not show differences with respect to those of the Au<sub>34</sub><sup>+</sup> cluster, within the scale of the structures shown in Figure 1.
- (37) The C<sub>3v</sub> (fcc) isomer of the Au<sub>34</sub><sup>+</sup> cluster was obtained by the local relaxation of a structure based on the truncated octahedron (fcc) 38 atom gold cluster, in which one of their hexagonal planes with 7 atoms was removed. The 34 atom cluster was obtained by placing three additional atoms on the corresponding positions to generate the fcc structure. (See lower panel of Figure 3.) This isomer was considered in ref 14 as the precursor of C<sub>3</sub> with a difference in energy of 0.96 eV between each other.
- (38) Gautier, C.; Bürgi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11079.
- (39) Zhu, M.; Aikens, C. M.; Hollander, F. J.; Schatz, G. C.; Jin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883.
- (40) Iwasa, T.; Nobusada, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 45.
- (41) Häkkinen, H.; Walter, M.; Grönbeck, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9927.
- (42) Crussous, J.; Rivera, J.; Fender, N. S.; Shu, L.; Echegoyen, L.; Thilgen, C.; Herrmann, A.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1613.
- (43) Yao, H.; Miki, K.; Nishida, N.; Sasaki, A.; Kimura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15536.
- (44) Yanagimoto, Y.; Negishi, Y.; Fujihara, H.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11611.
- (45) Gautier, C.; Bürgi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7077.
- (46) Huang, W.; Ji, M.; Dong, C.-D.; Gu, X.; Wang, L.-M.; Gong, X. G.; Wang, L. S. *ACS Nano* **2008**, *2*, 897.
- (47) Garzón, I. L.; Posada-Amarillas, A. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11796.
- (48) Doye, J. P. K.; Wales, D. J. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 733.
- (49) Michaelian, K.; Rendón, N.; Garzón, I. L. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 2000.
- (50) Darby, S.; Mortimer-Jones, T. V.; Johnston, R. L.; Roberts, C. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1536.
- (51) Dong, Y.; Springborg, M. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12528.
- (52) Karttunen, A. J.; Linnolahti, M.; Pakkanen, T. A.; Pyykkö, P. *Chem. Commun.* **2008**, *4*, 465.

EPJ manuscript No.  
(will be inserted by the editor)

# First-principles calculations of circular dichroism of ligand-protected gold nanoparticles

Francisco Hidalgo, Ariadna Sánchez-Castillo, Ignacio L. Garzón, and Cecilia Noguez<sup>a</sup>

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

Received: date / Revised version: date

**Abstract.** Density functional theory calculations of the circular dichroism spectra of ligand-protected gold nanoclusters are performed to gain insight into the physical origin of their optical activity. The case of two different atomic models of the thiolated Au<sub>38</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>24</sub> nanocluster is studied in detail, where the contribution to the circular dichroism spectra from the building parts of the nanoparticle, named core atoms, shell atoms, and ligand molecules, are analyzed separately. The results support the proposal of an intrinsically or ligand-induced chiral metallic core as the main responsible of their optical activity.

**PACS.** 36.40.Vz Optical properties of clusters – 78.67.Bf Nanocrystals and nanoparticles

## 1 Introduction

Circular dichroism (CD), which detect slight differences in absorption between left and right circularly polarized light existing in chiral molecules [1], have been measured in ligand-protected metal nanoclusters and nanoparticles (LPN), when chiral ligands are used [2–10]. LPN, a new class of metallic materials at the nanometric scale, are composed of a metallic cluster core surrounded by organic molecules, and have received special attention due to important applications in Biology, Catalysis and Nanotechnology [11]. To explain the optical activity of these LPN there exist at least three different models. The first one assumes a chiral metallic core [2,12], whereas a second one proposes an achiral core, with chirality induced by a dissymmetric field [3]. A third model suggests a chiral footprint caused by a local deformation due to the ligand-cluster interaction [9,10]. However, at this time, there is not a consensus on which mechanisms are present or not.

The purpose of this work is to elucidate the origin of optical activity in LPNs by performing *state of the art* quantum-mechanical calculations. A reliable methodology to obtain their electronic structure, including ground and excited states is necessary to evaluate the CD spectra of LPNs from first principles calculations. Although significant progress has been achieved during the last few years in implementing methods to perform these calculations, it had not yet been possible to evaluate the CD spectra of LPNs from first principles calculations. This is mainly due to the huge computational resources needed, as well as problems existing with the basis set completeness, and with the treatment of dynamic electron correlation to perform structural optimizations, electronic structure calcu-

lations, and chiroptical properties quantification using, for example, density functional theory (DFT) and/or time-dependent DFT (TDDFT) calculations [13,14]. Despite this technical limitation, DFT time-dependent perturbation theory calculations are performed to obtain the CD spectra of LPN that allow us to provide insights into the origin of their optical activity. As a matter of study we choose two completely different structures for Au<sub>38</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>24</sub>, the first being the one of lowest symmetry and then chiral, and the second one coming from a high symmetry cluster. In both systems the contribution to CD from the building parts of the nanoparticle, named core atoms, shell atoms, and ligand molecules, are studied and discussed.

## 2 Computational Methods

The optical absorption and CD spectra are obtained for the thiolated Au<sub>38</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>24</sub> cluster, which was found to be chiral [15,16]. We have developed appropriate expressions based on a linear combination of atomic orbitals to be used within the SIESTA code [17] to calculate CD of nanoscale systems. Scalar relativistic norm-conserving pseudopotentials [18], a double-zeta basis set [17], and the generalized-gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrization [19], were employed for both optical absorption and CD calculations. The CD spectrum is evaluated from the Rosenfeld equation for the rotational strength [1]:

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

where the matrix elements  $\langle n | \mu_{\alpha} | j \rangle$  and  $\langle j | m_{\beta} | n \rangle$ , of the respective Cartesian components,  $\alpha$  and  $\beta$ , of the electric

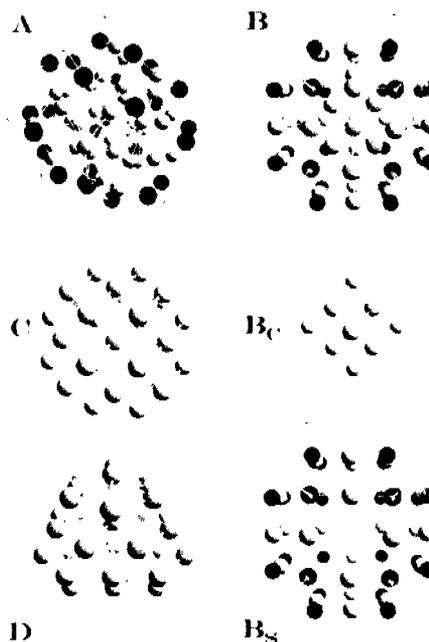
<sup>a</sup> Corresponding author. Email: cecilia@fisica.unam.mx

( $\mu$ ) and magnetic ( $m$ ) dipole moments, correspond to transitions from the ground state  $|n\rangle$  with energy  $\epsilon_n$ , to the excited state  $|j\rangle$  with energy  $\epsilon_j$ ; here,  $\omega$  is the frequency of the incident radiation field, which is circularly polarized, and  $\omega_{jn} = (\epsilon_j - \epsilon_n)/\hbar$ . The trace of  $\hat{G}$  is proportional to the CD signal, which is given by the difference of the molar extinction ( $\Delta\varepsilon$ ) between left- and right-circularly polarized light. Here, we consider electronic transitions over all occupied and unoccupied states, generated by the extended-function basis set that assures convergence of the chiroptical effects, i.e. using as final states the unoccupied molecular orbitals generated by the partially occupied orbitals forming the basis set for Au, S, C, and H atoms, for example, the partially occupied 6s and 5d, and the polarization 6p orbitals of Au atoms [20]. The methodology was tested for several carbon nanotubes, chiral molecules and fullerenes, obtaining good agreement with previous TDDFT calculations and experimental results [21].

### 3 Results and discussion

To gain insights into the physical origin of optical activity of gold LPN, we study the case of two completely different structures for the  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$  compounds **A** and **B** with sizes similar to experimental compounds, which are between 1 and 1.5 nm. The first compound being the one of lowest symmetry and thus chiral, and the second one coming from a high symmetry cluster. The structural models are shown in Fig. 1. LPN **A** corresponds to the methylthiol passivated  $\text{Au}_{38}$  nanocluster, which was obtained by Garzón and collaborators [15,16] within the DFT-GGA scheme mentioned in Sec. 2. They found that the most stable thiol-passivated cluster was chiral, but it was obtained from the relaxation of the achiral  $\text{Au}_{38}$  cluster **C** (see Fig. 1) with  $O_h$  symmetry interacting with 24 molecules of  $\text{SCH}_3$  placed on the three-atom hollow sites of the (111) faces of the bare cluster [22]. The  $\text{Au}_{38}$  isomer with  $O_h$  symmetry is a local minimum according to DFT-GGA calculations [23], while the lowest-energy structure of the bare  $\text{Au}_{38}$ , cluster **D** (see Fig. 1), was found having  $C_s$  symmetry with a single plane of symmetry [23], but upon passivation, it transforms into a higher-energy compound isomer [22].

Compound **B** was obtained by Häkkinen and collaborators [24], and consists in a core of 14 gold atoms (**Bc**) with cubic structure with one Au atom in each corner, plus other six 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 (**Bs**), which are arranged in six tetramers of  $(\text{AuSCH}_3)_4$  [24]. The structural models, shown in the right column of Fig. 1, were found using DFT-GGA calculations with PBE parametrization [19], scalar-relativistic norm-conserving pseudopotentials and symmetry unconstrained optimizations to locally stable energy minima. These two structures, **A** and **B**, were found to be very close in energy, being structure **A** favored by 0.5 eV when using PBE [24]. Recently, other different atomic models of  $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_3)_{24}$  have been reported [25]. Since there are not yet available CD experimental spectra



**Fig. 1.** Atomic structure of gold LPN **A** and **B** accordingly to Refs. [15,16] and [24], and the achiral and chiral bare  $\text{Au}_{38}$  clusters **C** and **D**, see Refs. [15,16]. The gold core **Bc** and thiolated shell **Bs** building parts of cluster **B** are also shown. Au, yellow-brown; S, red; C, transparent green; H transparent white.

for this specific LPN size, the purpose of this work is not to do an exhaustive search of the best atomic model that could match experiment and theory. However, the calculation of CD for all atomic models might be of interest in the near future.

Upper panels of Fig. 2 show the optical absorption spectra of compounds **A** and **B** in terms of the imaginary part of the polarizability per volume unit in arbitrary units. The optical gaps are about 0.5 and 1.25 eV respectively in contrast to their smaller HOMO-LUMO gap; both features in agreement with other theoretical [24] and experimental results [26]. The absorption spectra show well-defined features for each compound. For instance, while in the spectrum of **B** sharp peaks are visible, the one of compound **A** shows a continue band (see Fig. 2). The peaks in the optical absorption spectrum of compound **B** are characteristic of electronic transitions associated to degenerate molecular-like states. This degeneracy is usually originated from a highly symmetric arrangement of atoms, and when it is broken, the degeneracy is lost and the molecular-like electronic states are spread out, but they remain close enough such that the electronic transitions form optical bands, as observed in the spectrum of compound **A**. Another important feature is that the absorption diminishes when the symmetry is broken. This behavior is also found for the bare clusters **C** and **D**, where the optical gap is smaller, the intensity diminishes and the spectrum becomes wider for the  $C_s$  cluster **D**. Notice that small differences in the optical gap of about 0.3 eV

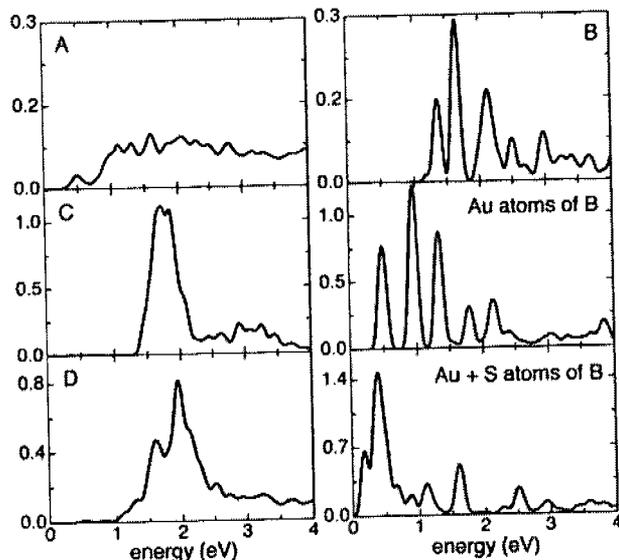


Fig. 2. Imaginary part of the polarizability per volume unit of the LPN compounds **A** and **B** (upper panels), of the 38 Au atoms alone of **B** (middle right panel) and when they are saturated with 24 S atoms (right lower panel). The spectra of the achiral bare **C** (middle left panel) and chiral bare **D** (lower left panel) clusters are also shown. A gaussian broadening of 0.15 eV was employed in all curves.

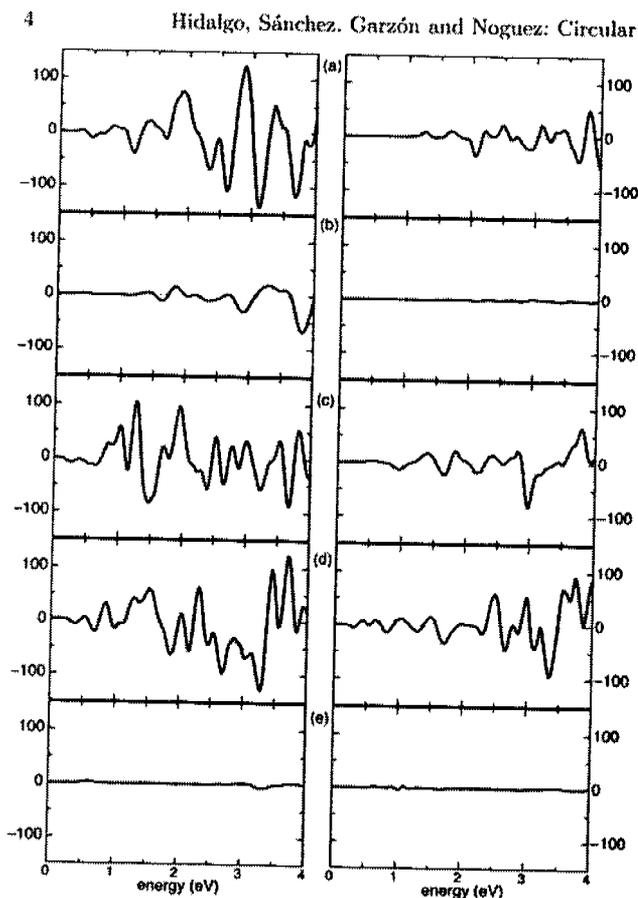
between our calculations and other results are found, although the overall behavior of the spectra is well reproduced. This is because we are not considering many-body effects, which are present in experiments [26] and implicit in time-dependent DFT (TDDFT) calculations [24]. This difference is expected because the electronic gaps are systematically underestimated within DFT, since some quantities such as electronic excitations energies can not be reproduced rigorously. On the other hand, the generalization of DFT to time dependent external fields is able to describe well electronic excitations. While, DFT can be applied easily to very large systems with hundreds of atoms, TDDFT is in general sufficient to obtain good optical spectra for finite systems, like small clusters and molecules. We have found that these difficulties are even worse when the CD is calculated in the systems of interest.

To understand the origin of the optical properties of the LPN compounds, the optical absorption only including the 38 Au atoms of compound **B** is shown in the middle right panel of Fig. 2. A well-defined peak structure is visible showing variations in the intensity with respect to the one of compound **B**, as well as a smaller optical gap of only 0.5 eV. Then, the absorption is calculated when the gold cluster is passivated only with the 24 S atoms, in this case the optical gap becomes even smaller and the well-defined peak structure is partly lost. However, when S atoms are saturated with the methyl groups to complete the LPN, the optical gap opens and the peak structure appears again. Consequently, the main contribution to the optical absorption is due to Au atoms that

is slightly modulated by the ligands, specially the optical gap and intensities, but not the lineshapes. Note that the whole optical response is not the sum of the core and shell responses but results show clearly that Au atoms have a preponderant role on the optical response of the compound. A similar behavior was found for compound **A** from an analogous analysis not shown here. Then, it is expected that the optical activity at this energy range would be associated to Au atoms rather than methylthiols.

Fig. 3 shows the circular dichroism (CD) of compounds **A** and **B** in the left and right upper panels, respectively. Here CD is given by the difference of the molar extinction ( $\Delta\epsilon$ ) between left- and right-circularly polarized light. The calculated CD spectra show features that allowed us to distinguish between these two different compounds. The optical activity of compound **A** results more evident than for **B**, possibly due to the strong structural distortion in the LPN upon thiol passivation that induces chirality in an achiral bare cluster [15,16]. CD of compound **A** shows more negative and positive peaks in the range of interest than the one of compound **B**, which are also less intense. While for **A** the more intense peaks are between 2.8 and 3.2 eV, for **B** are above 3.5 eV. To gain insights into the physical origin of the optical activity of both compounds, we calculate separately the CD for their different building parts. In panels (b) of Fig. 3, we show the CD from the 14 Au atoms in the core of both LPNs. We found that 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 increases as the photon energy does. However, the CD intensity coming just from the disorder core is smaller as compared with the total signal of the whole LPN observed in panel (a). In panels (c), the CD from all Au atoms, core plus next shell with 24 Au atoms, is shown. Now, both spectra show CD, being the one for the disorder LPN, named compound **A**, more intense and richer in peak structure. When the shell of 24 Au atoms is passivated with their corresponding sulfurs, both CD spectra in panels (d) are slightly modified, becoming more intense and the optical gap becomes smaller which finally opens when S atoms are saturated with the methyl groups to complete the LPN. Finally, in panels (e) the CD contribution from the 24 thiols is shown for both compounds, which is null for this energy range since they absorb in the UV, as expected [27].

We can observe that the main contribution to CD in both cases comes from the Au atoms, core and shell for compound **A** and from the shell for compound **B**. When sulfur atoms are added, the spectra change in a small degree. Finally, the saturation of sulfurs with methyl groups opens the optical gap, but does not change the overall behavior of the CD, as it has been already observed in the absorption spectra. It is interesting to notice that even the different structural nature of the two LPNs, one with a disorder gold core passivated with thiols, and the other with an ordered core with an organo-metallic shell protecting such core, in both the main contribution for CD comes from the Au atoms. At a first glance, the organo-



**Fig. 3.** Circular dichroism (CD) spectra  $\Delta\epsilon$  (liters mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) of compounds **A** and **B** in panels (a) left and right, respectively. Panels (b) to (e) show the CD of their different building parts of both compounds: gold core (Au<sub>14</sub>), gold cluster (Au<sub>38</sub>), gold cluster passivated with S atoms (Au<sub>38</sub>S<sub>24</sub>), and the contributions from all the methylthiols (SCH<sub>3</sub>)<sub>24</sub>. A gaussian broadening of 0.15 eV was employed in all curves.

metallic shell of compound **B** looks pretty symmetric and non optical activity is expected. However, we found small disorder in the positions of the tetramer units which can be responsible of the optical activity, which could be enhanced somehow by the presence of the Au core. A second look into this structure should be necessary in the future to elucidate the precise mechanism. In any case, the origin of the optical activity of both compounds is the same, indicating than the Au atoms are responsible for that.

## 4 Conclusions

We present results on first-principles calculations of the circular dichroism of ligand-protected gold nanoparticles. The calculated circular dichroism spectra show features that allowed to distinguish between different compounds. A detailed study of the optical absorption and circular dichroism spectra coming from the different building parts of the ligand-protected gold nanoparticles is presented. The possible physicochemical origins of the optical activ-

ity observed in chiral monolayer-protected metal nanoparticles have been exposed. The results support the proposal of an intrinsically or ligand-induced chiral metallic core in chiral gold ligand-protected gold nanoparticles, which would result in a plausible explanation for the optical activity observed in this class of compounds.

Partial financial support from DGAPA-UNAM under projects IN106408 and IN112808; and CONACyT-México under Grants No. 48521 and 80610, is acknowledged.

## References

1. L. Barron. *Molecular light scattering and optical activity* (Cambridge University Press, Cambridge 2004). 2nd edition.
2. T. G. Schaaff, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **104**, (2000) 2630.
3. H. Yao, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, (2005) 15536
4. H. Yao, T. Fukui, K. Kimura, *J. Phys. Chem. C* **111**, (2007) 14968.
5. N. Nishida, et al., *Chem. Mater.* **19**, (2007) 2831.
6. N. Nishida, H. Yao, K. Kimura, *Langmuir* **24**, (2008) 2759.
7. Y. Yanagimoto, Y. Negishi, H. Fujihara, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. B* **110**, (2006) 11611.
8. C. Gautier, T. Bürgi, *Chem. Commun.* **43**, (2005) 5393.
9. C. Gautier, T. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, (2006) 11079.
10. C. Gautier, R. Taras, S. Gladioli, T. Bürgi, *Chirality* **20**, (2008) 486.
11. M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **104**, (2004) 293.
12. C. E. Román-Velázquez, C. Noguez, I. L. Garzón, *J. Phys. Chem. B* **107**, (2003) 12035.
13. J. Autschbach, T. Ziegler, S. J. A. v. Gisbergen, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **116**, (2002) 6930.
14. T. D. Crawford, *Theor. Chem. Acc.* **115**, (2006) 227.
15. I. L. Garzón, et al., *Phys. Rev. B* **66**, (2002) 073403.
16. I. L. Garzón, et al., *Eur. Phys. J. D* **24**, (2003) 105.
17. J. M. Soler, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, (2002) 2745.
18. N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 43.
19. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865.
20. I. E. Santizo, F. Hidalgo, L. A. Pérez, C. Noguez, I. L. Garzón, *J. Phys. Chem. C*, **112**, (2008), 10.1021/jp806080b. In press
21. F. Hidalgo, A. Sánchez-Castillo, C. Noguez. To be submitted.
22. I. L. Garzón, et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, (2000) 5250.
23. J. M. Soler, et al., *Phys. Rev. B* **61**, (2000) 5771.
24. H. Häkkinen, M. Walter, H. Grönbeck, *J. Phys. Chem. B* **110**, (2006) 9927.
25. D.-e. Jiang, M. L. Tiago, W. Luo, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, (2008) 2777; Y. Pei, Y. Gao, X.C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, (2008) 7830; N.K. Chaki, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, (2008) 8608.
26. H. Tsunoyama, et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, (2007) 4153.
27. Since non-fully relaxed structures could give spurious artifacts in the CD, we have checked this and noticed that the initial configurations were enough optimized and that these spurious effects are smaller than 5%. For instance, bottom panels of Fig. 3 must have null CD since methyl-thiols do not absorb in this energy region. Although in this case CD signal is not zero, the deviations are less of 5% as compared with the top panels.

## Efficient First-Principles Method for Circular Dichroism of Nanostructures

Francisco Hidalgo\*, A. Sánchez-Castillo\*, and Cecilia Noguez\*<sup>†</sup>  
*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apartado Postal 20-364, México D.F. 01000, México*  
(Dated: February 2, 2009)

A first-principles method is developed to study the natural optical activity of nanostructures, making large-scale calculations of electronic circular dichroism feasible. Expressions to calculate circular dichroism using density functional theory for finite and periodic systems are obtained, and implemented within the SIESTA program package. To show the versatility and applicability of the method, the circular dichroism of the high fullerenes  $C_{76}$  and  $C_{78}$  is investigated. The results for these fullerenes show good consistency with previous semiempirical calculations, and a very good agreement with experiments. The method is generalized to treat periodic structures like nanotubes, and the circular dichroism of the carbon single-wall nanotube (4,2) is studied, and the spectrum is interpreted in terms of its electronic density of states. It is found that the calculated circular dichroism spectra can be used to discriminate among different nanostructures through optical activity experiments. It is concluded that this methodology provides theoretical support for the quantification, understanding, and prediction of chirality and its measurement in nanostructures. It is expected that this information would be useful to motivate further experimental studies and the interpretation of natural optical activity in terms of the electronic circular dichroism in nanostructures.

### I. INTRODUCTION

Since the discovery of natural optically active substances by Arago nearly two centuries ago,<sup>1</sup> physicists, chemists, biologists, and material scientists have been fascinated with their study. Optical activity is the physical phenomenon associated to the rotation of linearly polarized light when it propagates through chiral compounds. Chirality is a geometrical property where a figure, or group of points, whose ideally-realized image in a plane mirror cannot be brought to coincide with itself. Despite of the simplicity of its definition, chirality is important in physics, chemistry, and biology, and today, we know that left-amino acids, left-peptides, and right-sugars are predominant in the living world, and practically all natural products, such as proteins, lipids, nucleic acids, hormones, vitamins, antibiotics, and many drugs manifest optical activity.<sup>1-3</sup> This is why chirality plays a major role in biochemistry and pharmacology, and today it becomes an important issue in nanoscience and nanotechnology.<sup>4</sup> For instance, nanoscale materials are used for asymmetric catalysis,<sup>5</sup> enantiomeric analysis,<sup>6</sup> enantioselective separation,<sup>7</sup> and also as molecular devices, like chiral supramolecules,<sup>8</sup> self-assembled nanotubes,<sup>9</sup> chiral fullerenes,<sup>10</sup> chiral carbon nanotubes,<sup>11</sup> DNA technology,<sup>12</sup> and so on. In fact, nearly all aspects of chiral technology, including synthesis, separation, and analysis, have already seen nanoscale approaches. Whether the goal is to use nanostructures for new approaches to solving problems in chiral technology or to use molecular chirality to engineering useful properties in nanoscale materials, this area is fruitful and

exciting and certainly to continue to attract interest for the years to come.

Although chiral structures are mostly organic molecules, it is known that inorganic nanostructures like fullerenes and nanotubes also do.<sup>13</sup> Additionally, optical activity has been observed recently in a new class of metallic materials at the nanometric scale. Specifically, circular dichroism signals have been measured in ligand-protected metal nanoclusters and nanoparticles, when chiral ligands were used. Schaaff and Whetten did the first observation of this kind in 2000, by measuring intense optical activity in giant gold-glutathione nanocluster compounds.<sup>14</sup> These results not only provided evidence for the existence of novel optically active nanomaterials, but also indicated that chiral effects are present in matter at the nanoscale. Since 2003, there have been published several additional reports confirming the observation of optically active nanoparticles using distinct chiral adsorbates as protecting ligands of Au, Ag, and Pd nanoclusters.<sup>15,16</sup> Recently, a chiral metallic cluster core model has been provided by recent developments on the total structure determination of a large gold-thiolate cluster compound.<sup>17</sup> Additionally, recent reliable theoretical and experimental evidence prove the existence of intrinsically bare chiral gold nanoclusters with sizes between 20-100 atoms, for which optical activity has been predicted.<sup>18-20</sup>

Applications of chiral molecules and nanostructures in biological systems can be hampered by the fact that there are two possible isomers depending on the handedness of the object: left-handed (LH) and right-handed (RH). These isomers that are non-superimposable complete mirror images of each other, are called enantiomers. In a symmetric or achiral environment, enantiomers have identical chemical and physical properties except for their ability to rotate the linearly polarized light by equal amounts but in opposite directions. Therefore, a mixture

\*All authors contributed equally to this work.

of equal parts of an isomer and its enantiomer, termed racemic mixture, shows a zero net rotation of the plane polarized light. Energetically, the isomer and its enantiomer have the same probability to coexist, therefore, racemic mixtures are usually synthesized in the laboratory, unless an asymmetric procedure to unbalance the process is achieved, the latter resulting in a substance with non-zero optical activity. The enrichment of a single enantiomer is a very important issue, and much of the attention has been directed to their synthesis and/or separation, in a so-called enantioselectivity process. RH and LH enantiomers often do have different chemical properties related to other substances that are also enantiomers. Since many molecules in the bodies of living beings are enantiomers themselves, there is often a marked difference in the effects of two symmetrical enantiomers, and their characterization is a very important issue.<sup>1-3</sup>

To characterize chirality and other related effects there are available chiroptical techniques like electronic circular dichroism (CD), which detect slight differences in absorption between left and right circularly polarized light existing in chiral molecules. First-principles methods capable of quantify and predict CD in nanostructures are highly desirable, and some attempts have been done in this direction.<sup>21</sup> However, *ab initio* and time-dependent density functional theory (TDDFT) methods are still too expensive to be applied to large nanostructures, compromising accuracy and computational efficiency. In this work, we show that by using density functional theory (DFT) is good enough to understand and predict CD in terms of the atomic and electronic structures of systems with sizes in the nanometer scale. Here, we have developed quantum mechanical expressions to calculate the CD based on a linear combination of atomic orbitals within the time-dependent perturbation theory based in DFT. We test our method and compare with previous semiempirical results for chiral high fullerenes, finding good consistency. Then, we show the applicability of our method, where an excellent agreement with experiments is found. The method is also adapted to treat periodic systems, and carbon nanotubes are studied. Finally, we discuss the potentiality of our method for applications to other complex nanostructures.

## II. THEORY

Optical activity is the ability of substances to rotate the plane of polarization of linearly polarized light passing through them. Linearly polarized light can be seen as the superposition of left (*L*) and right (*R*) circularly polarized light (see Fig. 1), as:

$$\begin{aligned} E_{\mu/\nu} &= \mathbf{E}_R \pm \mathbf{E}_L \\ &= E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \{ (\hat{n}_\mu + i\hat{n}_\nu) \pm (\hat{n}_\mu - i\hat{n}_\nu) \}, \end{aligned} \quad (1)$$

where  $\mu$  and  $\nu$  denote cartesian coordinates, and  $E_0$  is the amplitude of the incident electromagnetic field

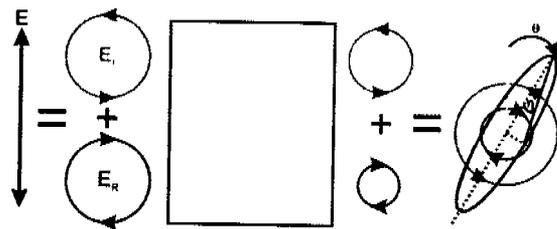


FIG. 1: (Color online) Schematic model of a linearly polarized electromagnetic field ( $E$ ) composed by the sum of left ( $E_L$ ) and right ( $E_R$ ) circularly polarized light that is traveling in an absorbing medium made of a collection of randomly oriented chiral nanoparticles. The system absorbs differently  $L$  and  $R$  circularly polarized light, presenting the circular dichroism phenomenon, and resulting in an elliptical polarized beam.

of wavevector  $\mathbf{k}$  and frequency  $\omega$ . When light passes through an absorbing optically active system, the chiral compound absorbs differently  $L$  and  $R$  circularly polarized light. This phenomenon is known as electronic circular dichroism (CD) and is defined as the absorption difference between  $L$  and  $R$  circularly polarized light, as:

$$\Delta A(\omega) = \kappa_L(\omega) - \kappa_R(\omega), \quad (2)$$

where  $\kappa(\omega)$  is the absorption index. Considering the corresponding  $L(R)$ -circularly polarized electromagnetic field, it becomes:

$$E_{L(R)}(\omega) = E_0 e^{-2\pi\kappa_{L(R)}(\omega)l/\lambda}, \quad (3)$$

where  $l$  is the optical path length, and  $\lambda$  is the wavelength of the incident electromagnetic light. Since  $\kappa_L(\omega) \neq \kappa_R(\omega)$  when linearly polarized passes through an absorbing optically active system, light becomes elliptically polarized, as shown in Fig. 1. It is possible to define a quantity named ellipticity,  $\eta(\omega)$ , in terms of the minor and major axis of the projected ellipse in the plane perpendicular to the propagation vector of the outgoing light, like:

$$\begin{aligned} \tan \eta(\omega) &= \frac{E_R(\omega) - E_L(\omega)}{E_R(\omega) + E_L(\omega)} \\ &= \tanh \left\{ \frac{\pi l}{\lambda} [\kappa_L(\omega) - \kappa_R(\omega)] \right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

and for small ellipticities,

$$\eta(\omega) \approx \frac{\pi l}{\lambda} [\kappa_L(\omega) - \kappa_R(\omega)], \quad (5)$$

i.e., it is proportional to CD, which was defined in Eq. (2).

In a system composed of  $N$  particles per unit volume, the absorption index can be written in terms of the molar extinction,  $\varepsilon$ , for a given concentration,  $\phi$ , of chiral molecules, considering

$$4\pi\kappa(\omega) = 2.303\lambda\phi\varepsilon(\omega). \quad (6)$$

where  $\lambda$  is in centimeters. Finally, CD is usually given in terms of the difference of the  $L$  and  $R$  molar extinctions in moles per litre, such that,

$$\Delta\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L(\omega) - \varepsilon_R(\omega), \quad (7)$$

that is given in litres mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, which is a quantity independent of the specific concentration of the sample.

To fully characterize and understand the CD spectra of optically active chiral nanoparticles, we need to find the macroscopic quantity in Eq. 7 from quantum-mechanical calculations. Long time ago, Rosenfeld<sup>1,22,23</sup> gave the first steps in this direction and developed the theoretical foundations of CD. Here, we review briefly the main concepts to obtain CD from quantum-mechanical calculations, following the text by Barron.<sup>1</sup> Rosenfeld demonstrated, using time dependent perturbation theory, that the electric dipole moment induced by a frequency-dependent electromagnetic field on a chiral molecule may be written as:<sup>23</sup>

$$\vec{\mu}_{\text{ind}}(\omega) = \alpha(\omega)\mathbf{E}(\omega) + \beta(\omega)\frac{\partial\mathbf{B}(\omega)}{\partial t}, \quad (8)$$

with  $\mathbf{E}$  and  $\mathbf{B}$  the applied electric and magnetic fields, respectively. Here  $\alpha(\omega)$  is the tensor that denotes the usual dipole-polarizability whose imaginary part is related to linear light absorption, and  $\beta(\omega)$  is a tensor related to the specific rotation, whose imaginary part gives the rotational strength of optically active systems.<sup>21</sup>

The macroscopic CD, given by the difference of the  $L$  and  $R$  molar extinction of a system of  $N$  chiral molecules randomly oriented that are under the action of an external electromagnetic field, is related to the rotational strength in terms of the  $\beta(\omega)$  tensor as:<sup>1</sup>

$$\Delta\varepsilon(\omega) = \frac{0.1343 \times 10^{-5}}{3300} \beta(\omega) \tilde{\nu}^2, \quad (9)$$

where  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) is the wave number, and

$$\beta(\omega) = -\frac{1}{3\omega} \text{Tr} \left[ \text{Re} \left( \tilde{G}_{\mu\nu}(\omega) \right) \right], \quad (10)$$

which has units of  $a_0^4$ , with  $a_0$  the Bohr radius (in atomic units), and  $\text{Re}$  means the real part. The above expression was obtained from a time-dependent perturbation theory, where the Hamiltonian was expressed through an electromagnetic multipolar expansion of the vector  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , and scalar  $\phi(\mathbf{r}, t)$  potentials,<sup>24</sup> where  $\mathbf{r}$  denotes position and  $t$  means time. Then, the average over the isotropic system of randomly oriented chiral particles was considered, where chiral particles means particles with no mirror planes, centers of inversion or other no improper axis of rotation. The latter gave CD in terms of the trace of  $\tilde{G}_{\mu\nu}$ . This tensor is expressed as:<sup>1</sup>

$$\tilde{G}_{\mu\nu}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \left\{ \frac{\langle 0 | \hat{\mu}_\mu | n \rangle \langle n | \hat{m}_\nu | 0 \rangle}{\omega_{n0} - \omega - i\gamma_{n0}} + \frac{\langle 0 | \hat{m}_\nu | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_\mu | 0 \rangle}{\omega_{n0} + \omega + i\gamma_{n0}} \right\}, \quad (11)$$

and is associated to both electric-dipole,  $\hat{\mu}$ , and magnetic-dipole,  $\hat{m}$ , quantum operators. These are defined by

$$\hat{\mu} = q\mathbf{r}, \quad \text{and} \quad \hat{m} = \frac{q}{2m} \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}, \quad (12)$$

where  $q$  and  $m$  are the electron's charge and mass, respectively; and  $\hat{\mathbf{p}}$  is the linear momentum operator. The matrix elements  $\langle 0 | \hat{\mu}_\mu | n \rangle$  and  $\langle n | \hat{m}_\nu | 0 \rangle$  correspond to transitions from the ground state  $|0\rangle$  with energy  $\hbar\omega_0$ , to the excited state  $|n\rangle$  with energy  $\hbar\omega_n$ , where  $|n\rangle$  and  $|0\rangle$  are the eigenfunctions of the unperturbed Hamiltonian, and  $\omega_{n0} = \omega_n - \omega_0$ . Moreover,  $\gamma_{n0}$  is the dephasing rate between eigenstates, which is normally taken to be zero on the assumption that the field frequency is far from resonance, and in the resonant region it needs to be taken different from zero. The computation of the tensor in Eq. 11 involves the summation over the excited states, but most quantum calculations of  $\beta(\omega)$  avoid this approach in practice by invoking a linear response formalism.<sup>25</sup> In contrast, we consider the complete summation over occupied and empty states of the basis set considered here. As follows, we develop expressions to calculate Eq. 11 using DFT.

The precise knowledge of the atomic configuration existing in the optically active compound under consideration, as well as a reliable methodology to obtain their electronic structure, including ground and excited states are necessary. Although significant progress has been achieved during the last few years in the field of computational nanoscience to implement methods able to address the above issues, it had not been possible to evaluate accurately the CD spectra of nanostructures from first principles calculations. The main reason has been related with the huge computational resources necessary to perform structural optimizations, electronic structure calculations, and chiroptical properties quantification using, for example, DFT and/or TDDFT calculations. Additionally, the electronic structure model used to compute the tensor of Eq. (11) must satisfy the origin invariance of the CD in the limit of a complete basis set, which is fulfilled by the following commutation rule:<sup>21</sup>

$$[\mathbf{r}, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m} \hat{\mathbf{p}}. \quad (13)$$

In particular, the last equation is satisfied by the DFT formalism. Therefore, we have implemented the computation of CD in Eq. (9) within the SIESTA computer code,<sup>26,27</sup> which is a versatile DFT program to perform *ab initio* electronic structure calculations and quantum molecular dynamics simulations of molecules and solids. It uses the standard Kohn-Sham self-consistent density functional method in the local density approximation (LDA) or generalized gradient approximation (GGA), norm-conserving pseudopotentials in its fully nonlocal form, atomic orbitals as basis set, allowing unlimited multiple-zeta and angular momenta, polarization and off-site orbitals. Additionally, simulations with SIESTA of several hundred atoms are feasible with modest computational resources.

In our implementation within SIESTA for molecules and finite nanostructures, first we rewrite the matrix elements of Eq. (11) by using the definitions of the operators from Eqs. (12), as:

$$\begin{aligned}\langle 0|\mu_\mu|n\rangle\langle n|m_\nu|0\rangle &= \frac{q^2}{2m}\langle 0|r_\mu|n\rangle\langle n|(\mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}})_\nu|0\rangle, \quad (14) \\ \langle 0|m_\nu|n\rangle\langle n|\mu_\mu|0\rangle &= \frac{q^2}{2m}\langle 0|(\mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}})_\nu|n\rangle\langle n|r_\mu|0\rangle.\end{aligned}$$

Assuming the completeness of the basis set,  $\sum_p |u\rangle\langle u| = 1$ , and evaluating Eq. (13) as,  $\langle n|p_\mu|0\rangle = -im\omega_{n0}\langle n|r_\mu|0\rangle$ ,<sup>28</sup> the diagonal terms to calculate the trace of tensor  $\tilde{G}_{\mu\nu}(\omega)$  are given as:

$$\tilde{G}_{\mu\mu}(\omega) = \frac{q^2}{2\hbar} \sum_{n\neq 0,u} \gamma_{n0} \left[ \frac{\omega_{0u} R'_{\mu\mu}}{(\omega_{n0} - \omega)^2 + \gamma_{n0}^2} - \frac{\omega_{un} R''_{\mu\mu}}{(\omega_{n0} + \omega)^2 + \gamma_{n0}^2} \right], \quad (15)$$

where

$$\begin{aligned}R'_{\mu\mu} &= \langle 0|r_\mu|n\rangle \left[ \langle n|r_\nu|u\rangle\langle u|r_\gamma|0\rangle - \langle n|r_\gamma|u\rangle\langle u|r_\nu|0\rangle \right], \\ R''_{\mu\mu} &= \left[ \langle 0|r_\nu|u\rangle\langle u|r_\gamma|n\rangle - \langle 0|r_\gamma|u\rangle\langle u|r_\nu|n\rangle \right] \langle n|r_\mu|0\rangle.\end{aligned}$$

Now, replacing the expression for  $\tilde{G}_{\mu\mu}(\omega)$  into Eqs. (10) and (9), one obtains the CD for finite systems.

On the other hand, to implement the formalism for periodic systems like nanotubes, we use the velocity representation of the electric dipole moment:

$$\langle 0|p_\mu|n\rangle = -\frac{im}{q}\omega_{n0}\langle 0|\hat{\mu}_\mu|n\rangle, \quad (16)$$

such that, tensor  $\tilde{G}_{\mu\nu}(\omega)$  is now given by

$$\tilde{G}_{\mu\nu} = \frac{iq}{m\hbar} \sum_{n\neq 0} \frac{1}{\omega_{n0}} \left\{ \frac{\langle 0|p_\mu|n\rangle\langle n|m_\nu|0\rangle}{(\omega_{n0} - \omega)^2 + \gamma_{n0}^2} - \frac{\langle 0|m_\nu|n\rangle\langle n|p_\mu|0\rangle}{(\omega_{n0} + \omega)^2 + \gamma_{n0}^2} \right\}. \quad (17)$$

Under periodic boundary conditions is better representing wave functions of the periodic system in terms of the momenta of the particles rather than positions. So that, making use of Eq. (13) again, we have

$$\tilde{G}_{\mu\mu}(\omega) = \frac{-q^2}{2m^3\hbar} \sum_{n\neq 0,u} \frac{\gamma_{n0}}{\omega_{n0}} \left[ \frac{P'_{\mu\mu}}{\omega_{un}[(\omega_{n0} - \omega)^2 + \gamma_{n0}^2]} - \frac{P''_{\mu\mu}}{\omega_{0u}[(\omega_{n0} + \omega)^2 + \gamma_{n0}^2]} \right], \quad (18)$$

with

$$\begin{aligned}P'_{\mu\mu} &= \langle 0|p_\mu|n\rangle \left[ \langle n|p_\nu|u\rangle\langle u|p_\gamma|0\rangle - \langle n|p_\gamma|u\rangle\langle u|p_\nu|0\rangle \right], \\ P''_{\mu\mu} &= \left[ \langle 0|p_\nu|u\rangle\langle u|p_\gamma|n\rangle - \langle 0|p_\gamma|u\rangle\langle u|p_\nu|n\rangle \right] \langle n|p_\mu|0\rangle.\end{aligned}$$

Finally, one replaces the last expression for  $\tilde{G}_{\mu\mu}(\omega)$  into Eqs. (10) and (9) to obtain the CD for a periodic system.

In this work, we consider electronic transitions over all occupied and unoccupied states, which are generated by an extended-function basis set that assures convergence of the chiroptical effects. In particular, we employed scalar relativistic norm-conserving pseudopotentials,<sup>29</sup> a double-zeta polarized basis set,<sup>27</sup> the local density approximation (LDA) as well as the generalized-gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrization.<sup>30</sup> We also assume that the dephasing rate between eigenstates is the same for all the eigenstates,  $\hbar\gamma_{n0} = 0.05$  eV. In the next section, we study chiral clusters and nanotubes to show the versatility and accuracy of our method, which can be applied to large scale systems, as we will show.

### III. APPLICATION TO FINITE NANOSTRUCTURES: THE CASE OF HIGH FULLERENES

Among nanostructures, fullerenes are well known to be chiral.<sup>10</sup> Despite their simple atomic structure, the physical and chemical properties depend dramatically on their chirality. Increasing the size of fullerenes, the number of allowed constitutional isomers also does dramatically and so does the number of chiral representatives. For example, 14 out of the 19 isomers of the  $C_{86}$  fullerene are chiral, while  $C_{76}$  has only two isomers, where one is chiral and the other is not; and  $C_{78}$  has five isomers and where only one is chiral.<sup>10</sup> In contrast,  $C_{60}$  has only one isomer that is achiral. To measure optical activity in these compounds, it is necessary the enrichment or separation of a single enantiomer, named enantiomeric purity or excess (*ee*). In such case, the resulting substance has non-zero optical activity, and it can be characterized using, for instance, circular dichroism. As larger *ee* is attained, the CD intensity increases, where a maximum is reached when *ee* = 100%. This has been the case for the fullerenes  $C_{76}$  and  $C_{78}$ , where some *ee* has been obtained by using high-performance liquid chromatography to separate enantiomers, and where there are already experimental CD spectra, which are useful to compare with our results and show the viability and confidence of our code for finite large scale systems.

First, we investigate the fullerene  $C_{60}$  that belongs to the icosahedral point group and has a large amount of symmetry operations including plane mirrors. Therefore, it is an achiral cluster that we can use as a reference system. The atomic structures of fullerenes have been taken from Ref. 31, and have been relaxed using the SIESTA code.<sup>26,27</sup> In the case of  $C_{60}$ , the electronic CD spectrum shows an almost null signal (not shown here), consistently with achiral structures. Small features are observed that are associated to numerical errors, which are smaller than 0.01%, as compare to CD of equivalent chiral fullerenes. Therefore, we have confirmed that CD is null for achiral

systems, and that the numerical errors are very small.

Right after the discovery of the fullerene  $C_{60}$ ,<sup>32</sup> the search for new allotropic forms of Carbon conducted to the synthesis and isolation of the so-called higher fullerenes:<sup>33</sup>  $C_{76}$ ,  $C_{81}$ ,  $C_{90}$  y  $C_{94}$ . After their characterization, by employing mass spectrometry,  $^{13}C$  nuclear magnetic resonance, electronic absorption (ultraviolet/visible) and vibrational (infrared) spectroscopy, these all-carbon molecules were termed as higher fullerenes.<sup>33</sup> Later, it was possible to separate two of the three possible isomers of the  $C_{78}$  by using high-performance liquid chromatography,<sup>34,35</sup> which enables enantiomeric separations by using a chiral phase, which gives different affinities between the enantiomers. In the same way, the fullerene  $C_{76}$ , which was predicted to be chiral<sup>36</sup> with a  $D_2$  symmetry, consisting of a spiralling, double-helical arrangement of edge-sharing pentagons and hexagons, was also isolated.<sup>37</sup> After that, Hawkins *et al.* observed optical activity by measuring CD on these fullerenes.<sup>38,39</sup> Here, we study CD of  $C_{76}$  and  $C_{78}$ , which are well characterized systems. In Fig. 2, the different isomers of  $C_{76}$  and  $C_{78}$  are shown.

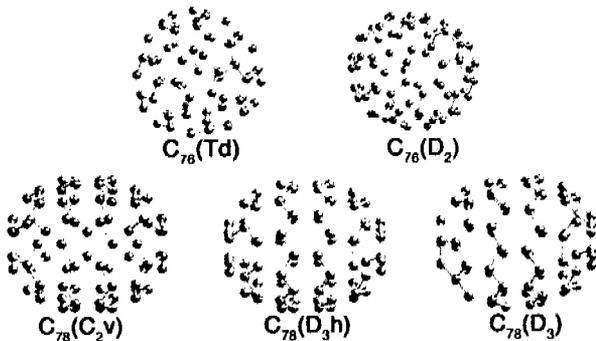


FIG. 2: (Color online) Atomic models of the two different isomers of  $C_{76}$  and the three isomers of  $C_{78}$ . The isomers in the right-hand side for both sizes are chiral.

### A. Optical activity of $C_{76}$

The fullerene  $C_{76}$  has two constitutional isomers, one belongs to the symmetry group  $T_d$ , and then it is achiral. The other isomer has a  $D_2$  symmetry and then is chiral, as can be seen in Fig. 2. For the achiral fullerene, again a null CD is obtained (not shown here), where we find that the numerical errors are of the same order of magnitude as those discussed above for  $C_{60}$ . On the other hand, the CD spectrum of the  $D_2$  isomer shows optical activity, as seen in experimental measurements.<sup>38,40,41</sup> In 1993 Hawkins and Meyer<sup>38</sup> achieved the unbalance of the racemic mixture of  $C_{76}$  fullerenes with  $D_2$  symmetry dispersed in toluene, by using asymmetric osmylation and high performance liquid chromatography. In

that work they reported a CD spectrum that showed a well defined line shape between 1.5 and 4 eV.<sup>38</sup> Later, Kessinger *et al.*,<sup>40</sup> prepared enantiomerically pure  $C_{76}$  with a general electrochemical method for the removal of methano bridges from methanofullerenes by using the Retro-Bingel reaction. They also measured CD of this fullerene suspended in toluene in the same energy region, between 1.5 and 4 eV, finding good agreement with the previous results of Hawkins and Meyer.<sup>38</sup>

Goto and collaborators<sup>41</sup> investigated experimentally and theoretically the optical activity of the fullerene  $C_{76}$ . In this case, they measured CD in a larger spectroscopic region from 1.5 to 5.5 eV, finding good agreement with previous measurements.<sup>38,40</sup> They calculated the CD of the  $D_2$  isomer of  $C_{76}$  by employing the  $\pi$ -electron SCF-CI-DV MO (self consistent field-configuration interaction-dipole velocity molecular orbital) method. However, the calculation is difficult for fullerenes within this scheme, because the atomic structure is distorted in such a way that non-planar  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions have to be computed. Therefore, they parametrized the integrals associated to the dipolar resonances, fitting them to provide the best comparison with experiments. This is, they used a semiempirical SCF method to calculate the CD spectrum where only transitions among  $\pi$  states were considered.<sup>41</sup> In contrast, we perform a first-principles calculations that consider an extended basis set where all the transition between electron states are taken into account and not parametrizations are done. Although the semiempirical SCF approximation gave good results as compared with experiments,<sup>38,40</sup> some details of the CD spectra were not well reproduced, as can be seen in Fig. 3. Additionally, since the integrals were parametrized for this particular case, the semiempirical SCF method is not able to predict results for other fullerenes.

In Fig. 3, we compare the CD data taken from the experiments of Goto *et al.*<sup>41</sup> with their semiempirical SCF calculation and our DFT calculated CD spectrum. A shift to higher energies of  $\sim 0.6$  eV of the semiempirical SCF results was found as compared with the experimental data, which Goto *et al.* attributed to their methodology.<sup>41</sup> However, they did not consider that the fullerenes in the experiments were suspended in toluene and thus, the experimental optical response could be red shifted with respect to those of the same fullerenes in vacuum.<sup>42</sup> On the other hand, the DFT curve is red shifted by about 0.9 eV. This is expected since DFT always underestimates the optical gap. In Fig. 3, the semiempirical SCF result and our DFT spectrum are red shifted ( $-0.6$  eV) and blue shifted ( $+0.9$  eV), respectively, for a better comparison with the experimental data. Both CD calculations, DFT and semiempirical SCF, show in general good agreement with measurements, where the intensities and line shapes of the experimental spectrum are well described by both calculations. Since the overall calculated and measured intensities are similar, one can conclude that the enantiomeric excess

or purity of the experimental sample is large, as it was claimed.<sup>40</sup>

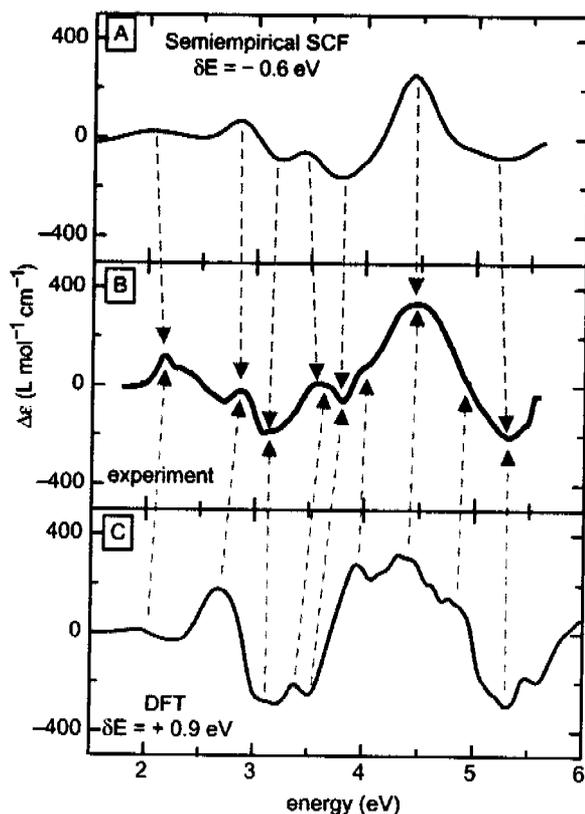


FIG. 3: (Color online) CD spectra of the  $D_2$  isomer of  $C_{76}$ . (a) Semiempirical SCF calculations from Ref 41. The spectrum was shifted  $-0.6$  eV. (b) Experimental data also taken from Ref. 41. (c) Our DFT calculated CD spectrum with a Gaussian broadening of  $0.1$  eV. The spectrum was shifted  $+0.9$  eV. The arrows are used to indicate the correspondence between the main peaks of both calculated CDs with the experimental curve.

In Fig. 3(a), we can observe that the semiempirical SCF calculation shows a symmetric-like intense narrow peak at about  $4.4$  eV, with a small minimum at around  $5.3$  eV, contrary to the experimental CD, whose peak at  $\sim 4.4$  eV is non-symmetric, wider, and exhibits a shoulder at around  $4$  eV. Additionally, the experimental minimum at  $4.3$  eV is deeper than the calculated one. On the other hand, the DFT curve resembles better the width of the mayor peak at  $4.4$  eV, has another peak at around  $3.9$  eV that corresponds to the experimental shoulder at  $4$  eV, and the minimum at  $4.3$  eV has the same relative intensity that the experimental one. At smaller energies both calculations fail to reproduce the intensity of the experimental spectrum, as it happens for the measured peak at  $2.1$  eV. Also, the negative structure at  $2.8$  eV

in the experimental CD results to be positive in both calculations. These discrepancies in intensity and sign, could be assigned to different factors, for instance, to the toluene effect in the fullerene optical absorption, to the separation procedure where some residua from the removal of methano bridges from methanofullerenes could be still present, or possibly to some other factors as temperature effects and so on. The DFT result shows more structure in the peaks than the SCF calculations, since all the allowed transitions are taken into account. On the other hand, the semiempirical SCF curve is smoother since only  $\pi-\pi^*$  transitions were accounted. We consider that the agreement between experiments and DFT is very good, as it is also the case for  $C_{78}$ , as we discuss below, and as for  $C_{84}$ , as it would be discussed elsewhere.<sup>43</sup>

### B. Optical activity of $C_{78}$

As we have already explained, the isomers  $D_{3h}$  and  $C_{2v}$  of the fullerene  $C_{78}$  are achiral. This fact was confirmed with our CD calculations, where the signals found were null (not shown here). Again, the numerical errors were found to be of the same magnitude as for  $C_{60}$ . Experimental CD was reported by Hawkins *et al.*,<sup>39</sup> which again achieved the unbalance of the racemic mixture of  $C_{78}$  with  $D_3$  symmetry dispersed in toluene, by using asymmetric osnylation and high performance liquid chromatography. In this work they reported the CD that shows a well defined line shape between  $1.5$  and  $4$  eV.<sup>39</sup> However, one should notice that now the intensity of the experimental spectrum is about 40 times smaller than the one for  $C_{76}$ , but it is large enough that the numerical errors associated to our calculations are still smaller. Probably, the enantiomeric separation process was not efficient to achieve a large *ee*, as we discuss later.

In Fig. 4, the experimental electronic CD measured by Hawkins *et al.*<sup>39</sup> is shown, as well as the DFT calculated CD spectrum. Again our results are blue shifted, now by  $0.4$  eV, for a better comparison with the experimental data. Additionally, we have also multiplied the DFT calculated CD spectrum by a factor of  $1/30$  to fit the intensity of the experimental data. The difference on the intensity can be attributed to the purity or excess of the enantiomeric mixture. On the other hand, the line shape of the experimental and DFT calculated CD spectra shows a remarkable agreement. A maximum at around  $3.5$  eV, as well as the two minima at about  $2.6$  and  $4$  eV, respectively, are found in both spectra. Also, the alternate negative positive structure from  $1.5$  to about  $2.3$  eV is well represented. Differences in the intensity of some peaks are found, for instance, the negative peak at  $3.1$  eV. These differences can be attributed again to several different factors, as the effect of solution where the fullerenes are dispersed, temperature effects that can make wider the peaks and hampered some electronic transitions, as well as some residual molecules that can be attached to the fullerenes and can change signif-

icantly the spectrum. In any case, we consider that the agreement between theory and experiment is excellent.

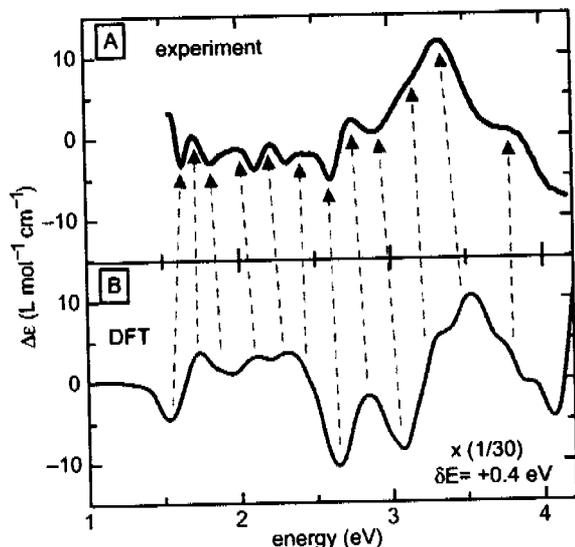


FIG. 4: (Color online) CD spectra of the  $D_3$  isomer of  $C_{78}$ . (a) Experimental data taken from Ref. 39. (b) Our DFT calculated CD spectrum with a Gaussian broadening of 0.2 eV. The calculated spectrum was shifted +0.1 eV and multiplied by a factor of 1/30 for a better comparison with the experimental curve. The arrows are used to indicate the correspondence of the main peaks between both CDs.

Semiempirical quantum-mechanical calculation for the fullerene  $C_{78}$  was previously reported.<sup>41</sup> The authors found a shift of about +0.4 eV of the theoretical spectrum with respect to the experimental curve, again, we believe that this difference can be attributed to the effect of the solution where the fullerenes are immersed.<sup>42</sup> The semiempirical quantum-mechanical method was not able to give a resolution on the units, such that, they were not able to compare the intensity of their spectrum with the experimental curve. Also, they did not find the rich peak structure reported experimentally and reproduced here using DFT, they only found a structure of three peaks, where the big discrepancies were attributed to the “non-perfect simulation of the linewidth or to the value of the selected line broadening for the blow up”.<sup>44</sup>

Finally, we would like to further comment on the discrepancy of the intensity between the experimental curve and the calculated CD spectrum of  $C_{78}$ . As we have already explained, this discrepancy can be attributed to the low  $ee$  of the experimental sample. In fact, the same effect has been also observed in the case of the fullerene  $C_{84}$ , where the calculated spectra<sup>43,45,46</sup> are of the same order of magnitude of that reported here, while the experimental data<sup>47</sup> is about 15 times smaller. The theoretical spectra were calculated using

different approaches, TDDFT, semiempirical SCF, and DFT, respectively.<sup>43,45,46</sup> and all of them concided. In fact, we have calculated the CD for two different chiral  $D_2$  isomers of the high fullerenes  $C_{92}$  and  $C_{100}$ , and the intensity of the spectra is again of the same order of magnitude as for the other fullerenes, as shown in Fig. 5. One important fact that one should notice by inspecting the spectra for all the fullerenes reported here is that the CD is very sensitive to each size, and for a given size, to each isomer.<sup>43</sup> Therefore, CD can be a powerful technique to characterize these chiral nanostructures when a confident theoretical interpretation can be done, as the one presented here.

#### IV. APPLICATION TO PERIODIC NANOSTRUCTURES: THE CASE OF THE CARBON SINGLE-WALL NANOTUBE (4,2)

Carbon single-wall nanotubes (SWNTs) resemble the wrapping of a sheet of carbons located in a two-dimensional hexagonal lattice called graphene. The sheet can be rolled up in different ways to form a cylinder, such that, the graphene lattice along the nanotube axis shows a helical twist defining its chirality.<sup>43</sup> Despite of their simple atomic structure, the properties of SWNTs depend dramatically on their chirality. The chirality and diameter of SWNTs are specified using the chiral vector,  $\vec{C}_h$ , which is determined by the unit vectors of the

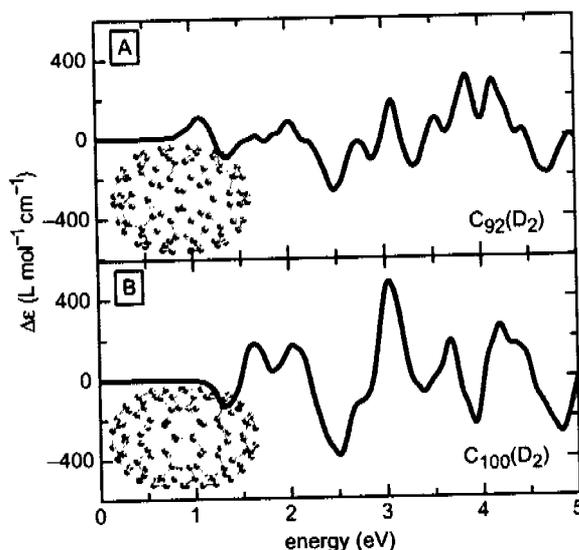


FIG. 5: (Color online) DFT calculated CD spectra of one of the  $D_2$  isomers of (a)  $C_{92}$  and (b)  $C_{100}$ , with a Gaussian broadening of 0.2 eV. The atomic models of both fullerenes are also shown.

hexagonal lattice  $\vec{a}_1$  and  $\vec{a}_2$ , as:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (19)$$

where  $n$  and  $m$  are integers numbers. These pair of numbers define how the graphene sheet is rolled up, such that, SWNTs with different  $(n, m)$  can have the same diameter,  $|\vec{C}_h|/\pi$ , but different chirality.

In general, there are three different classes of SWNTs: (i) the armchair with  $n = m \neq 0$ , (ii) the zigzag nanotube with  $n \neq m$ , and  $m = 0$ , and (iii) chiral nanotubes with  $n \neq m$  and  $m \neq 0$ . The first two types of SWNTs are achiral, while the third one is chiral. For any circumference length,  $|\vec{C}_h|$ , can be only two possible achiral nanotubes, while the number of possible chiral SWNTs isomers substantially increases as  $|\vec{C}_h|$  does. Therefore, most nanotubes are intrinsically chiral. The two mirror-related forms of SWNTs, right- and left-handed, depend on which way one rolls up the graphene sheet. For instance, one can either curl the edges up and over to form a tube with  $(n, m)$ , or curl down and under forming a  $(m, n)$  tube. Therefore, the nanotube with indexes  $(m, n)$  is the enantiomer of the one with indexes  $(n, m)$ . Additionally, the optical activity originating from SWNTs has been theoretically predicted.<sup>48–50</sup>

The selected synthesis, separation and enrichment of a single enantiomer has been a very important issue since the discovery of carbon nanotubes.<sup>51,52</sup> Some synthesis methods have been developed, which limit the chiralities of SWNTs,<sup>53</sup> and enhance and separate metallic from semiconducting SWNTs.<sup>54–60</sup> Then, the separation based on length, diameter and/or chirality can be attained using chromatography.<sup>61–63</sup> The concentration of each SWNT is usually an unknown variable, and the isomer and its enantiomer are still present in a racemic mixture. However, it wasn't until very recently that the unbalance and enantiomeric separation or *ee* has been conducted, such that, optical activity has been observed in samples containing SWNTs.<sup>64–66</sup> However, the unknown final concentrations for each  $(n, m)$ ,<sup>65,66</sup> the presence of other chiral molecules,<sup>64</sup> and/or other factors, make accurate theoretical work absolutely necessary for the interpretation of the CD spectra.

Here, we investigate the optical activity of SWNTs by using the second part of the formalism of Sec. II. First, we investigate the optical activity of achiral nanotubes to look at the accuracy of the method for these systems. In particular, we calculate the CD spectrum of the zigzag SWNT (5,0). Fig. 6 shows the CD scaled one hundred times, where some small features are observed that are associated to numerical errors, which are smaller than 0.1% if they are compared with the signal of chiral SWNTs, as we see below. Again, we confirm that achiral nanotubes do not have optical activity, and that the numerical error associated to the calculation is very small.

Now, let us study the CD of the (4,2) SWNT, where we have found an excellent agreement of the electronic properties and optical absorption with previous theoretical and experimental results.<sup>67–71</sup> The DFT calculated

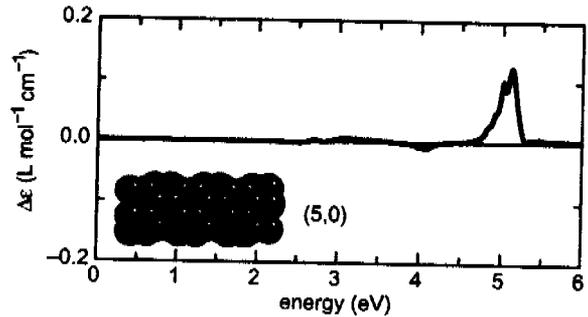


FIG. 6: CD spectrum of the zigzag, then, achiral SWNT (5,0), where numerical errors smaller than 0.1% are observed. The atomic model of SWNT (5,0) is also shown.

CD spectra of the SWNT (4,2) and its enantiomer, the SWNT (2,4), are shown in Fig. 7. As it should be, CD spectra of (4,2) and (2,4) nanotubes are equal but with opposite sign. Considering the relative intensities of CD of the (5,0) SWNT, shown in Fig. 6, and the (4,2) SWNT, shown in Fig. 7, we find that the numerical error is  $\sim 0.1\%$ . This is of the same order of magnitude found in the fullerene section, demonstrating the consistency of the formalism and calculations employed here.

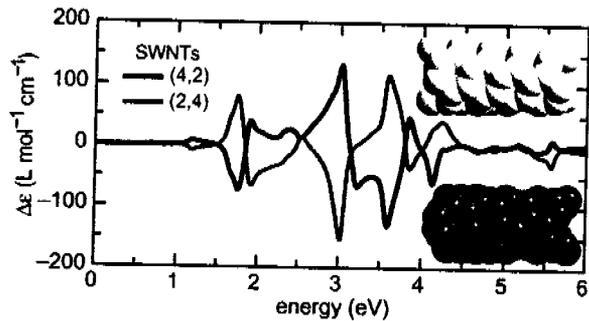


FIG. 7: (Color online) DFT calculated CD spectra of the SWNT (4,2) and its enantiomer, the SWNT (2,4). The spectra have a Gaussian broadening of 0.2 eV. The atomic models of both SWNTs are also shown.

It is well-known that the electronic density of states (DOS) is related to optical absorption, and thus, it should be to the CD spectrum. Therefore, we have calculated DOS as a function of energy for the (4,2) nanotube to understand its relationship with CD (see Fig. 8(a)). Our DOS calculation is in agreement with those obtained by Guo *et al.*<sup>67</sup> who also employed DFT within LDA. For convenience, we have set the Fermi level at 0 eV, thus, below and above of it there are the occupied and empty bands, respectively. In Fig. 8(a), we observed that DOS is characterized by a number of van Hove singularities,

where each peak corresponds to a single quantum subband. Each van Hove singularity can be labeled with the index of the subband to which it belongs. The optical transitions occur when the electrons are excited from one occupied energy level to another unoccupied, whose energy we denote by  $E_{mn}$ , where  $n$  and  $n'$  represent the occupied and empty subbands, respectively. In this quasi 1D system, selection rules for electron transitions would depend on the relative polarization of the electric field vector to respect to the nanotube axis. For instance, for light polarized parallel to the tube axis only symmetrical transitions are allowed, i.e. when  $n \rightarrow n$ . While for light polarized perpendicularly, optical transitions  $n \rightarrow n \pm 1$  are allowed.<sup>72,73</sup> However, perpendicular optical transition are weak and have not been observed experimentally.<sup>71,74</sup>

In Fig. 8(a), we have indicated the energy difference of the allowed parallel optical transition  $E_{22}$ ,  $E_{33}$ , and  $E_{44}$ . In Fig. 8(b), we show the CD spectrum and the correspondent energies associated to such optical transitions. The first energy,  $E_{22} \sim 1.9$  eV corresponds to the first important positive-negative structure of the CD, while the negative-positive structure around 3.2 eV is related to the  $E_{33}$  transition. Then, again a negative-positive structure at  $\sim 4$  eV is observed and corresponds to  $E_{44}$ . The small features at around 1.4 and 2.6 eV seem to be associated to the allowed perpendicular electron transitions.

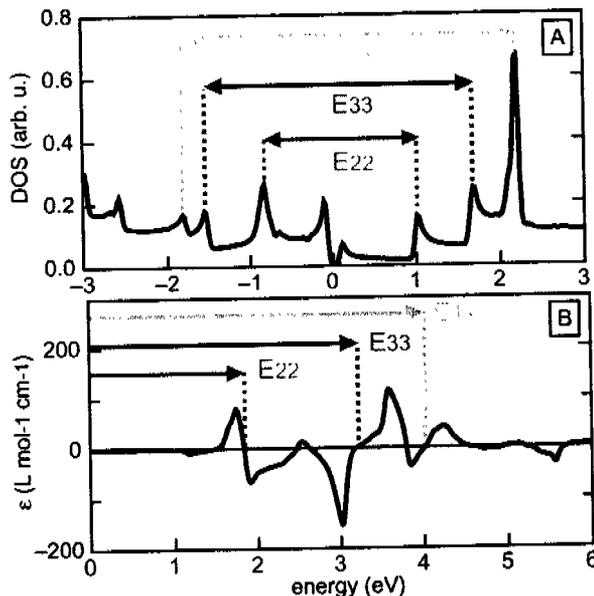


FIG. 8: (Color online) (a) Electronic density of states (DOS) of nanotube (4,2) as a function of energy. The main parallel optical transition energies  $E_{nm}$  are indicated. (b) CD spectrum of nanotube (4,2). The energies of the allowed optical transitions for parallel polarization of light are also indicated.

*Ab initio* calculations were performed by Chang *et al.* to study the optical transitions of the (4,2) nanotube for circularly polarized light.<sup>69</sup> In this calculation, the authors did not find differences between left and right circular polarizations, and they concluded that this is a consequence of the symmetry of this SWNT. This result is unlikely because the (4,2) nanotube is chiral.<sup>13</sup> On the other hand, they only accounted for the dipolar polarizability difference and not for the rotational strength tensor, which gives CD (see Eq. (8)). Other quantum-mechanical calculations using a semiempirical tight-binding approach have been performed to study the influence of chirality on the optical properties of SWNTs.<sup>48,49</sup> Both calculations only accounted for  $\pi$ -band electrons, and other important interactions and effects were not included, being unable to handle properly the chiral effects.<sup>50</sup>

Measurements of nanotube diameter and helicity have been made using scanning tunneling microscopy<sup>75-77</sup> and transmission electron microscopy<sup>78</sup>. However, these methods have the disadvantage that nanotubes can be damaged by the energetic incident electron beam used in the probe. Alternatively, non-destructive characterization of SWNTs can be done by using optical spectroscopies like Raman<sup>79</sup> and fluorescence,<sup>80</sup> which offer a way to determine  $(n, m)$ . However, it remains a major challenge to establish clearly these parameters, so CD might be a useful tool in this direction. Here, we have demonstrated that CD is directly correlated with van Hove singularities of DOS, and these depend on the particular structure of each nanotube. Therefore, we can conclude that it might be possible to elucidate the parameters  $(n, m)$  for chiral nanotubes that show well-defined CD spectra. We consider that further investigations for a proper interpretation of CD of different SWNTs would be necessary in the near future.

## V. SUMMARY AND CONCLUSIONS

A first-principles formalism has been developed to calculate the circular dichroism of chiral structures. The formalism is based in the density functional theory within the local density approximation, as well as in the generalized-gradient approximation. Quantum-mechanical expressions for the macroscopic circular dichroism of finite and periodic structures are obtained from a time-dependent perturbation theory. The formalism has been implemented into the SIESTA code, which allows us to study large scale finite or periodic nanostructures, like fullerenes and carbon nanotubes. We test our methodology with achiral systems, where no circular dichroism signal is found, and also using pairs of enantiomers where it is confirmed that both circular dichroism spectra are equal but opposite in sign. The optical activity of the chiral fullerenes  $C_{76}$  and  $C_{78}$  are studied, finding an excellent agreement with experiments. Our results provide a better description of the circular dichro-

ism of these fullerenes than previously reported semiempirical quantum-mechanical calculations. We also apply the method to calculate the circular dichroism of the high fullerenes  $C_{90}$  and  $C_{100}$ , which are of the same order of magnitude than the calculated spectra for  $C_{76}$  and  $C_{78}$ . It is found that the circular dichroism spectrum of each fullerene shows a characteristic line shape, which can be useful to identify their atomic structure. To show the versatility of the formalism, the method is applied to investigate periodic systems like carbon single-wall nanotubes, and the particular cases of the nanotubes (5,0) and (4,2) are studied. The first nanotube is achiral, so it does not present circular dichroism. On the other hand, the optical activity of the nanotube (4,2) is explained in terms of the electronic density of states. It is concluded that this methodology provides theoretical support for the quantification, understanding, and prediction of chirality and its measurement in nanostructures. The numerical error is smaller than 0.1% in the systems studied here. The methodology can be useful to study a variety of phenomena in the nanoscale like intrinsic and adsorbate-induced

chirality in extended metal surfaces or the origin of optical activity in ligand-protected metallic nanoparticles, and others, as well as the understanding of the interaction between biological systems and organic molecules like DNA, amino-acids, etc. with nanostructures, which are of relevance to understand phenomena associated to nanotoxicology, nanopharmacology, and others. It is expected that this information would be useful to motivate further experimental and theoretical studies, as well as the interpretation of natural optical activity in terms of the electronic circular dichroism of the chirality at the nanoscale.

#### Acknowledgments

Partial financial support from CONACyT Grant No. 48521, and DGAPA-UNAM Grant No. IN106408 is also acknowledged.

- <sup>†</sup> Corresponding author. Email:cecilia@fisica.unam.mx
- <sup>1</sup> L. Barron, *Molecular light scattering and optical activity* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004), 2nd ed.
  - <sup>2</sup> N. Berova, K. Nakanishi, and R. W. Woody, *Circular dichroism, principles and applications* (Wiley-VCH, New York, 2000), 2nd ed.
  - <sup>3</sup> S. Mauskopf, *Chiral Analysis* (Elsevier, Amsterdam, 2006).
  - <sup>4</sup> J. Zhang, M. T. Albelda, Y. Liu, and J. W. Canary, *Chirality* **17**, 404 (2005).
  - <sup>5</sup> R. Richards, ed., *Surface and Nanomolecular Catalysis* (CRC Press, Boca Raton, 2006).
  - <sup>6</sup> X. López-Lozano, L. A. Pérez, and I. L. Garzón, *Physical Review Letters* **97**, 233401 (2006).
  - <sup>7</sup> X. Peng, N. Komatsu, S. Bhattacharya, T. Shimawaki, S. Aonuma, T. Kimura, and A. Osuka, *Nature Nanotechnology* **2**, 361 (2007).
  - <sup>8</sup> G. M. Whitesides and B. Grzybowski, *Science* **295**, 2418 (2002).
  - <sup>9</sup> H. Fenniri, B. L. Deng, and A. E. Ribbe, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11064 (2002).
  - <sup>10</sup> P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes* (Clarendon Press, Oxford, 1995).
  - <sup>11</sup> E. L. Ivchenko and B. Spivak, *Phys. Rev. B* **66**, 155404 (2002).
  - <sup>12</sup> N. C. Seeman and P. S. Lukeman, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 237 (2005).
  - <sup>13</sup> R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, U. K., 1998).
  - <sup>14</sup> T. G. Schaaff and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2630 (2000).
  - <sup>15</sup> H. Yao, *Current Nanoscience* **4**, 92 (2008), see references therein.
  - <sup>16</sup> C. Noguez and I. L. Garzón, *Chem. Soc. Rev.* (2009), doi:10.1039/b800404h. See references therein.
  - <sup>17</sup> P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, and R. D. Kornberg, *Science* **318**, 430 (2007).
  - <sup>18</sup> I. E. Santizo, F. Hidalgo, L. A. Pérez, C. Noguez, and I. L. Garzón, *J. Phys. Chem. C* **112**, 17533 (2008).
  - <sup>19</sup> A. Lechtken, D. Schooss, J. R. Stairs, M. N. Blom, F. Furche, N. Morgner, O. Kostko, B. v. Issendorff, and M. M. Kappes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 2944 (2007).
  - <sup>20</sup> X. Gu, S. Bulusu, X. Li, X. C. Zeng, J. Li, X. G. Gong, and L. S. Wang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 8228 (2007).
  - <sup>21</sup> T. D. Crawford, M. C. Tam, and M. L. Abrams, *J. Phys. Chem. A* **111**, 12057 (2007).
  - <sup>22</sup> L. Rosenfeld, *Z Physik* **52**, 161 (1928).
  - <sup>23</sup> D. J. Caldwell and H. Eyring, *The Theory of Optical Activity* (Wiley-Interscience, 1971).
  - <sup>24</sup> L. D. Barron and C. G. Gray, *J. Phys. A: Math., Nucl. Gen* **6**, 59 (1973).
  - <sup>25</sup> J. Lindberg and Y. Öhrn, *Propagators in quantum chemistry* (Wiley, New Jersey, 2004), 2nd ed.
  - <sup>26</sup> D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Int. J. Q. Chem.* **65**, 453 (1997).
  - <sup>27</sup> J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Cond. Matter* **14**, 2745 (2002).
  - <sup>28</sup> C. Noguez and S. E. Ulloa, *Physical Review B* **56**, 9719 (1997).
  - <sup>29</sup> N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
  - <sup>30</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
  - <sup>31</sup> URL <http://www.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/higher/higherE.html>.
  - <sup>32</sup> H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 62 (1985).
  - <sup>33</sup> F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wuld, K. C. Khemani, et al., *Science* **252**, 548 (1991).
  - <sup>34</sup> F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, and M. M. Alvarez, *Science* **254**, 1768 (1991).

- <sup>35</sup> F. Diederich and R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **25**, 119 (1992).
- <sup>36</sup> D. E. Manolopolus and P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 1 (1991).
- <sup>37</sup> R. E. I. Chao, F. Diederich, and R. L. Whetten, *Nature* **353**, 149 (1991).
- <sup>38</sup> J. M. Hawkins and A. Meyer, *Science* **260**, 1918 (1993).
- <sup>39</sup> J. M. Hawkins, M. Nambu, and A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7642 (1994).
- <sup>40</sup> R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 1919 (1998).
- <sup>41</sup> H. Goto, N. Harada, J. Crassous, and F. Diederich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* p. 1719 (1998).
- <sup>42</sup> C. Noguez, *J. Phys. Chem. C* **111**, 3806 (2007).
- <sup>43</sup> F. Hidalgo and C. Noguez (2009), in preparation.
- <sup>44</sup> M. Fanti, G. Orlandi, G. Poggi, and F. Zerbetto, *Chem. Phys.* **223**, 159 (1997).
- <sup>45</sup> A. Jiemchoorj and P. Norman, *J. Chem. Phys.* **126**, 134102 (2007).
- <sup>46</sup> F. Firche and R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3804 (2002).
- <sup>47</sup> J. Crassous, J. Rivera, N. S. Fender, L. Shu, L. Echegoyen, C. Thilgen, A. Herrmann, and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1613 (1999).
- <sup>48</sup> S. Tasaki, K. Maekawa, and T. Yamabe, *Phys. Rev. B*, **57**, 9301 (1998).
- <sup>49</sup> G. G. Samsonidze, A. Grüneis, R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza-Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **69**, 205402 (2004).
- <sup>50</sup> A. Sánchez-Castillo, C. E. Román-Velázquez, and C. Noguez, *Phys. Rev. B* **73**, 045401 (2006).
- <sup>51</sup> S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- <sup>52</sup> D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. d. Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Veyers, *Nature* **363**, 605 (1993).
- <sup>53</sup> S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, and R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11186 (2003).
- <sup>54</sup> P. G. Collins, M. S. Arnold, and P. Avouris, *Science* **292**, 706 (2001).
- <sup>55</sup> R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, and M. M. Kappes, *Science* **301**, 344 (2003).
- <sup>56</sup> M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, and R. E. Smalley, *Science* **301**, 1519 (2003).
- <sup>57</sup> M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, and N. G. Tassi, *Nature Mater.* **2**, 338 (2003).
- <sup>58</sup> H. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. Gu, W. Wang, K. A. S. Fernando, S. Kumar, L. F. Allard, and Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1014 (2004).
- <sup>59</sup> M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, *Nature Nanotechnol.* **1**, 60 (2006).
- <sup>60</sup> Y. Maeda, M. Kanda, M. Hashimoto, T. Hasegawa, S.-i. Kimura, Y. Lian, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12239 (2006).
- <sup>61</sup> M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, et al., *Science* **302**, 1545 (2003).
- <sup>62</sup> G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, and S. Roth, *Appl. Phys. A* **67**, 117 (1998).
- <sup>63</sup> E. Farkas, M. E. Anderson, Z. Chen, and A. G. Rinzler, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 111 (2002).
- <sup>64</sup> G. Dukovic, M. Balaz, P. Doak, N. D. Berova, M. Zheng, R. S. Mclean, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9004 (2006).
- <sup>65</sup> X. Peng, N. Komatsu, S. Bhattacharya, T. Shimawaki, S. Aonuma, T. Kimura, and A. Osuka, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 361 (2007).
- <sup>66</sup> X. Peng, N. Komatsu, T. Kimura, , and A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15947 (2007).
- <sup>67</sup> G. Y. Guo, K. C. Chu, D. S. Wang, and C. G. Duan, *Phys. Rev. B* **69**, 205416 (2004).
- <sup>68</sup> M. Machón, S. Reich, C. Thomsen, D. Sánchez-Portal, and P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **66**, 155410 (2002).
- <sup>69</sup> E. Chang, G. Bussi, A. Ruini, and E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 196401 (2004).
- <sup>70</sup> A. G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, and N. Vast, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 046402 (2003).
- <sup>71</sup> Z. M. Li, Z. K. Tang, H. J. Liu, N. Wang, C. T. Chan, R. Saito, S. Okada, G. D. Li, J. S. Chen, N. Nagasawa, et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 127401 (2001).
- <sup>72</sup> H. Ajiki and T. Ando, *Physica B* **201**, 349 (1994).
- <sup>73</sup> I. Božović, N. Božović, and M. Damnjanović, *Phys. Rev. B* **62**, 6971 (2000).
- <sup>74</sup> S. Reich, T. C. and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Federal Republic of Germany, 2004).
- <sup>75</sup> L. C. Venema, V. Meunier, P. Lambin, and C. Dekker, *Phys. Rev. B* **61**, 2991 (2000).
- <sup>76</sup> L. Tapasztó, G. I. Márk, A. A. Koós, P. Lambin, and L. P. Biró, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 5793 (2006).
- <sup>77</sup> L. P. Biró, *Europhys. Lett.* **50**, 494 (2000).
- <sup>78</sup> M. Gao, J. M. Zuo, R. D. Twisten, I. Petrov, L. A. Nagahara, and R. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2703 (2003).
- <sup>79</sup> S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002).
- <sup>80</sup> C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207401 (2003).

# Bibliografía

- [1] H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (John Wiley and Sons, 1944).
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [3] H. W. Kroto, *Nature* **329**, 529 (1987).
- [4] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [5] M.-C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.* **104**, 293 (2004).
- [6] <http://www.timkelf.com/Research.html>.
- [7] W. A. deHeer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [8] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Chem. Lett.* **2**, 405 (1987).
- [9] M. Haruta and M. Daté, *Applied Catalysis A* **222**, 427 (2001).
- [10] <http://www.wikipedia.org>.
- [11] T. G. Schaaff and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2630 (2000).
- [12] T. L. Wetzel and A. E. DePristo, *J. Chem. Phys.* **105**, 572 (1996).
- [13] I. L. Garzón, J. A. Reyes-Nava, J. I. Rodríguez-Hernández, I. Sigal, M. R. Beltrán, and K. Michaelian, *Phys. Rev. B* **66**, 073403 (2002).
- [14] C. E. Román-Velázquez, C. Noguez, and I. L. Garzón, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12035 (2003).
- [15] H. Yao, *Current Nanoscience* **4**, 92 (2008).
- [16] C. Noguez and I. L. Garzón, *Chem. Soc. Rev.* (en prensa).

- [17] X. López-Lozano, L. A. Pérez, and I. L. Garzón, *Phys. Rev. Letter* **97**, 233401 (2006).
- [18] A. Lechtken, D. Schooss, J. R. Stairs, M.Ñ. Blom, F. Furche, N. Morgner, O. Kostko, B. von Issendorff, and M. M. Kappes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 2944 (2007).
- [19] X. Gu, S. Bulusu, X. Li, X. C. Zeng, J. Li, X. C. Gong, and L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 8228 (2007).
- [20] I. L. Garzón, M. R. Beltrán, G. González, I. Gutiérrez-González, K. Michaelian, J. A. Reyes-Nava, and J. I. Rodríguez-Hernández, *Eur. Phys. J. D.* **24**, 105 (2003).
- [21] M. R. Goldsmith, C. B. George, G. Zuber, R. Naaman, D. H. Waldeck, P. Wipf, and N. D. Beratan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 63 (2006).
- [22] V. Humblot, S. Haq, C. Muryn, W. A. Hofer, and R. Raval, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 503 (2002).
- [23] C. Gautier and T. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7077 (2008).
- [24] C. Gautier and T. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11079 (2006).
- [25] N. Nishida, H. Yao, T. Ueda, A. Sasaki, and K. Kimura, *Chem. Mater.* **19**, 2831 (2007).
- [26] N. Nishida, H. Yao, and K. Kimura, *Langmuir* **24**, 2759 (2008).
- [27] <http://www.encyclopedia.com>.
- [28] J. Zhang, M. T. Albelda, Y. Liu, and J. W. Canary, *Chirality* **14**, 404 (2005).
- [29] L. D. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity* (Cambridge University Press, 2004), 2nd ed.
- [30] N. Berova, K. Nakamshi, and R. W. Woody, eds., *Circular Dichroism, Principles and Applications* (Wiley-VCH, 2000), 2nd ed.
- [31] <http://www.star.le.ac.uk>.
- [32] <http://www.mazepath.com/uncleal>.
- [33] E. Hecht, *Óptica* (Addison Wesley, 1998), 3rd ed.
- [34] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic Press, 1972).
- [35] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (John Wiley and Sons, 1999), 3rd ed.

- [36] A. Rodger and B. Nordén, *Circular Dichroism and Linear Dichroism* (Oxford University Press, 1997).
- [37] D. J. Burton and J. I. Routh, *Química Orgánica y Bioquímica* (McGraw Hill, 1977).
- [38] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland Publishing Company, 1977).
- [39] E. Charney, *The Molecular Basis of Optical Activity. Optical rotatory dispersion and circular dichroism* (John Wiley and Sons, 1979).
- [40] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics* (Dover Publications, Inc., New York, 1989), 2nd ed.
- [41] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics. Revised Edition* (Addison-Wesley Publishing Company, 1994).
- [42] L. D. Barron and C. G. Gray, *J. Phys. A: Math., Nucl. Gen* **6**, 59 (1973).
- [43] A. S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Pergamon Press., 1976), 2nd ed.
- [44] D. J. Caldwell and H. Eyring, *The Theory of Optical Activity* (Wiley-Interscience, 1971).
- [45] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mecánica Cuántica (Teoría No-Relativista)* (Reverté, S. A., 1983).
- [46] A. Jiemchooraj and P. Norman, *J. Chem. Phys.* **126**, 134102 (2007).
- [47] M. Krykunov and J. Autschbach, *J. Chem. Phys.* **125**, 034102 (2006).
- [48] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Cond. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [49] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [50] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev* **140**, A1133 (1965).
- [51] P. L. Polavarapu, *Mol. Phys.* **91**, 551 (1997).
- [52] A. Sánchez-Castillo, C. E. Román-Velázquez, and C. Noguez, *Phys. Rev. B* **73**, 045401 (2006).
- [53] [http://www.molecular\\_networks.com/online\\_demos/](http://www.molecular_networks.com/online_demos/).

- [54] <http://www.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/higher/higherE.html>.
- [55] R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, and R. L. Whetten, *Nature* **353**, 149 (1991).
- [56] R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 1919 (1998).
- [57] H. Goto, N. Harada, J. Crassous, and F. Diederich, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2 pp. 1719–1723 (1998).
- [58] J. M. Hawkins and A. Meyer, *Science* **260**, 5116 (1993).
- [59] J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, and F. J. Hollander, *Science* **252**, 312 (1991).
- [60] J. Crassous, J. Rivera, N. S. Fender, L. Shu, L. Echegoyen, C. Thilgen, A. Herrmann, and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1613 (1999).
- [61] D. E. Manolopoulos and P. W. Fowler, *J. Chem. Phys.* **96**, 7603 (1992).
- [62] J. M. Hawkins, M. Nambu, and A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7642 (1994).
- [63] F. Furche and R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3804 (2002).
- [64] I. E. Santizo, F. Hidalgo, L. A. Pérez, C. Noguez, and I. L. Garzón, *J. Phys. Chem. C* **112**, 17533 (2008).
- [65] F. Hidalgo, A. Sánchez-Castillo, I. L. Garzón, and C. Noguez, *Eur. Phys. J. D* (accepted).
- [66] H. Häkkinen, M. Walter, and H. Grönbeck, *J. Phys. Chem. B* **110**, 9927 (2006).
- [67] Y. Pei, Y. Gao, and X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7830 (2008).
- [68] N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8608 (2008).
- [69] D. en Jian, M. L. Tiago, W. Luo, and S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2777 (2008).
- [70] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State* (Academic Press, Inc., 1991), 2nd ed.
- [71] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors, Physics and materials properties* (Springer, 2001), 3rd ed.

- [72] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, 2004), eighth ed.
- [73] R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory* (John Wiley and Sons: New York, 1998).
- [74] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge University Press, 1999), seventh ed.
- [75] C. H. Papas, *Theory of Electromagnetic Wave Propagation* (Dover, 1988).
- [76] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models* (John Wiley and Sons, 2004), 2nd ed.
- [77] R. M. Martin, *Electronic Structure. Basic theory and practical methods* (Cambridge, 2004).
- [78] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory. An approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, 1990).
- [79] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [80] H. Appel, E. K. U. Gross, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 043005 (2003).
- [81] M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, and E. K. U. Gross, *Time-Dependent Density Functional Theory* (Springer-Verlag, 2006).
- [82] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Int. J. Q. Chem.* **65**, 453 (1997).
- [83] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* (Springer-Verlag, 1988), 2nd ed.
- [84] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [85] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).