



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROCESOS DE ADSORCIÓN DE CISTEÍNA EN
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS: UN ENFOQUE
COMPUTACIONAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Físico

PRESENTA:

JORGE REFUGIO FABILA FABIAN

DIRECTOR DE TESIS:

DR. LAURO OLIVER PAZ BORBÓN



CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx.

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**Procesos de adsorción de cisteína en nanopartículas metálicas:
un enfoque computacional**

por

Jorge Refugio Fabila Fabian

Tesis presentada para obtener el grado de

Físico

en la

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2021

1. Datos del alumno:

Fabila
Fabian
Jorge Refugio
55 57362361
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
313178865

2. Datos del tutor:

Dr.
Lauro Oliver
Paz
Borbón

3. Datos del sinodal 1:

Dra.
Ana Cecilia
Noguez
Garrido

4. Datos del sinodal 2:

Dra.
Bertha
Molina
Brito

5. Datos del sinodal 3:

Dr.
Emilio
Orgaz
Baque

6. Datos del sinodal 4:

Dra.
Roxana Mitzayé
del Castillo
Vázquez

7. Datos del trabajo escrito:

Procesos de adsorción de cisteína en nanopartículas metálicas: un enfoque computacional
155 pp.
2021

Agradecimientos

Agradezco a la Coordinación de Super Cómputo, DGTIC, UNAM por el tiempo CPU en la supercomputadora Miztli a través del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-307.

En orden cronológico:

- **A mis papás:** Por su permanente apoyo y cariño.
- **A los gemelos:** Mis amigos y probablemente quienes más me han influido.
- **A Allan y Adán:** Por su invaluable ayuda como mis amigos y compañeros de clase.
- **Al Dr. Oliver Paz:** Mi tutor y amigo, por todas sus enseñanzas.
- **A la Dra. Penélope Rodríguez:** Por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto.
- **Al Dr. Fernando Buendía:** Por sus enseñanzas, comentarios para esta tesis y apoyo.
- **A mis sinodales:** Por sus consejos y paciencia.

Índice general

| | |
|--|----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Antecedentes teóricos | 6 |
| 2.1. Ecuación de Schrödinger | 6 |
| 2.2. Describiendo sistemas atómicos y moleculares | 7 |
| 2.3. Resolviendo las ecuaciones: Hartree-Fock | 11 |
| 2.4. Resolviendo las ecuaciones: Teoría del Funcional de la Densidad | 16 |
| 2.4.1. Pseudopotenciales | 18 |
| 2.4.2. PAW Potentials | 21 |
| 2.4.3. Representación en ondas planas | 21 |
| 2.5. DFT en sistemas periódicos | 22 |
| 2.5.1. Estructuras cristalinas | 23 |
| 2.5.2. Redes de Bravais | 23 |
| 2.5.3. Superceldas | 25 |
| 2.5.4. Teorema de Bloch | 27 |
| 2.5.5. Espacio recíproco | 28 |
| 2.5.6. Zona de Brillouin | 28 |
| 2.5.7. Puntos K y Gamma | 29 |
| 2.6. Cálculo de fuerzas interatómicas y relajación iónica | 30 |
| 2.6.1. Superficie de Energía Potencial (PES) | 30 |
| 2.6.2. Descenso por el gradiente (Gradient Descent) | 33 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.6.3. | Gradiente conjugado (Conjugate Gradient) | 34 |
| 2.6.4. | Cuasi Newton | 35 |
| 2.7. | Métodos de optimización global | 37 |
| 2.7.1. | Algoritmos genéticos | 37 |
| 2.7.2. | Recocido simulado | 37 |
| 2.7.3. | Búsqueda aleatoria | 38 |
| 2.8. | Efectos van der Waals entre átomos | 38 |
| 3. | Detalles computacionales | 41 |
| 3.1. | VASP | 41 |
| 3.1.1. | Cálculos en VASP | 42 |
| 3.1.2. | Archivos de entrada | 42 |
| 3.1.3. | Archivos de salida | 48 |
| 3.2. | Algoritmo de búsqueda | 49 |
| 3.3. | Implementación del código | 56 |
| 3.3.1. | Programas auxiliares | 57 |
| 3.3.2. | Programa principal (de control) | 58 |
| 3.4. | Compilación | 63 |
| 3.5. | Uso | 64 |
| 3.5.1. | Output | 65 |
| 4. | Metodología | 66 |
| 4.1. | Antecedentes experimentales | 67 |
| 4.2. | Elección del modelo de nanopartícula | 68 |
| 4.3. | Modelando la adsorción | 70 |
| 4.4. | Procesamiento de datos | 73 |
| 4.5. | Metodología del análisis geométrico | 75 |
| 4.6. | Cálculo de <i>PDOS</i> | 76 |

| | |
|---|-----------|
| 5. Resultados y discusión | 77 |
| 5.1. Estructura electrónica previa a la adsorción | 78 |
| 5.2. Cisteína (P _H) en oro | 81 |
| 5.2.1. Análisis geométrico | 82 |
| 5.2.2. Análisis de estructura electrónica | 83 |
| 5.3. Cisteína (P _C) en oro | 84 |
| 5.3.1. Análisis geométrico | 85 |
| 5.3.2. Análisis de estructura electrónica | 86 |
| 5.4. Cisteína (P _N) en oro | 87 |
| 5.4.1. Análisis geométrico | 88 |
| 5.4.2. Análisis de estructura electrónica | 89 |
| 5.5. Cisteína (P _H) en plata | 90 |
| 5.5.1. Análisis geométrico | 91 |
| 5.5.2. Análisis de estructura electrónica | 92 |
| 5.6. Cisteína (P _C) en plata | 93 |
| 5.6.1. Análisis geométrico | 94 |
| 5.6.2. Análisis de estructura electrónica | 95 |
| 5.7. Cisteína (P _N) en plata | 96 |
| 5.7.1. Análisis geométrico | 97 |
| 5.7.2. Análisis de estructura electrónica | 98 |
| 5.8. Cisteína (P _H) en cobre | 99 |
| 5.8.1. Análisis geométrico | 100 |
| 5.8.2. Análisis de estructura electrónica | 101 |
| 5.9. Cisteína (P _C) en cobre | 102 |
| 5.9.1. Análisis geométrico | 103 |
| 5.9.2. Análisis de estructura electrónica | 104 |
| 5.10. Cisteína (P _N) en cobre | 105 |
| 5.10.1. Análisis geométrico | 106 |

| | |
|---|------------|
| 5.10.2. Análisis de estructura electrónica | 107 |
| 5.11. Comparación entre rotámeros de cisteína en Au ₃₄ | 108 |
| 5.12. Comparación entre rotámeros de cisteína en Ag ₃₄ | 109 |
| 5.13. Comparación entre rotámeros de cisteína en Cu ₃₄ | 110 |
| 5.14. Energías de adsorción | 111 |
| 5.15. Poniendo a prueba las simulaciones | 112 |
| 6. Conclusiones | 113 |
| 6.1. Sobre el algoritmo implementado | 114 |
| 6.2. Sobre la adsorción de cisteína | 115 |
| A. Código fuente | 116 |
| B. Archivos y parámetros usados | 117 |
| B.1. INCAR | 117 |
| B.2. KPOINTS | 118 |
| B.3. Variables del algoritmo de búsqueda | 119 |
| B.4. Archivos de coordenadas iniciales | 120 |
| B.4.1. Cisteína P _C | 120 |
| B.4.2. Cisteína P _H | 120 |
| B.4.3. Cisteína P _N | 121 |
| B.4.4. Au ₃₄ | 121 |
| B.4.5. Ag ₃₄ | 122 |
| B.4.6. Cu ₃₄ | 122 |
| B.5. Archivos de coordenadas finales | 123 |
| B.5.1. P _C ⊕ Au ₃₄ | 123 |
| B.5.2. P _C ⊕ Ag ₃₄ | 124 |
| B.5.3. P _C ⊕ Cu ₃₄ | 125 |
| B.5.4. P _H ⊕ Au ₃₄ | 126 |

| | |
|---------------------------------------|------------|
| B.5.5. $P_H \oplus Ag_{34}$ | 127 |
| B.5.6. $P_H \oplus Cu_{34}$ | 128 |
| B.5.7. $P_N \oplus Au_{34}$ | 129 |
| B.5.8. $P_N \oplus Ag_{34}$ | 130 |
| B.5.9. $P_N \oplus Cu_{34}$ | 131 |
| C. Isomería | 132 |
| D. Repositorio de resultados | 133 |
| E. Cálculo de PDOS | 134 |
| F. Tablas de energías | 137 |

Procesos de adsorción de cisteína en nanopartículas metálicas: un enfoque computacional

por

Jorge Refugio Fabila Fabian

Resumen

En este trabajo se busca entender la interacción de las moléculas de cisteína con nanopartículas de 3 metales: oro, plata y cobre debido al creciente interés de sistemas metal-orgánicos. Para ello se adopta como metodología el modelado computacional con la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT). Encontrar la forma en cómo se adsorbe una molécula puede entenderse computacionalmente como la búsqueda del mínimo global en la superficie de energía potencial de este sistema. Para volver eficiente tal búsqueda se ha implementado un código (en lenguaje C y Bash) de optimización global acoplado con el software VASP (que realiza cálculos con DFT). La implementación se realizó de forma que se garantice la portabilidad y reusabilidad del código, es decir, que podrá ser utilizado en investigación a futuro con cualquier otra molécula y cualquier otra nanopartícula. Se mostrará más adelante que el algoritmo de optimización tiene una elevada probabilidad de encontrar el mínimo global (95%), a todo esto hay que agregar que correr un código ya implementado es mucho más sencillo que realizar manualmente la exploración de la superficie de energía potencial. Como resultado de la búsqueda el algoritmo produce configuraciones que son mínimos globales tentativos. Una vez realizada la implementación se utiliza el código en el sistema objetivo de esta tesis: la cisteína en oro, plata y cobre. Después de describir las consideraciones experimentales directrices de este trabajo, se analizan las configuraciones obtenidas por el algoritmo de optimización, de ellas se realiza un análisis geométrico en el que se extrae información como distancias interatómicas y ángulos diedros que, junto con las coordenadas atómicas obtenidas podrán servir en investigación futura. Y finalmente se realiza un análisis de densidad electrónica a través de la proyección de densidad de estados (*Projected Density Of States*, PDOS), en la que se estudia a fondo la interacción de los átomos del metal con los grupos funcionales de la molécula. De todo el análisis se observa que la molécula tiende a adsorberse a través del grupo tiol y del carboxilo, prefiriendo en los 3 metales un rotámero específico. Tras calcular las energías de adsorción para hacer posible la comparación entre los 3 metales estudiados se observa que la cisteína tiene una gran afinidad por el cobre, le sigue en intensidad de interacción la plata y por último el oro.

Capítulo 1

Introducción

La gran afinidad del grupo tiol en moléculas orgánicas con nanopartículas de oro ha sido de gran interés en la física de superficies, la biología molecular y la ciencia de materiales debido a sus propiedades catalíticas y electrónicas [1], que podrían tener aplicaciones como la caracterización de enzimas y proteínas [2] y la fabricación de biosensores de alta sensibilidad [3]. En particular la cisteína ha mostrado capacidad para ensamblar nanopartículas de oro [4]. Esto último es especialmente interesante para construir nanopartículas que actúen como nano distribuidores de fármacos en regiones muy localizadas en el cuerpo, minimizando efectos secundarios de fármacos agresivos [5]. Por todas sus potenciales aplicaciones es importante comprender en su totalidad la interacción de las superficies metálicas con moléculas tioladas.

El metiltiol [Fig. 1.1a] es un buen punto de partida, pues es la molécula tiolada más sencilla que existe. Esta interacción ya ha sido estudiada computacionalmente [6]. El siguiente paso en esta búsqueda es analizar una molécula más compleja. La cisteína [Fig. 1.1b] es un aminoácido no esencial ¹ con 3 grupos funcionales: tiol, amino y carboxilo, los que darán lugar a interacciones con el metal más complejas que el metanotiol, que pueden ser interesantes y útiles para entender, por ejemplo, su capacidad de ensamblar nanopartículas de oro. Además, por ser un aminoácido su estudio es de mayor interés para la bioquímica, pues su grupo tiol desarrolla importantes papeles bio-catalíticos (enzimáticos) y estructurales en muchas proteínas.

¹Quiere decir que el cuerpo tiene la capacidad de sintetizarla por si mismo, así que su consumo a través de la alimentación es *no esencial*

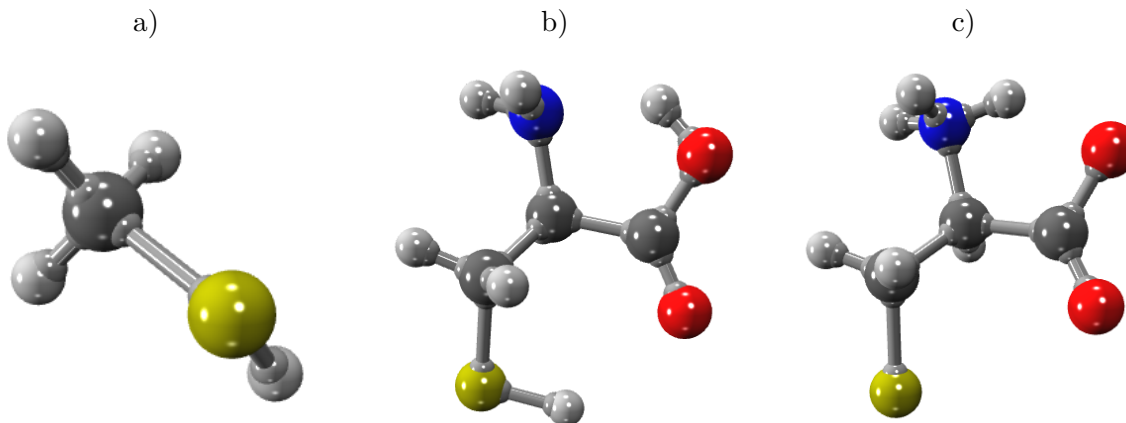


Fig. 1.1: a) Metiltiol. b) Cisteína neutra. c) Cisteína deprotonada y zwitteriónica

La forma en que la cisteína interactúa sobre la superficie de las nanopartículas aún no es del todo conocida. Existe un acuerdo generalizado sobre la adsorción a través del grupo tiol, no así con el carboxilo y amino. Mientras que algunas investigaciones aseguran que ambos grupos funcionales interactúan directamente con el metal [8], otros sugieren que solo interactúan tiol y carboxilo (ya sea a través de un solo oxígeno o de ambos) [9,10].

La motivación de la presente tesis es contribuir al entendimiento de los experimentos de adsorción de cisteína en nanopartículas metálicas del estudio de Rodríguez-Zamora *et al* (2019), en los que se adsorbe cisteína (con su tiol deprotonado ² y en estado zwitteriónico ³ [Figura 1.1c]) en nanopartículas de oro.

Encontrar la forma en cómo se adsorbe una molécula en una nanopartícula equivale a encontrar el mínimo en la superficie de energía potencial de dicho sistema. La idea es generar muchas configuraciones [Fig. 1.2] y obtener su energía, el mínimo de todas ellas es la configuración más probable que ocurra en los experimentos.

²Debido al ambiente químico el tiol ha cedido su átomo de hidrógeno, quedando solamente el átomo de azufre

³Los grupos amino y carboxilo de un aminoácido pueden ionizarse dependiendo del pH de su solución, de tal forma que se comportan como ácidos frente a las bases y como bases frente a los ácidos. Existe un pH en el que el grupo carboxilo anula la ionización del grupo amino, entonces se dice que la molécula es *zwitteriónica* y al pH en el que esto ocurre se le llama *punto isoeléctrico* [7].

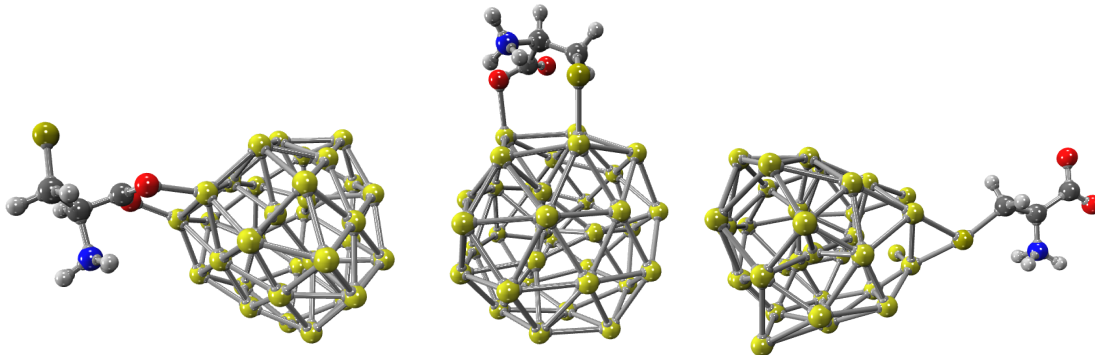


Fig. 1.2: Diferentes configuraciones de cisteína adsorbida en la misma nanopartícula de oro

La búsqueda del mínimo global podría realizarse manualmente, pero implementar un código que automatice el proceso tiene sus ventajas, pues es mucho más fácil darle un archivo de entrada al código y correrlo tantas veces como sea necesario en vez de generar a mano las configuraciones (como las mostradas en la Figura 1.2) todas las veces que se quiera hacer una búsqueda global. Por ejemplo, si en investigación futura se pretende estudiar la adsorción de otras moléculas en otras nanopartículas, basta con volver a correr el código simplemente cambiando el *input*. Entonces, el objetivo es escribir un código portable y reutilizable que automatice esta búsqueda y que tenga una elevada probabilidad de encontrar un candidato a mínimo global, que servirá como modelo para intentar entender cómo ocurre la adsorción.

En el estudio de Yao *et al* [11] se utiliza la espectroscopía Raman, que provee información sobre los modos normales de vibración de la sustancia en cuestión. Detalles sobre la espectroscopía y la simulación de espectros Raman quedan fuera del alcance de esta tesis, por lo que la finalidad es que los modelos obtenidos sirvan de base para el futuro cálculo de simulación de espectros Raman, además de proveer información geométrica, tal como longitudes de enlace y ángulos diedros de las estructuras encontradas, que servirán de guía para la interpretación de tales espectros.

El presente estudio se realiza con oro, plata y cobre, se busca responder las preguntas: ¿Son similares los mecanismos de adsorción? ¿Los efectos observados en oro se observan también en plata y cobre?

En resumen los objetivos son:

1. Escribir un algoritmo de optimización global que encuentre configuraciones de mínima energía de moléculas adsorbidas en nanopartículas y que por tanto tengan posibilidad de modelar lo que ocurre experimentalmente, esta implementación se busca que sea reutilizable y portable porque, como se explicará detalladamente en el capítulo 4, será necesario realizar varias búsquedas de optimización global.
2. Utilizar el código desarrollado para proponer candidatos a mínimos globales, de manera que se pueda dar una noción sobre cómo es la adsorción de la cisteína en las nanopartículas de oro, plata y cobre.
3. Analizar los modelos obtenidos para proveer longitudes de enlaces y ángulos diedros para que sirvan de guía en la interpretación de espectros Raman que se realizarán con base en las coordenadas atómicas obtenidas en investigación posterior a esta tesis.
4. Realizar un estudio de estructura electrónica de los modelos obtenidos, para tratar de entender cómo es la interacción cisteína-metal.

En el capítulo 2, *Antecedentes teóricos*, se describen conceptos fundamentales que hacen posible este estudio, que incluye temas tales como el de superficie de energía potencial, relajación iónica, métodos de optimización estructural y métodos de optimización global. En este último se describe el algoritmo de búsqueda aleatoria, que es el implementado en esta tesis.

En el capítulo 3, dedicado a los *Detalles computacionales* se describe el código implementado, así como las variables y archivos de entrada que requiere y los archivos e información que genera. Además se describe VASP, que es el software utilizado para hacer los cálculos *DFT*.

En el capítulo 4 se describen los antecedentes experimentales sobre los que se sostienen las simulaciones computacionales, además se presenta la metodología usada para producir los modelos de cisteína adsorbida en nanopartículas y cómo se llevó a cabo el análisis de los resultados.

Como resultado de la búsqueda de optimización global se obtienen candidatos a mínimo, en el capítulo 5, *Resultados y análisis*, se presentan estos candidatos, a los que se les ha extraído

información geométrica, a saber, longitudes de enlace y ángulos diedros, además se hace un análisis de estructura electrónica usando la proyección de densidad de estados, con la que se estudia la interacción de los orbitales electrónicos de la molécula con las nanopartículas, de manera que es posible decir en cada caso si ha habido efectivamente enlaces entre alguno de los grupos funcionales de la molécula y la nanopartícula.

El capítulo 6, *Conclusiones* no requiere mayor explicación, se hacen reflexiones finales sobre el sistema estudiado y sobre el algoritmo implementado.

Se crearon dos repositorios Github, uno que contiene el código implementado y que forma parte de la información suplementaria del artículo de Rodríguez-Zamora *et al* (2019) [1], y otro que contiene exclusivamente archivos y programas auxiliares utilizados durante el procesamiento de los datos de esta tesis, que no resultaría apropiado colocar junto con el otro repositorio.

En el apéndice se muestran ambos repositorios. También están todos los archivos utilizados para la búsqueda, como los archivos de coordenadas utilizados para modelar la adsorción y las geometrías obtenidas, lo que podría ser de principal interés.

Capítulo 2

Antecedentes teóricos

En este capítulo se desarrolla el entramado teórico sobre el que se basan los detalles computacionales y la metodología, a saber, las secciones 2.1 y 2.2 presentan la descripción del Hamiltoniano para el átomo de hidrógeno y su generalización para una molécula, hecho esto, se describe en la sección 2.3 una estrategia para resolverlo: el método del campo autoconsistente de Hartree-Fock, la sección 2.4 introduce la Teoría de la Densidad de la Funcional (*Density Functional Theory, DFT*), la 2.5 describe cómo se utiliza la *DFT* en sistemas periódicos, pues así está implementado en VASP, en la sección 2.6 se describe la relajación iónica, en la 2.7 se describen métodos de optimización global. Rosa *et al.* [70] han asegurado que la interacción de van der Waals es importante para la descripción adecuada de sistemas metal-orgánicos, así que en la sección 2.8 se describen estas interacciones, tomadas en cuenta durante los cálculos *DFT*.

2.1. Ecuación de Schrödinger

De manera general, la descripción del estado físico de un sistema cuántico de N partículas está dada por la función de onda, el símbolo \equiv denota **definición**, es decir, definimos Ψ como una función que depende de \vec{r} (la posición de las N partículas) y de t (el tiempo):

$$\Psi \equiv \Psi(\vec{r}, t) \tag{2-1}$$

Ψ es una función de cuadrado integrable pues su amplitud $\|\Psi\|^2$ es una distribución de probabilidad de encontrar al sistema en cierto estado [32].

Tomemos por ejemplo el caso de una sola partícula sometida a un potencial V . La ecuación de Schrödinger describe la evolución temporal de la función de onda [13], en este caso \vec{r} es la posición de la partícula. El término $\frac{\hbar}{2m}\nabla^2$ es el operador de energía cinética de la partícula:

$$\left(\frac{-\hbar}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) \quad (2-2)$$

Para resolverla y así conocer el comportamiento del sistema que estudiamos, se debe plantear la ecuación con el correspondiente Hamiltoniano. Normalmente se busca la energía del estado base, que es independiente del tiempo cuando el sistema es estacionario. Usando el método de separación de variables la ecuación se reduce a:

$$\left(\frac{-\hbar}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\Psi \quad (2-3)$$

Lo anterior funciona para cualquier partícula, pero son de nuestro interés en particular los electrones. A partir de la función de onda (2-3) podemos obtener la densidad electrónica de un arreglo de N electrones, debido al principio de exclusión de Pauli se debe multiplicar por 2 para considerar al espín:

$$n(\vec{r}) = 2\sum_{i=1}^N\Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) \quad (2-4)$$

2.2. Describiendo sistemas atómicos y moleculares

En una primera aproximación, para describir al átomo de hidrógeno (que es el caso más sencillo) se escribe su Hamiltoniano tomando como primer término la energía cinética del único electrón y se considera que el núcleo se encuentra en reposo. Se debe incluir el potencial generado por la presencia del protón que por comodidad podemos colocar en el origen. Esto es un campo eléctrico producido por dos partículas cargadas. En una primera aproximación podemos reemplazar el campo eléctrico del protón por un campo electrostático externo, para

así reducir el problema a una sola partícula, entonces el potencial V queda representado en el segundo término del Hamiltoniano en la ecuación (2-5), donde m es la masa del electrón, r es la componente radial usual de coordenadas esféricas que es la distancia del electrón al núcleo, es necesario recalcar que este potencial en el que se mueve el electrón es precisamente el generado por el núcleo. En estos Hamiltonianos se desprecian los términos de acoplamiento de momento angular y otros efectos relativistas por simplicidad, para cálculos más refinados se pueden agregar términos de acoplamiento al Hamiltoniano. El Hamiltoniano para el átomo de hidrógeno está escrito en la ecuación (2-5) [14], Ψ depende de la posición del electrón, esta expresión es válida bajo la suposición de que los campos son electrostáticos, pues como se mencionó desde un principio, se está buscando la solución independiente del tiempo:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2-5)$$

Para escribir el Hamiltoniano de un átomo polieletrónico (N electrones) podemos considerar al campo eléctrico del núcleo de nuevo como uno externo electrostático, con centro en el origen. Esta vez el primer término corresponde a las energías cinéticas de cada uno de los electrones, el segundo a la interacción de cada electrón con el potencial central (del núcleo), donde \vec{r}_i es la posición del i -ésimo electrón, de forma que $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ es la distancia entre dos electrones, con el último describiendo la interacción repulsiva electrón-electrón [17]:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi = E\Psi \quad (2-6)$$

Para los casos de un único átomo no suele agregarse el término de energía cinética del único núcleo porque las energías del electrón no se ven afectadas por el movimiento del átomo completo, pues como se describirá más adelante, es posible desacoplar el movimiento electrónico y el movimiento nuclear dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, sin embargo, para el caso de una molécula sí habrá que considerar el campo eléctrico y la energía cinética de todos los núcleos, pues los átomos pueden moverse dentro de la molécula y es importante describir

los movimientos intermoleculares, pues dan lugar a otros tipos de espectroscopía, por ejemplo, Raman. En el Hamiltoniano de la ecuación (2-7) aparecen en el primer término las energías cinéticas de los \tilde{N} núcleos (se usa ' \tilde{N} ' como número de núcleos, pues ' M ' está reservada para las masas nucleares), se indexan los núcleos con la letra ' α ', así M_α es la masa del α -ésimo núcleo, en el segundo término están las energías cinéticas de los N electrones (indexados con la letra ' i '), el tercer término contiene la interacción de cada electrón con cada núcleo (\vec{r}_i es la posición del i -ésimo electrón, \vec{R}_α la posición del α -ésimo núcleo y Z_α su carga nuclear), el cuarto término corresponde a la interacción repulsiva entre electrones y el último término es la interacción repulsiva entre núcleos [21]:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi = & \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi - \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \Psi + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi \\ & + \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{\beta>\alpha}^{\tilde{N}} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \Psi = E\Psi \end{aligned} \quad (2-7)$$

Aproximación de Born-Oppenheimer

Dado que la masa del protón es 1.672×10^{-27} kg [27] y la del electrón es 9.109×10^{-31} kg [28], significa que la del protón es aproximadamente 2000 veces mayor que la del electrón. Los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones. Así que podemos aproximar fijando las posiciones nucleares, mientras los núcleos experimentan la presencia de los electrones como una nube de carga. A ello se le conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual consiste en aprovechar este hecho para desacoplar los movimientos electrónico y nuclear. En el Hamiltoniano de la ecuación (2-7) podemos hacer 0 la energía cinética de los núcleos, entonces se reduce a la expresión (2-8) [21]:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}}_{\hat{H}_{\text{electrónico}}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{\beta>\alpha}^{\tilde{N}} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}}_{\text{Repulsión nuclear fija}}$$

$$\hat{H}\Psi = \hat{H}_{electrónico}\Psi + \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{\beta>\alpha}^{\tilde{N}} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \Psi = E\Psi \quad (2-8)$$

Donde las posiciones nucleares están fijas respecto al movimiento electrónico. Podemos resolver la ecuación de Schrödinger para este Hamiltoniano.

$$\hat{H}_{electrónico}\Psi_{electrónica} = E_{electrónica}\Psi_{electrónica} \quad (2-9)$$

Los núcleos, si embargo, se mueven, se dejan fijos para calcular la estructura electrónica, misma que sirve como un potencial al que están sometidos los núcleos. Así que $\psi_{electrónica}$ depende paramétricamente de las posiciones nucleares. De modo que:

$$E_{electrónica} \equiv E_{electrónica}(R_{\alpha}) \quad (2-10)$$

$$\Psi_{electrónica} \equiv \Psi_{electrónica}(R_{\alpha}) \quad (2-11)$$

Los métodos de las siguientes secciones (Hartree-Fock y DFT) intentan resolver esta energía electrónica con los núcleos fijos.

Ocupémonos ahora de la parte nuclear. Recordemos que los electrones se mueven tan rápido respecto a los núcleos que para ellos los electrones parecen una nube de carga. Así que en la aproximación se sustituye la dinámica electrónica por su valor promedio, en la ecuación 2-12 los símbolos $\langle \rangle$ no son bra-kets sino que denotan promedio, de manera que el término $E_{electrónica}$ es, precisamente, la densidad electrónica promedio. Esta nube electrónica actúa como un potencial en el que se mueven los núcleos. El Hamiltoniano nuclear entonces se aproxima por:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi - \underbrace{\left\langle \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi + - \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \Psi + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi \right\rangle}_{E_{electrónica}} \\ + \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{\beta>\alpha}^{\tilde{N}} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \Psi = \hat{H}_{nuclear}\Psi = E\Psi \end{aligned} \quad (2-12)$$

Donde el primer término es la energía cinética de los núcleos, mientras que el segundo y tercero constituyen el potencial V al que están sometidos los electrones. Recordamos que $E_{electrónica}$ es una función paramétrica de las posiciones nucleares.

$$\hat{H}_{nuclear} = E_{electrónica}(R_\alpha) + \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{\beta>\alpha}^{\tilde{N}} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (2-13)$$

Esta ecuación describe una superficie de energía potencial (*Potential Energy Surface* o PES) que toma como variables las coordenadas de los núcleos. Esta PES se discute con más detalle en la sección “Fuerzas interatómicas y relajación iónica” (Sección 2.6). Por el momento basta decir que podemos resolver la parte nuclear:

$$\hat{H}_{nuclear} \Psi_{nuclear} = E_{nuclear} \Psi_{nuclear} \quad (2-14)$$

Dentro de esta aproximación los movimientos electrónico y nuclear son independientes, por lo que la función de onda completa está dada por

$$\Psi = \Psi_{electrónica} \Psi_{nuclear} \quad (2-15)$$

2.3. Resolviendo las ecuaciones: Hartree-Fock

¿Cómo resolver el problema planteado anteriormente? Podemos pensar en separar variables, pero es imposible debido a los términos de interacción entre electrones. Así que la idea es llevar un problema de una ecuación con N electrones a uno de N ecuaciones de un solo electrón. El costo es que todas estas ecuaciones están acopladas, pues cada electrón siente un campo efectivo producido por la carga del núcleo y los demás electrones. Podemos comenzar pensando en un átomo de Helio, que tiene dos electrones. Entonces cada electrón está sometido al potencial de la ecuación (2-16), con $Z = 2$.

$$V_n(\vec{r}_i) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} \quad (2-16)$$

Recordamos que en general el potencial eléctrico está dado por [15]:

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' \quad (2-17)$$

Donde ρ es la densidad de carga, que depende de las coordenadas de las fuentes de carga (\vec{r}') y ϵ_0 es la permitividad del vacío. En nuestro caso esa distribución de carga depende de la posición de los electrones, tendremos

$$\rho(\vec{r}) = e^2 |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2-18)$$

Al tener dos electrones podríamos escribir directamente los índices 1 y 2, sin embargo, para facilitar la notación en los casos posteriores será mejor referirnos al otro electrón con el índice j , su distribución de carga es $e^2 |\psi(\vec{r}_j)|^2$ y entonces el potencial que siente el i -ésimo electrón por causa del otro electrón (V_e) es

$$V_e(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{e^2 |\psi(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV_j \quad (2-19)$$

Y así el potencial efectivo es

$$V_{ef}(\vec{r}_i) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{e^2 |\Psi(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV_j \quad (2-20)$$

Donde el primer término es el potencial debido al núcleo y el segundo es el debido a los demás electrones. Tendremos entonces dos ecuaciones acopladas (con $i \neq j$, $i=1,2$).

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{e^2 |\Psi(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV_j \right) \Psi = \epsilon_i \Psi \quad (2-21)$$

ϵ_i representa la energía del i -ésimo electrón. A partir de aquí es fácil generalizar para un solo átomo con N electrones. Al potencial V_e tendremos que sumarle la contribución de todos los demás electrones:

$$V_e(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \int_V \frac{e^2 |\Psi(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV_j \quad (2-22)$$

El conjunto de N ecuaciones íntegro-diferenciales a resolver es

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \int_V \frac{e^2 |\Psi(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV_j \right) \Psi = \epsilon_i \Psi \quad (2-23)$$

Si además queremos generalizar para moléculas, solo habrá que agregar al Hamiltoniano los términos de interacción nuclear.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{i=1}^N \frac{-Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \int_V \frac{e^2 |\Psi(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dV_j \\ & + \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{\beta=\alpha+1}^{\tilde{N}} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \end{aligned} \quad (2-24)$$

El problema con estas ecuaciones es que para encontrar la función de onda necesitamos la distribución de carga (que nos da el potencial efectivo) y para ello necesitamos la función de onda. El problema es circular, necesitamos la solución para poder resolverlo. ¡Imposible!

Por esta razón se propuso un método iterativo, se dan funciones de onda iniciales, arbitrarias, se calcula el potencial efectivo para un electrón, y se encuentra la función de onda para ese electrón, tomamos ahora a otro electrón, el potencial efectivo que este nuevo electrón experimenta estará dado por las funciones de onda arbitrarias y la nueva función de onda encontrada del anterior. Al iterar sobre todos los electrones, las funciones de onda se van corrigiendo. El proceso se repite hasta que se logra que todas las funciones de onda sean consistentes con el campo generado. Por eso a este proceso se le llama de campo autoconsistente.

Douglas Hartree, físico y matemático inglés, propuso en 1927, bajo la aproximación de electrones independientes, una función de onda de tipo

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2-25)$$

Donde las $\phi_i(\vec{r}_i)$ representan funciones de onda de un solo electrón. A $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ahora se le

llama producto de Hartree. Sin embargo debemos considerar también el espín. Definimos

$$\psi_i(\vec{x}_i) = \phi_i(\vec{r}_i)\chi_i \quad (2-26)$$

χ es la parte del espín y ϕ la orbital. Por tal a estas funciones se les llama funciones espín-orbitales. Más adelante será necesario integrar sobre variables de espín-orbital, por lo que, para simplificar notación se define:

$$\int dx \equiv \sum_{\text{espín}} \int dV \quad (2-27)$$

De la necesidad de garantizar la antisimetría en las funciones orbitales, se utilizan las permutaciones del producto de Hartree en forma de un determinante. Esta estrategia fue propuesta por John C. Slater, físico estadounidense, en cuyo honor se llama determinante de Slater.

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2-28)$$

Una vez que se ha antisimetrizado la función de onda podemos resolver para E, es necesario especificar que dV_i es el diferencial que indica que se integra sobre las coordenadas espaciales del i -ésimo electrón:

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = E\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (2-29)$$

$$E = \frac{\int \cdots \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV_1 \cdots dV_N}{\int \cdots \int |\Psi|^2 dV_1 \cdots dV_N} \quad (2-30)$$

Como la función de onda debe estar normalizada entonces:

$$\int \cdots \int |\Psi|^2 dV_1 \cdots dV_N = 1 \quad (2-31)$$

Y en general

$$E = \int \cdots \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV_1 \cdots dV_N \quad (2-32)$$

Con el Hamiltoniano molecular usando la aproximación de Born-Oppenheimer:

$$\begin{aligned}
E = & \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(x) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \psi_i(x) dx - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \int \psi_i^*(x) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \right) \psi_i(x) dx + \\
& \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\iint \phi_j^*(x') \phi_i^*(x) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \phi_j(x') \phi_i(x) dx dx' - \iint \phi_j^*(x') \phi_i^*(x) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \phi_i(x') \phi_j(x) dx dx' \right) \\
& + \int \cdots \int \Psi^* \left(\sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=\alpha+1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right) \Psi dV_1 \cdots dV_N \quad (2-33)
\end{aligned}$$

A partir de cada uno de los términos de la ecuación anterior, se define:

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|} \right) \phi_i(x) dx \quad (2-34)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_j^*(x') \phi_i^*(x) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \phi_j(x') \phi_i(x) dx dx' \quad (2-35)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_j^*(x') \phi_i^*(x) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \phi_i(x') \phi_j(x) dx dx' \quad (2-36)$$

De manera que el Hamiltoniano molecular se escribe:

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=\alpha+1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (2-37)$$

Y para el caso del átomo polieletrónico se tiene un solo átomo, así que $\tilde{N} = 1$ y se tienen N electrones:

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2-38)$$

Resolver la ecuación 2-37 implica un costo computacional enorme [21], por lo que se han buscado otros métodos para resolver la ecuación de Schrödinger para átomos y moléculas, uno de los más utilizados en la actualidad es la Teoría del Funcional de la Densidad.

2.4. Resolviendo las ecuaciones: Teoría del Funcional de la Densidad

A mediados de los años 1960 se mostró un importante resultado conocido como primer teorema de Hohenberg-Kohn:

Teorema A. *La energía del estado base de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica [18].*

La relación uno a uno establecida entre la densidad electrónica y la solución a la ecuación de Schrödinger permite mapear un problema $3N$ dimensional en el espacio de Hilbert a uno de un funcional que depende solamente de las 3 variables espaciales. Este primer teorema es de existencia y unicidad, nada nos dice sobre la forma de dicho funcional o cómo obtenerlo. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn muestra una propiedad importante a tener en cuenta:

Teorema B. *La densidad electrónica que minimiza la energía del funcional es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la solución completa de la ecuación de Schrödinger [18].*

Se puede proponer una densidad electrónica y minimizarla para obtener la solución completa: Se define $E_{conocido}[\{\psi_i\}]$ como el funcional de la función de onda del Hamiltoniano que desprecia los efectos relativistas (acoplamientos de espín y momento angular orbital, entre otros), es decir, el Hamiltoniano (2-24). Se define $E_{XC}[\{\psi_i\}]$ como el funcional de la función de onda del Hamiltoniano que contiene todos los términos de efectos relativistas. Se propone como funcional

$$E[\{\psi_i\}] = E_{conocido}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}] \quad (2-39)$$

$E_{conocido}$ es idéntico a la ecuación 2-33 salvo por el término de correlación electrónica (K_{ij}), pues esas correcciones están incluidas en E_{XC} . Así que de nuevo tomando el Hamiltoniano molecular aproximado con Born-Oppenheimer:

$$E_{conocida} = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(x) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \psi_i(x) dx + \int \cdots \int \Psi^* \left(\sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{\beta=\alpha+1}^{\tilde{N}} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right) \Psi dV_1 \cdots dV_N$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \iint \phi_j^*(x') \phi_i^*(x) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(x') \phi_i(x) dx dx' \\
& - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \int \psi_i^*(x) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \right) \psi_i(x) dx
\end{aligned} \tag{2-40}$$

El primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo la interacción entre núcleos, el tercero la repulsión entre electrones y el cuarto la atracción electrónica-nuclear.

Sin embargo, al no tener una forma explícita del funcional de correlación-intercambio no se puede garantizar que encontrar la solución a esta ecuación sea más sencillo que resolver el problema con la de Schrödinger. Kohn y Sham decidieron que todas las interacciones que no se consideran en los Hamiltonianos anteriores estén agrupadas dentro del término V_{XC} , éste es tal que:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \tag{2-41}$$

Es necesario recordar que $n(\vec{r})$ es la densidad de carga, dada por la función de onda [Ec. 2-4]. Formalmente, V_{XC} es la derivada funcional de la energía de correlación-intercambio respecto a la densidad electrónica de carga, pues E_{XC} es un funcional y $n(\vec{r})$ es una función. La derivada de un funcional implica teoría que está fuera del alcance de esta tesis, sin embargo, conceptualmente es similar a la noción de la derivada usual de una función. Para denotar la derivada funcional se cambia la notación tradicional $\frac{d}{dx}$ por $\frac{\delta}{\delta x}$.

Además propusieron desacoplar el sistema de manera similar a como se hace en el método de Hartree-Fock, es decir, llevando una ecuación que describe N electrones a un conjunto de N ecuaciones, cada una de un solo electrón, solo que en esta aproximación, un electrón individual no siente la atracción de todos los electrones como cargas puntuales (como se hace en la aproximación de Hartree-Fock, ec. 2.8) sino como una nube de carga dada por $n(\vec{r})$, con esto en mente, se utiliza la definición:

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' \quad (2-42)$$

Éste es llamado potencial de Hartree, y es una descripción de la repulsión entre los electrones siendo considerados como una densidad de carga eléctrica, note que $V_H(\vec{r})$ es el potencial de Coulomb mostrado en la ecuación 2-17, donde, de nuevo, $n(\vec{r}')$ es la densidad de carga eléctrica.

Finalmente el término $V(\vec{r})$ es el potencial dado por la Ec. 2.8. Así que las ecuaciones de Kohn-Sham reescriben el problema en términos de 3 potenciales, $V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})$:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2-43)$$

La solución dada por DFT depende entonces de qué tan bien se aproxime V_{XC} a la realidad. Aunque existe una gran variedad de funcionales, dos de los más usados son el de Perdew-Wang y el de Perdew-Burke-Ernzerhof [33]. La forma en cómo se resuelven estas ecuaciones es similar a cómo se resuelve Hartree-Fock, con un método iterativo: se propone una distribución inicial de densidad $n(\vec{r})$ y se resuelve para las funciones de onda, que se van corrigiendo hasta lograr la autoconsistencia [18].

2.4.1. Pseudopotenciales

Para calcular la energía de un sólo átomo de tungsteno se tendría que resolver la ecuación de Schrödinger para los 74 electrones que tiene, sin embargo la mayoría de ellos no intervienen directamente en la formación de enlace químico. Se suelen modelar los electrones más cercanos al núcleo como una densidad de carga que apantalla al potencial nuclear y se trabaja solamente con los electrones de valencia. Es decir, los que están más alejados del núcleo y que por tanto su interacción con él es débil. Para el tungsteno significa que se trabajarán solamente con 6 electrones. [25]

Los electrones de valencia estarán sometidos al potencial efectivo formado por la carga del núcleo y el apantallamiento de los electrones más cercanos (*core electrons*). Se le construye primero calculando el potencial completo, el dado por todos los electrones. Luego se define un radio r_c (radio de *cutoff*) que divide al espacio en dos regiones, $0 < r < r_c$ (llamada también zona de pseudización) y $r_c < r$. En la primera se desecha toda la información sobre las interacciones electrónicas y se sustituye por alguna función que genere la misma densidad de carga electrónica. Fuera de ella, en la segunda región se usa el potencial real (completo).

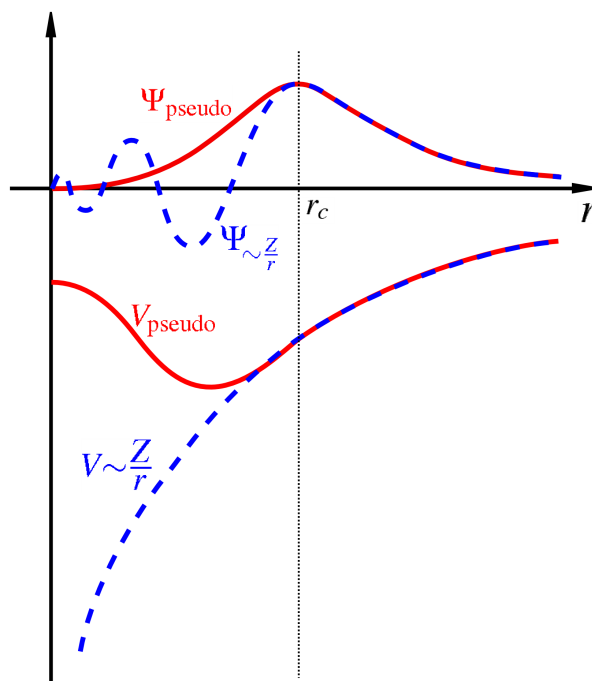


Fig. 2.1: Esquema de un pseudopotencial

Como la interacción de todos esos electrones por lo general es bastante compleja se suele modelar al pseudopotencial de distintas formas, lo que da múltiples aproximaciones con diferentes grados de exactitud. John Perdew [36] clasificó los tipos de funcionales y sus exactitudes en un diagrama que empieza con el de mayor exactitud química (hasta arriba) y termina (hasta abajo) con el de menos [Fig. 2.2]. Perdew lo comparaba con la escalera de Jacob. ¹ Donde los funcionales aspiraban a subir al Paraíso de la exactitud química para huir de la tierra de Hartree [37].

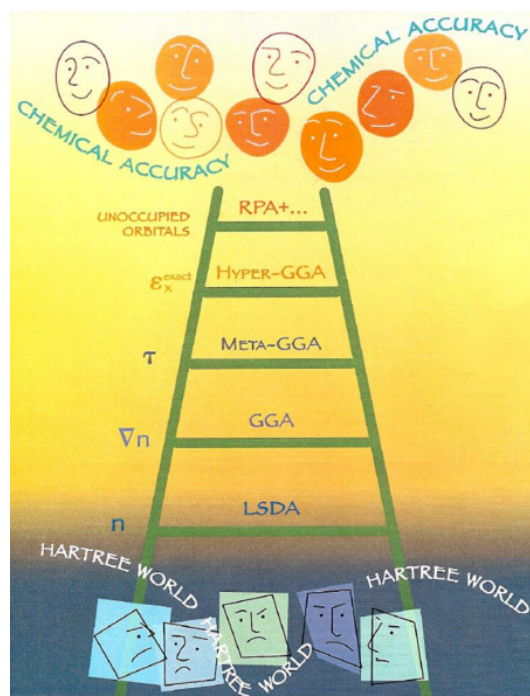


Fig. 2.2: Escalera de Jacob de la DFT

¹Estructura bíblica a través de la cual los ángeles suben al Paraíso o bajan a la tierra

En lo siguiente se enumeran y describen brevemente las aproximaciones mencionadas en la escalera de Jacob de menor a mayor exactitud [37].

Aproximación espín-local de la densidad (*Local Spin Density Approximation, LSDA*)

Es un modelo basado en una nube homogénea de electrones, dicha aproximación trata a los electrones con distinto espín de forma independiente. LSDA reproduce con buena exactitud los momentos dipolares, las geometrías de equilibrio y las frecuencias armónicas, desafortunadamente no es posible reproducir adecuadamente las energías usando LSDA.

Aproximación de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation, GGA*)

En la realidad la densidad electrónica dista mucho de ser homogénea, por lo que un refinamiento inmediato de la LSDA es considerar cómo cambia la densidad a través de la molécula o átomo, *i.e.*, se debe considerar el gradiente de la densidad electrónica. GGA consigue mejorar los resultados de LSDA a tal punto que se suelen considerar suficientes para la mayor parte de las exigencias químicas.

Meta-GGA

Un mayor refinamiento de GGA es considerar también al laplaciano de la densidad (que en cálculo multivariable puede ser considerado como la segunda derivada de la densidad).

Funcionales híbridos

Se dicen que son híbridos porque incorporan parte de la energía exacta dada por la teoría de Hartree-Fock con fuentes semi-empíricas o incluso *ab initio*. Esto permite mejorar los cálculos de las energías de atomización, las longitudes de enlace y las frecuencias de vibración.

Hiper-GGA

Es el siguiente refinamiento de la meta-GGA, a la que se le agrega la energía exacta de intercambio completamente no local de los orbitales ocupados de Kohn-Sham.

Aproximación de Fase Aleatoria (*Random Phase Approximation, RPA*)

Para encontrar los términos de correlación e intercambio se utiliza una suma de términos con las posibles combinaciones de estados que pueden tener los orbitales desocupados. Esta aproximación logra reproducir con exactitud la correlación en intervalos largos, lo que le permite incluir algunos efectos de la interacción van der Waals [36].

2.4.2. PAW Potentials

Projector augmented wave es una técnica usada para aumentar la eficiencia computacional, está basada en una transformación que lleva las funciones de onda que requieren una gran cantidad de componentes en la serie de Fourier a una función de onda suave (con menos componentes de Fourier) que por tanto será computacionalmente más eficiente de manejar. [64,65]

2.4.3. Representación en ondas planas

La manera usual de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es representando a la función de onda como una expansión en series de Fourier, así, encontrar la función de onda se reduce a resolver para los coeficientes de la serie. Para utilizar esta aproximación será conveniente su representación en el espacio recíproco. [18]

Entonces la función de onda está dada por

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2-44)$$

Donde \vec{G} son los vectores base del espacio recíproco.

c_i son los coeficientes que nos interesan, para calcularlos podemos aprovechar la ortogonalidad de la base de Fourier, entonces multiplicamos ambos lados de la ecuación anterior por

$\exp(-i\vec{G}' \cdot \vec{r})$ e integramos sobre la celda de simulación, que por simplicidad pero sin pérdida de generalidad, supongamos es cúbica de lado a .

$$\int d\vec{r} \exp(-i\vec{G}' \cdot \vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i(\vec{G}) \int d\vec{r} \exp(-i\vec{G}' \cdot \vec{r}) = a^3 c_i(\vec{G}') \quad (2-45)$$

Esta serie se tiene que acotar, no podemos manejar computacionalmente sus infinitos términos. Normalmente se usa la energía de corte (*energy cutoff*) que define el número de términos a utilizarse. La energía de *cutoff* se define como

$$E_{cutoff} = \frac{|\vec{G}_{max}|^2}{2} \quad (2-46)$$

Donde \vec{G}_{max} es el mayor de los vectores \vec{G}

Así que la representación de la función de onda contiene solo los términos

$$\exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2-47)$$

que cumplen con

$$\frac{|\vec{G}|^2}{2} < E_{cutoff} \quad (2-48)$$

2.5. DFT en sistemas periódicos

La teoría del funcional de la densidad en años recientes ha logrado realizar cálculos eficientes de sistemas con una gran cantidad de átomos, lo que ha permitido extraordinarios avances en la ciencia de materiales.

Aún así los cálculos pueden ser demasiado pesados. Podríamos sacar ventaja gracias a que la mayoría de estos materiales suelen ser estructuras periódicas en el espacio. Los cálculos hechos en pequeñas regiones de pocos átomos son válidos para estructuras más grandes formadas por repeticiones periódicas de esta pequeña región inicial llamada supercelda. Para modelar sistemas periódicos con DFT es necesario aclarar primero los siguientes conceptos [18].

2.5.1. Estructuras cristalinas

Los cristales son arreglos periódicos de átomos o moléculas, por ello pueden ser descritos a partir de un reducido conjunto de átomos o moléculas, que al ser trasladados por todo el espacio se obtiene la estructura cristalina completa. A este conjunto se le llama base [19].

2.5.2. Redes de Bravais

La idea es que ese conjunto de átomos a través de traslaciones cubra todo el espacio sin dejar huecos y sin solaparse. Se ha demostrado que en 3D existen 14 de estos ladrillos fundamentales, es decir, 14 formas en las que los átomos se pueden acomodar en sistemas cristalinos. [19]

Todas las posiciones generadas por las traslaciones forman un conjunto de puntos en todo el espacio al que se le llama red (*lattice*). En la figura 2.3 se muestran las distintas redes descritas anteriormente.

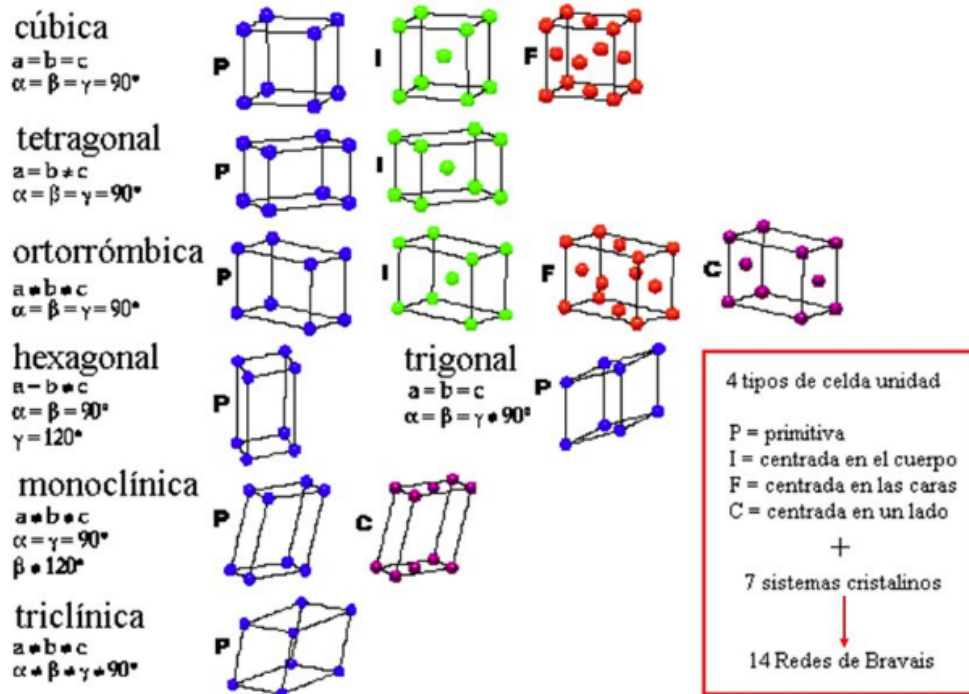


Fig. 2.3: Redes de Bravais

Podemos escribir todos los puntos de esta red como \vec{R}

$$\vec{R} = \vec{r} + n_1\vec{v}_1 + n_2\vec{v}_2 + n_3\vec{v}_3 \quad (2-49)$$

\vec{r} es la posición de la base de átomos, \vec{v}_i son vectores llamados fundamentales o primitivos de la traslación. Entonces para todos n_i enteros el vector \vec{R} define a los puntos en la red y se coloca al conjunto base de átomos en cada uno de los puntos de la red. Así se obtiene una estructura cristalina completa. Para conocer las 14, llamadas redes de Bravais, nos será útil describirlas en términos de la geometría de los vectores \vec{v}_i que las generan. Se define $|\vec{v}_i| := v_i$. α es el ángulo entre \vec{v}_2 y \vec{v}_3 , β entre \vec{v}_1 y \vec{v}_3 y γ entre \vec{v}_1 y \vec{v}_2 [19]. Existen 7 sistemas cristalinos de acuerdo con las restricciones sobre los anteriores parámetros [51].

| Sistema cristalino | Restricciones |
|--------------------|--|
| Triclínica | $v_1 \neq v_2 \neq v_3 \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$ |
| Monoclínica | $v_1 \neq v_2 \neq v_3 \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Ortorrómbica | $v_1 \neq v_2 \neq v_3 \quad \alpha = \gamma = 90^\circ = \beta$ |
| Tetragonal | $v_1 = v_2 \neq v_3 \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Cúbica | $v_1 = v_2 = v_3 \quad \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ |
| Trigonal | $v_1 = v_2 = v_3 \quad \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$ |
| Hexagonal | $v_1 = v_2 \neq v_3 \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |

Tabla 2.1: Sistemas cristalinos

Por la forma en cómo se acomoda la base de átomos en la red se pueden definir 3 tipos de centrado, a veces también se le llaman tipos de celda unidad.

Primitiva o simple (P) Los puntos de la red son las esquinas del paralelepípedo descrito por los vectores.

Centrada en la base (C) Puntos en las esquinas del paralelepípedo y uno más en el centro de cada cara de un par de caras paralelas de la celda.

Centrada en el cuerpo (I) Puntos en las esquinas y uno más en el centro de la celda.

Centrada en la cara (F) Puntos en las esquinas y uno más en el centro de cada cara.

2.5.3. Superceldas

Retomando los conceptos anteriores podemos definir las superceldas, para ello usemos un ejemplo, queremos estudiar un cristal de NaCl. La estructura cristalina tiene por base solo dos átomos [Fig. 2.4a], esta base se coloca en cada uno de los puntos de la red de Bravais cúbica simple [Fig. 2.4b]. De esta manera hemos obtenido un segmento de cristal (parte del bulto) [Fig. 2.4c], a partir del cual es posible construir una superficie repitiendo 2 veces en la dirección de X y 2 en la de Y, además dejamos 10 Ångstroms de vacío sobre la dirección Z. Así obtenemos la supercelda o celda de simulación [Fig. 2.4d].

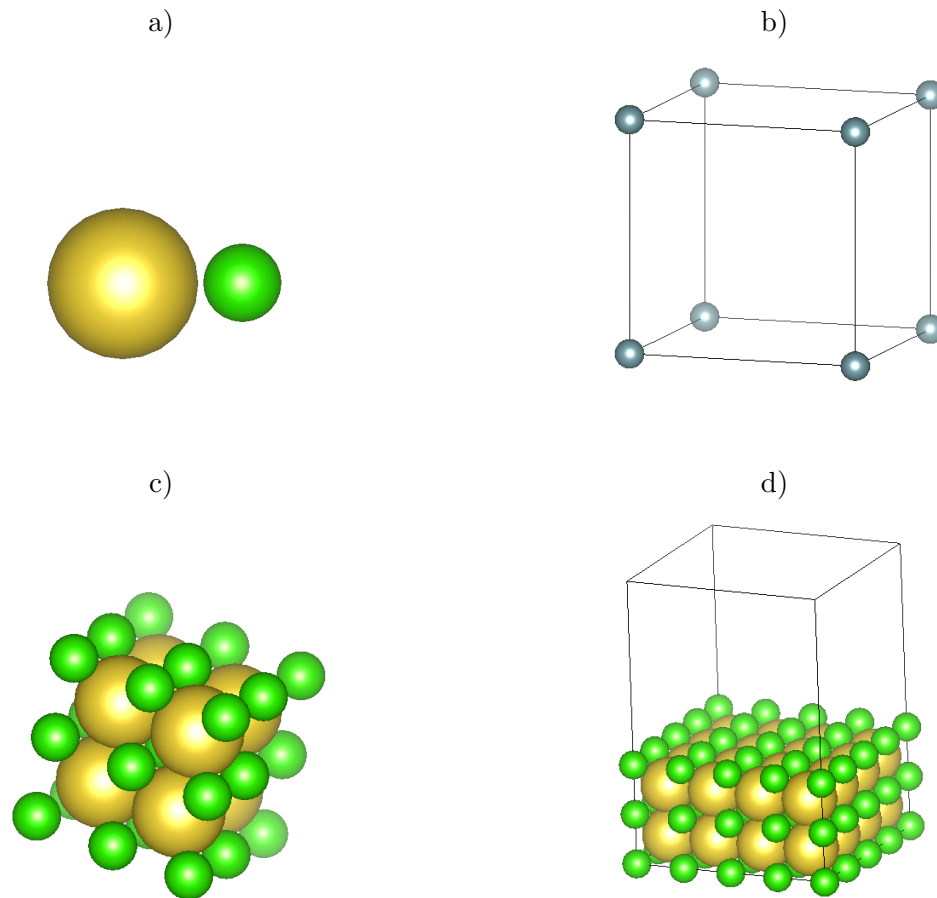


Fig. 2.4: a) Base del cristal (Na en amarillo y Cl en verde). b) Sistema cristalino, en azul los puntos de la red de Bravais. c) Bulto, resultado de superponer la base del cristal en los puntos de la red de Bravais. d) Supercelda con una superficie de NaCl (111).

Muchos otros sistemas de interés no tienen soporte cristalino como en el caso anterior, sino que se encuentran libres, pensemos por ejemplo en la geometría de la molécula de cisteína en el alto vacío. En ese caso la supercelda a usar es una de gran extensión (qué tan grande en general depende del sistema a simular) como la mostrada en la Fig. 2.5. De esta manera se puede usar software para DFT periódico aplicado a sistemas aislados en tanto la supercelda sea lo suficientemente grande, como es el caso del sistema Nanopartícula-Cisteína de la presente tesis. En la figura de abajo se muestra una molécula de cisteína aislada en una celda de simulación cúbica de 25 Å de lado, que ejemplifica la forma en cómo se tratan sistemas sin soporte cristalino bajo la metodología DFT.

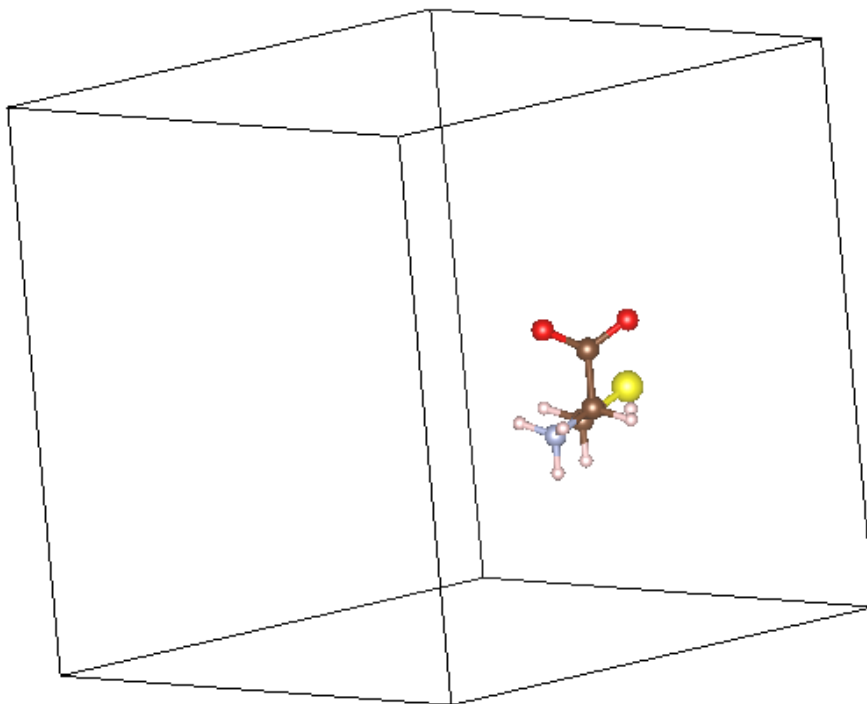


Fig. 2.5: Molécula de cisteína libre.

2.5.4. Teorema de Bloch

Como se mostró anteriormente el enfoque periódico puede tratar una gran variedad de sistemas. Gracias al teorema de Bloch es posible aprovechar la periodicidad de los sistemas estudiados. Se toma por hipótesis que los electrones están contenidos en una estructura periódica (nuestra supercelda), entonces el potencial al que están sometidos también es periódico

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (2-50)$$

Donde \vec{r} describe la posición sobre el cristal y \vec{R} es un vector de traslación de la red. Se asume que los electrones son independientes entre si y cada uno está sometido solamente al potencial descrito anteriormente. Definamos un operador D que desplaza a un electrón a la posición \vec{R} :

$$D\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2-51)$$

Por la periodicidad del potencial el Hamiltoniano y el operador D conmutan

$$[H, D] = 0 \quad (2-52)$$

Y por tanto las funciones propias de H lo son también de D [13]

$$D\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = \lambda\psi(\vec{r}) \quad (2-53)$$

λ no puede ser 0, aprovechamos que cualquier número distinto de 0 se puede escribir como

$$\lambda = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (2-54)$$

Entonces la función de onda tendrá la forma

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r}) \quad (2-55)$$

λ es una onda plana a las que se les llaman ondas de Bloch [18]. (2-54) es la expresión que se usa para resolver la ecuación de Schrodinger en software de DFT periódico como VASP.

2.5.5. Espacio recíproco

Para poder aprovechar la periodicidad del sistema es conveniente definir una nueva base, además en ella resultará natural manipular ondas planas. En general la expansión en series de Fourier de una función periódica f está dada por

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} F(\vec{G}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{G}) \quad (2-56)$$

Como $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$ entonces

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n \quad (2-57)$$

con n algún entero. Los vectores \vec{G} forman la nueva base, que genera un espacio llamado *recíproco*. En sentido estrictamente algebraico el espacio recíproco es el dual del generado por los vectores \vec{R} . A este último también se le llama *directo*, o dicho de otra forma, los vectores \vec{R} forman una base contravariante y los \vec{G} una covariante.

Nos referiremos como \vec{b}_i a los vectores base del espacio recíproco. Se calcula el primero de ellos a partir de:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{v}_2 \times \vec{v}_3}{\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \times \vec{v}_3} \quad (2-58)$$

Y se obtienen los demás permutando cíclicamente los índices. Entonces, concretamente la red recíproca está definida por: [25]

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (2-59)$$

2.5.6. Zona de Brillouin

Dada la importancia del espacio recíproco es conveniente construir una celda primitiva en él, a ésta se le conoce como la zona de Brillouin y se construye a partir del método de Wigner-Seitz.

Este método consiste en tomar un punto de la red, seleccionar todos los puntos de la red más cercanos a él. Se trazan líneas que unan cada uno de éstos al punto seleccionado. Se dibuja una línea (red 2D) o un plano (red 3D) perpendicular a las anteriores líneas. La región encerrada es la celda de Wigner-Seitz. Esto es importante porque las soluciones de la onda de Bloch pueden ser caracterizadas por su comportamiento en esta región. [19]

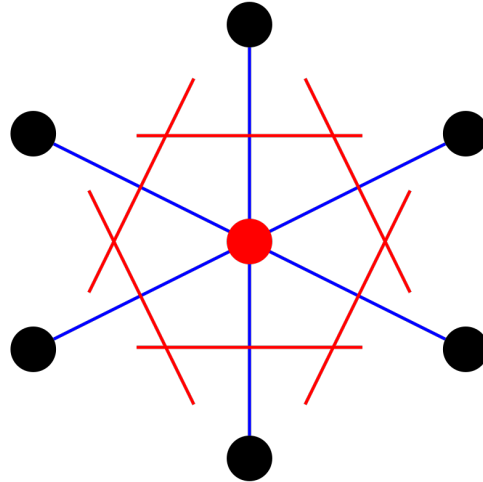


Fig. 2.6: Celda de Wigner-Seitz.

2.5.7. Puntos K y Gamma

Como el potencial al que están sometidos los electrones es periódico, entonces también lo es la amplitud de su función de onda que, de acuerdo con la ecuación 2-54, son cantidades complejas, por lo que además de la amplitud tienen fase que también es periódica. Para cada fase k existe una solución para la ecuación de Schrödinger, que es una ecuación diferencial lineal y por tanto admite el principio de superposición. Tomemos el caso de la energía, en cada posible fase es $\epsilon(k)$ y entonces la solución más general es la integral sobre k :

$$E = \int \epsilon(k) dk \quad (2-60)$$

En la práctica se discretiza la integración por la suma sobre algunas fases (k):

$$E = \sum \epsilon(k) \quad (2-61)$$

De ahí que sea necesario tomar puntos dentro de la zona de Brillouin para evaluar $\epsilon(k)$ [54]. Al origen (0,0,0) de la zona de Brillouin se le conoce como el punto Γ (*Gamma*). De manera general la elección de puntos K es una tarea compleja, sin embargo en los cálculos que conciernen a esta tesis basta usar el punto *Gamma* [55].

2.6. Cálculo de fuerzas interatómicas y relajación iónica

2.6.1. Superficie de Energía Potencial (PES)

La PES (*Potential Energy Surface*) define la ubicación de mínimos globales y locales del sistema en cuestión. Recordemos que en general la fuerza puede escribirse como el gradiente de un potencial V , que en nuestro caso depende de las posiciones atómicas \vec{r}_i .

$$\vec{F} = -\nabla V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2-62)$$

Encontrar la configuración más estable de un conjunto de átomos implica encontrar el conjunto de posiciones iónicas que minimizan esa energía potencial y con ello se anulan las fuerzas interatómicas. En la Figura 2.7 se muestra una representación pictórica de una PES, es decir, debe ser entendida como algo meramente ilustrativo, pues no es la gráfica de ningún sistema en particular ni real.

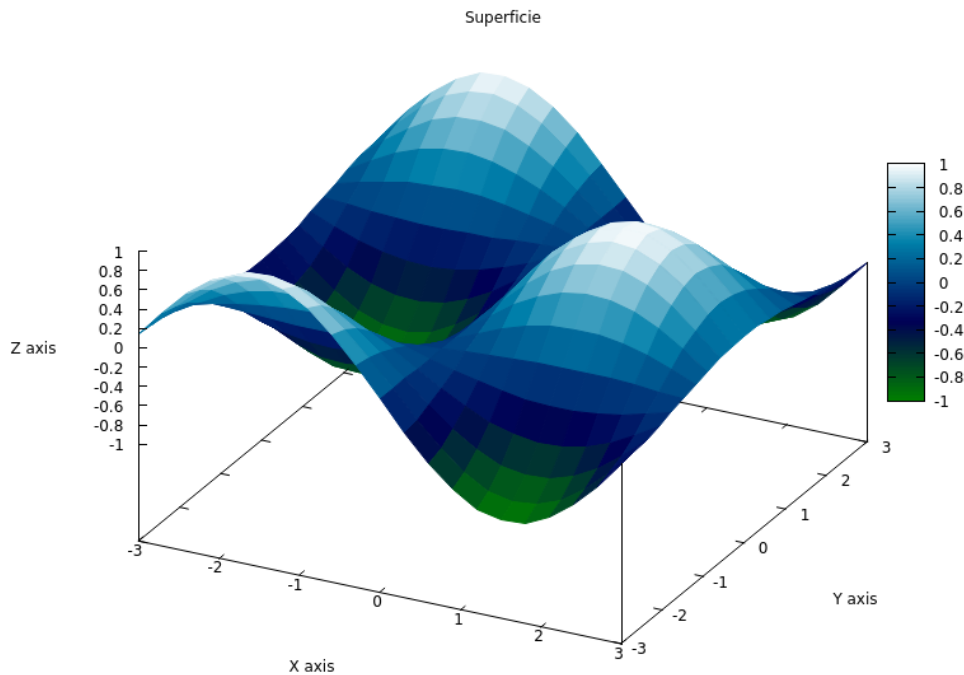


Fig. 2.7: Representación de una PES. El eje Z representa la energía y los ejes X y Y representan posiciones atómicas.

Retomemos la función de onda nuclear de la sección de Aproximación de Born-Oppenheimer.

$$\hat{H}_{nuclear} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \underbrace{E_{electrónica}(R_{\alpha})}_{\text{Atractiva}} + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{\tilde{N}} \sum_{\beta>\alpha}^{\tilde{N}} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}}_{\text{Repulsiva}} \quad (2-63)$$

Energía potencial

Pensemos en la molécula de H_2 , busquemos su configuración más estable. Tenemos solo dos núcleos, sea R la separación entre ellos, tendremos dos electrones, llamemos α y β a cada núcleo, 1 y 2 a cada electrón Como buscamos el punto de equilibrio, el primer término de energía cinética nuclear es 0. El Hamiltoniano se reduce a [17]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_{\beta}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_{\alpha}|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_{\beta}|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_{\alpha}|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_{\beta}|} \right) \quad (2-64)$$

La superficie (en este caso curva) de energía potencial depende paramétricamente de la separación entre los núcleos y se muestra en Fig 2.8. La energía se minimiza cuando la distancia es de 0.74 Å. Para distancias menores que 0.74 Å la pendiente (derivada) es negativa lo que implica que la fuerza entre los dos átomos es repulsiva (pues $F = -\nabla V$), mientras que para distancias mayores la pendiente es positiva, lo que significa que en esa región la fuerza es atractiva.

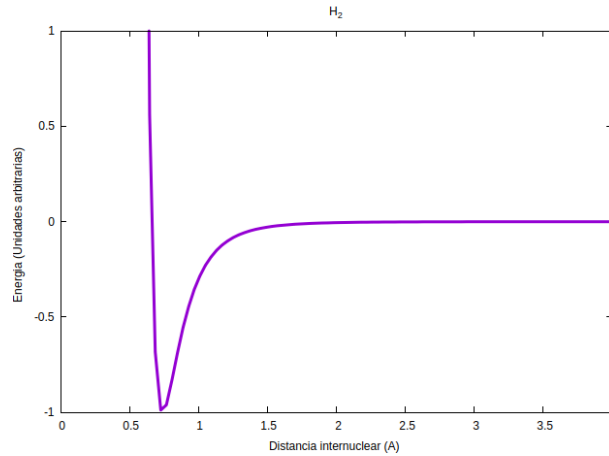


Fig. 2.8: Curva de energía potencial entre dos átomos de hidrógeno.

En el caso visto anteriormente del hidrógeno molecular (H_2), la PES se simplificó a una curva y se encontró que la geometría óptima es en la que la separación internuclear es 0.74 Ångstroms, pues en ese punto las fuerzas se anulan. En general las superficies de energía potencial serán hipersuperficies de dimensión tan alta como el número de átomos, por lo que encontrar la geometría óptima es una tarea bastante complicada. En la Fig. 2.8 la curva tiene un sólo mínimo que por tanto es global, en el caso general se podrán tener mínimos locales y mínimos globales (ver Figura 2.7).

Para abordar la complejidad del problema de minimizar la PES existen varios métodos que se discutirán en las secciones siguientes. Software especializado como Quantum Espresso, VASP o Gaussian tienen implementadas rutinas que buscan la geometría óptima. En estos softwares el usuario ingresa coordenadas atómicas iniciales y los algoritmos buscan un mínimo de la PES partiendo de dichas coordenadas, a este proceso se le llama relajación iónica pues la minimización energética anula las fuerzas.

Pensemos en la minimización de una función $f(x)$ continua, de clase C^2 y bien portada, primero se buscan puntos críticos, para ello la función se deriva y se iguala a 0, entonces queda resolver una ecuación algebraica para la variable x , es decir se busca la x en la que $f'(x) = 0$. Una vez resuelto para x se debe saber qué tipo de punto crítico es, en un mínimo su segunda derivada debe ser positiva [39]. La situación será idéntica para funciones de dimensión superior, solo que para hallar mínimos en $E(R_\alpha)$ habrá que resolver un sistema de ecuaciones para R_α .

Podemos pensar en el problema de la minimización como una analogía de bajar por una montaña [Fig. 2.7]. Recordemos que el gradiente nos indica la dirección de máxima variación, así que la forma más rápida de bajar la montaña es caminar en la dirección del gradiente.

Podemos pararnos en un punto arbitrario, calcular el gradiente en ese punto y dar un paso en esa dirección, esta operación se repite hasta que el gradiente sea 0, es decir hasta haber hallado el mínimo.

A este método se le llama descenso de gradiente, es tan eficiente que se usa para minimizar funciones de costo en algoritmos de aprendizaje de máquina y de redes neuronales [39]. Aún así no será suficiente para hallar mínimos en funciones tan complejas como la PES, pero nos servirá

para entender cómo funciona la relajación iónica. Además, los algoritmos más eficientes (y que están implementados en paquetes de simulación computacional) trabajan de forma bastante parecida. Éstos se estudian en las siguientes subsecciones. Antes de ello es conveniente entender mejor este algoritmo.

2.6.2. Descenso por el gradiente (Gradient Descent)

Es un método iterativo. Sea \vec{r}_0 el punto inicial, calculamos $\nabla E(\vec{r})$ y nos moveremos a un nuevo punto que está dado por

$$\vec{r}_{i+1} = \vec{r}_i - \eta \nabla E(\vec{r}_i) \quad (2-65)$$

η es un parámetro del que depende la rapidez de convergencia, se le llama paso [40] o *learning rate* (debido a su amplio uso en algoritmos *machine learning*). Se itera desde $i=0$ mientras $i < N$, con N número máximo de iteraciones o hasta que el desplazamiento $\Delta \vec{r} = \vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i$ sea suficientemente pequeño:

$$\vec{r}_{i+1} = \vec{r}_i - \eta \nabla E(\vec{r}_i) \quad (2-66)$$

$$\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i = -\eta \nabla E(\vec{r}_i) \quad (2-67)$$

$$|\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i| = |\eta \nabla E(\vec{r}_i)| < C \quad (2-68)$$

Con C algún criterio de convergencia. Pero no perdamos de vista el significado físico de lo que estamos haciendo, \vec{r} es el conjunto de todas las coordenadas nucleares (recordemos del Hamiltoniano nuclear [eq. 2-5] que $E := E(R_\alpha)$, donde R_α son todas las posiciones nucleares), $-\nabla E = \vec{F}$ es la fuerza interatómica, este algoritmo la calcula y desplaza a los núcleos en la dirección de ella, llevando a los núcleos a una configuración donde estas fuerzas decrecen a cada paso hasta quedar por debajo de un umbral.

En un mínimo la derivada debe ser 0, en el caso general el gradiente es 0.

$$\nabla E = \frac{\partial E}{\partial \vec{r}} = \vec{0} \quad (2-69)$$

Además se debe cumplir que su segunda derivada sea positiva, la generalización de la segunda derivada para funciones vectoriales es su matriz Hessiana [39].

$$H_{ij} = \frac{\partial E}{\partial r_i \partial r_j} \quad (2-70)$$

Donde H es definida positiva, lo que quiere decir que sus valores propios son todos positivos.

Notemos que el descenso de gradiente solamente toma en cuenta la información relativa a la primera derivada. Las siguientes subsecciones describen métodos de relajación iónica y que están implementados en software especializado.

2.6.3. Gradiente conjugado (Conjugate Gradient)

Es una optimización del algoritmo del descenso de gradiente. La diferencia radica en cómo definimos el parámetro η (el paso o *learning rate*). Cuando η se escoge constante la convergencia puede oscilar lentamente alrededor del mínimo o incluso podría no llegar al mínimo.

El gradiente conjugado garantiza llegar al mínimo en n iteraciones, donde n es el número de grados de libertad, para esto se genera una base del espacio dominio de la función (que en nuestro caso es el espacio de las posiciones nucleares), entonces estas direcciones son linealmente independientes, se minimiza la función en cada una de esas direcciones apropiadas. Sea m_i el mínimo en la i -ésima dirección. El mínimo que se busca es $\sum m_i$. En general está pensado para tratar funciones $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{2} \vec{x}^T A \vec{x} - \vec{x}^T \vec{b} \quad (2-71)$$

donde $x, b \in \mathbb{R}^n$ y $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$ y A es la matriz Hessiana.

Para encontrar el mínimo calculamos su gradiente

$$\nabla f(\vec{x}) = \nabla \left(\frac{1}{2} \vec{x}^T A \vec{x} - \vec{x}^T b \right) = A \vec{x} - b \quad (2-72)$$

Es decir la minimización se reduce a resolver un sistema de ecuaciones.

Por otro lado, definimos el producto interior

$$\langle v, u \rangle_A = v^T A u \quad (2-73)$$

Dos vectores u, v se dicen conjugados cuando

$$\langle v, u \rangle_A = 0 \text{ si y solo si } v \neq u \quad (2-74)$$

Las direcciones apropiadas que necesitamos deben ser conjugadas. Sean p_i dichos vectores.

Esta vez el desplazamiento será

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i - \eta_i \vec{p}_i \quad \text{Desde } i=0 \text{ hasta } i=N$$

Donde

$$\eta_i = -\frac{\vec{r}_i^T \vec{p}_i}{\vec{p}_i^T A \vec{p}_i} \quad (2-75)$$

La cantidad r_i es llamada residual, se define como

$$r_i = A \vec{x}_i - b \quad (2-76)$$

los calcularemos haciendo [41]

$$\vec{p}_{i+1} = -r_i + \underbrace{\frac{\vec{p}_i^T A \vec{r}_i}{\vec{p}_i^T A \vec{p}_i}}_{\beta_i} p_i \quad (2-77)$$

2.6.4. Cuasi Newton

El método de Newton consiste en aproximar con Taylor a segundo orden en $f(x_i + d)$:

$$f(x_i + d) = f(x_i) + d^T \nabla f(x_i) + \frac{1}{2} d^T \nabla^2 f(x_i) d \quad (2-78)$$

Aquí ∇f es el gradiente y $\nabla^2 f$ es el Hessiano. Entonces la dirección del paso está dada por

$$d_i = -\nabla^2 f(x_i)^{-1} \nabla f(x_i) \quad (2-79)$$

Observemos que este método implica el cálculo del Hessiano y de su inversa. Esto aumenta considerablemente el costo computacional, así que se opta por aproximar la inversa del Hessiano y se sustituye $\nabla^2 f \rightarrow H_{approx}$. A esto se le llama método cuasi-Newton [42].

El paso está dado por:

$$d_i = -H_{approx}^{-1} \nabla f(x_i) \quad (2-80)$$

2.7. Métodos de optimización global

En funciones muy complicadas se pueden tener varios mínimos locales, en dichos casos los algoritmos vistos anteriormente convergen al mínimo más cercano del punto inicial \vec{r}_0 , por lo que es necesario asistir a estos algoritmos para que encuentren el mínimo global. Lo usual es implementar mecanismos de búsqueda (como los descritos a continuación) acoplados con algoritmos de minimización local (descenso de gradiente, gradiente conjugado, etc.)

2.7.1. Algoritmos genéticos

Tratan de imitar la evolución por selección natural. Se parte de una población inicial de ejemplares, luego se evalúa la aptitud y se seleccionan a los más aptos para que pasen sus características a las siguientes generaciones (de esta manera la aptitud es análoga a la adaptación al medio natural). En nuestro caso para calcular la aptitud se puede usar la energía como variable que se busca minimizar. A través de operaciones de recombinación y mutación se busca que los individuos generación tras generación se acerquen cada vez más al mínimo global [56]

2.7.2. Recocido simulado

A metales y cerámicas se les aplica la técnica del recocido para hacerlos más resistentes a los esfuerzos mecánicos, el recocido consiste en calentar el metal o cerámica y luego dejarlo enfriar. En el metal este proceso está involucrado con el crecimiento de grano y la presencia de dislocaciones y por tanto tensiones internas en el material [43]. Tomemos un caso concreto: la minimización global de cúmulos metálicos. La técnica del recocido simulado (*Simulated annealing*) consiste en tomar una configuración inicial y se desplazan sus átomos de posición, así es como la configuración sale de su mínimo local y se mueve por la PES, el proceso de enfriamiento consiste en la relajación iónica. Si la energía de la nueva estructura es menor se acepta y a ésta se le aplica de nuevo el desplazamiento. De esta forma la energía va disminuyendo con cada iteración. Esto se hace n iteraciones o hasta que la energía deja de bajar [57,58].

2.7.3. Búsqueda aleatoria

Tomemos como ejemplo el algoritmo de descenso de gradiente. Recordemos que se escogía un punto inicial de partida r_0 . La búsqueda aleatoria (*Random search*) consiste en tomar N puntos al azar sobre la PES. Cada uno de ellos se relaja a través de minimización local, en este caso con descenso por el gradiente, finalmente esos puntos después de la relajación han llegado a un mínimo, de entre los cuales se escoge el menor.

Basin Hopping y los algoritmos genéticos aumentan de complejidad muy rápido conforme aumenta el número de grados de libertad. La búsqueda aleatoria en cambio da excelentes resultados incluso en sistemas con un gran número de variables, esto porque tomando puntos aleatorios es altamente probable quedar cerca del mínimo global. ¿Qué tan cerca? Digamos quedar dentro de una vecindad alrededor del mínimo global que contenga el 5% de la medida del conjunto dominio. La probabilidad de que un punto elegido al azar caiga en esa vecindad es 0.05, mientras que la probabilidad de que caiga fuera de esa vecindad es $1 - 0.05$. Si escogemos k puntos la probabilidad de que todos ellos hayan quedado fuera de la vecindad deseada es $(1 - 0.05)^k$ ¿Cuanto debe valer k para que al menos uno de esos puntos esté dentro de la vecindad? Basta resolver para k :

$$k > \frac{\log(0.05)}{\log(0.95)} \approx 60 \quad (2-81)$$

Lo que significa que independientemente del número de variables del problema necesitamos aproximadamente 60 puntos elegidos aleatoriamente para que al menos uno de ellos esté en una vecindad de 5% deseada. [40] Por este motivo he elegido este algoritmo para realizar la búsqueda de mínimos globales en la presente tesis.

2.8. Efectos van der Waals entre átomos

Finalmente se discuten otros efectos de interacción que resultan importantes en las moléculas y que por tanto no deben ser omitidos en el presente estudio sobre adsorción molecular. La distribución de carga en una molécula puede no ser uniforme y con ello tener momentos multipolares. Por ejemplo, el agua pese a ser eléctricamente neutra, sus cargas forman un dipolo, el

átomo de oxígeno atrae fuertemente a los electrones y se acumula carga negativa alrededor de él, así los átomos de hidrógeno pierden sus electrones y entonces la molécula tiene carga neutra total. Estas fuerzas dipolares (de van der Waals) decaen como r^{-6} [23].

Entre moléculas de agua, debido a ese dipolo, se suelen atraer unas con otras, formando enlaces intermoleculares llamados puentes de hidrógeno. En general estos enlaces se dan entre átomos de hidrógeno (con enlace covalente con un átomo electronegativo) y otro átomo electronegativo de otra molécula.

Cuando moléculas con momento dipolar permanente interactúan se le llama fuerza de Keesom. También puede ocurrir que una molécula induzca momentos multipolares en otra, produciendo otro tipo de interacción llamada fuerza de Debye. Dos moléculas originalmente neutras y sin dipolo al interactuar pueden inducirse mutuamente dipolos, a ésta se le conoce como fuerza de London [44].

Las fuerzas intermoleculares son débiles en comparación con los enlaces covalentes o iónicos, sin embargo son fundamentales para comprender el comportamiento de moléculas orgánicas [45].

Los funcionales típicamente usados no describen adecuadamente este tipo de interacciones. Una forma pragmática de hacerlo es sumando directamente un término de la energía de dispersión [46].

$$E_{DFT-disp} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (2-82)$$

Donde E_{DFT} es la calculada a través de la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham y E_{disp} se puede calcular a través de varios métodos. A continuación se describe brevemente el método de Tkatchenko-Sheaffler [47], en el que la corrección está dada por:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_L \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} f_{d,6}(r_{ij}, L) \quad (2-83)$$

Donde N es el número total de átomos, L son las traslaciones de la celda unitaria $L = (l_1, l_2, l_3)$. C_{6ij} es el coeficiente de dispersión del par ij de átomos, r_{ij} es la distancia entre el i -ésimo átomo en la celda $L=0$ y el j -ésimo en la celda L . El término $f(r_{ij})$ es una función de amortiguamiento

que escala el campo de fuerzas tal que se minimicen las contribuciones de las interacciones entre las distancias típicas de enlace. C_{6ij} y $f_{d,6}$ dependen de la densidad electrónica para poder describir el ambiente químico de cada átomo [50]. Para conocer la densidad de carga se usa el particionado iterativo de Hirshfeld, que distribuye la densidad de carga entre todos los átomos con funciones de peso que describen de manera más realista los fenómenos de polarizabilidad atómica [48]. Ésta es la razón por la cual en la presente tesis se utiliza el algoritmo de Tkatchenko-Sheafer con particionado iterativo de Hirschfeld.

Capítulo 3

Detalles computacionales

En la primera sección de este capítulo se resume brevemente cómo usar VASP, pues su *input/output* dicta las pautas para la implementación del código (un algoritmo de búsqueda aleatoria como método de optimización global). En la segunda sección se describe el algoritmo de búsqueda, esto como un esbozo que servirá para comprender mejor el código implementado. En la tercera sección se comienza explicando las razones por las que se decidió utilizar lenguaje C y Bash para después describir a detalle la implementación del código, partiendo de los conceptos y las ideas esbozadas en la sección anterior. Finalmente se detalla cómo se compila el presente código, se describen las variables y archivos necesarios para hacerlo correr y también los archivos y la información que el código produce (el *output*).

3.1. VASP

VASP es un paquete de software para cálculos de estructura electrónica de primeros principios (*ab initio*) usado para modelar sistemas de orden atómico, por ejemplo, materiales nanoestructurados. VASP es el acrónimo de *Vienna Ab initio Simulation Package* [49]. VASP utiliza ondas planas en su descripción de las funciones de onda como se ha descrito en la sección 2.4.3. *Representación en ondas planas* y utiliza los pseudopotenciales PAW descritos en la sección 2.4.2. *PAW Potentials*.

3.1.1. Cálculos en VASP

VASP tiene una amplia variedad de funciones y cálculos [49], entre ellos los que nos interesan para los objetivos de esta tesis son los de campo autoconsistente (SCF) y de relajación iónica.

SCF

Dadas unas posiciones atómicas y un pseudopotencial, resuelve las ecuaciones de campo autoconsistente y devuelve la energía del sistema. Es decir, encuentra la energía descrita por la ecuación (2-3).

Relajación iónica

Dadas las mismas posiciones atómicas y el pseudopotencial VASP, resuelve la autoconsistencia y calcula las fuerzas dentro del sistema en un proceso iterativo, con el objetivo de minimizar esas fuerzas mueve las posiciones de los iones, calcula de nuevo las energías y fuerzas y continúa moviendo las posiciones iónicas hasta que las fuerzas sean 0. Así tendremos dos procesos iterativos, el de campo autoconsistente y el de movimiento iónico.

3.1.2. Archivos de entrada

VASP puede recibir una gran variedad de archivos de entrada, sin embargo en esta tesis basta usar 4 archivos obligatorios: INCAR, POSCAR, POTCAR y KPOINTS, mismos que se describen a continuación. Es necesario conocerlos porque el código implementado debe manipularlos y modificarlos para lograr la minimización global.

INCAR

En este archivo especificamos todos los detalles sobre el cálculo a realizar. En la siguiente página se muestra un archivo de ejemplo explicando los parámetros utilizados.

```

# Cálculo DFT

ISTART = 0      # Determina si empieza el cálculo desde el principio (0) o si es
                # continuación de otro, en ese caso habrá que proporcionar
                # también un archivo con la función de onda correspondiente.

ICHARG = 2      # Determina como inicializa la densidad de carga
                # 0: La calcula a partir de la función de onda
                # 1: La lee desde el archivo 'CHGCAR'
                # 2: La calcula a partir de las densidades atómicas de carga
                # 4: Lee desde el archivo 'POT'

ISPIN  = 2      # Cálculos con espín polarizado (2:si 1:no)

INIWAV = 1      # Inicialización de la función de onda.
                # 1: Inicializa aleatoriamente,
                # 0: Llena la función de onda con un arreglo de ondas planas.
                # VASP recomienda 1.

#Paralelización

NCORE  = 32     # Número de cores por nodo

#Relajación electrónica

ENCUT  = 450    # Energía de corte (eV) de la función de onda

NELM   = 40     # Máximo de pasos de autoconsistencia, VASP recomienda 40

EDIFF  = 1E-4   # Exactitud de minimización electrónica

PREC   = Normal # Precisión ('Normal' o 'Accurate')

# Relajación iónica

IBRION = 2      # 0: Realiza dinámica molecular
                # 1: Relajación Cuasi-Newton
                # 2: Relajación por algoritmo de gradiente-conjugado

```

```

ISIF    = 2      # Determina la forma en que se calcula el tensor de esfuerzos.
              # Se pone 0 para dinámica molecular y 2 en cualquier otro caso.

NSW     = 1000   # Pasos de relajación iónica. N.B. Si NSW=0 tenemos un cálculo SCF
POTIM   = 0.5    # En dinámica molecular es el tamaño de cada paso en el tiempo (fs).
              # Para relajación iónica regula el tamaño del desplazamiento de los
              # iones, para IBRION= 1,2,3 se pone POTIM=0.5

# Espacio real o recíproco
LREAL   = .FALSE. # Con .TRUE. trabaja en el espacio real, con .FALSE. en el recíproco.

# Smearing
ISMEAR  = 1      # Determina la ocupación parcial de cada conjunto de orbitales.
SIGMA   = 0.01  # Especifica la anchura del smearing en eV

# Archivos de salida
LWAVE   = .FALSE. # .TRUE. guarda la función de onda en el archivo 'WAVECAR'
LCHARG  = .FALSE. # .TRUE. guarda la distribución de carga en 'CHGCAR'
LVTOT   = .FALSE. # .TRUE. guarda el potencial total local en 'LOCPOT'

# Dispersión
IVDW    = 21     # Determina si considera contribuciones de dispersión
              # 0: No calcula correcciones
              # 1: Método de Grimme
              # 2: Método de Tkatchenko-Scheffler
              # 21: Tkatchenko-Scheffler con particionado iterativo de Hirshfeld

```

POSCAR

En este archivo se especifica la geometría de la celda en la que se trabaja, las especies atómicas y el número de átomos de cada especie así como sus coordenadas. A continuación se describe la estructura del archivo POSCAR.

| | |
|-------------------------------|---|
| Ejemplo: Molécula de cisteína | → Comentario. |
| 1 | → Factor de escala |
| 25.00000 0.00000 0.00000 | ↘ |
| 0.00000 25.00000 0.00000 | → Vectores de la celda en Å |
| 0.00000 0.00000 25.00000 | ↗ |
| C H N O S | → Símbolos atómicos |
| 3 7 1 2 1 | → Número de átomos de cada especie |
| Cartesian | → Formato ‘‘Direct’’ o ‘‘Cartesian’’ |
| 7.908200 0.642805 3.674166 | → Coordenadas atómicas. |
| 5.500510 0.386255 4.455586 | Las coordenadas se escriben en el mismo |
| 6.852470 -0.311065 4.250226 | orden en el que se enlistan arriba, en |
| 5.047890 2.282815 3.088406 | este ejemplo las 3 primeras coordenadas |
| 8.267950 -0.880575 2.622966 | son de los 3 átomos de carbono, las 7 |
| 4.795990 -0.319635 4.908166 | siguientes son de los siete átomos |
| 5.602920 1.234025 5.140596 | de hidrógeno, la siguiente corresponde |
| 7.241890 -0.636125 5.222216 | a los del nitrógeno, las 2 posteriores |
| 6.023100 -1.372065 2.698796 | representan a los átomos de oxígeno y |
| 6.433190 -2.304565 3.953846 | la última es la posición del átomo de |
| 6.779060 -1.530045 3.379346 | azufre. El formato cartesiano consiste |
| 8.097290 1.792185 4.042446 | en sus coordenadas en Å, mientras que |
| 8.654000 0.028005 2.718216 | el formato directo consiste en escribir |
| 4.722840 0.987985 2.919276 | las posiciones atómicas en términos de |
| | los vectores de la celda. |

Es posible fijar las posiciones de algunos átomos y dejar libres a otros, para ello se debe escribir “Selective dynamics” como se muestra en el ejemplo de abajo. En modo “Selective dynamics” se escriben 3 columnas más a la derecha de las 3 columnas de posiciones atómicas que especifican las restricciones de movimiento. Se coloca 'T' para permitir el movimiento y 'F' para dejar fijo.

Ejemplo: Molécula de cisteína

1

```
25.0000000  0.0000000  0.0000000
0.0000000  25.0000000  0.0000000
0.0000000  0.0000000  25.0000000
```

C H N O S

3 7 1 2 1

Selective Dynamics

Cartesian

```
7.908200  0.642805  3.674166  T  T  T
5.500510  0.386255  4.455586  T  T  T
6.852470 -0.311065  4.250226  T  T  F
5.047890  2.282815  3.088406  F  F  F
8.267950 -0.880575  2.622966  F  F  F
4.795990 -0.319635  4.908166  T  T  T
5.602920  1.234025  5.140596  F  F  T
7.241890 -0.636125  5.222216  F  F  F
6.023100 -1.372065  2.698796  T  T  T
6.433190 -2.304565  3.953846  T  F  F
6.779060 -1.530045  3.379346  F  F  F
8.097290  1.792185  4.042446  T  T  T
8.654000  0.028005  2.718216  F  F  F
4.722840  0.987985  2.919276  T  T  T
```

Por ejemplo en el renglón

```
6.433190 -2.304565 3.953846 T F F
```

La dirección 'X' es libre de moverse pero las direcciones 'Y' y 'Z' están fijas.

KPOINTS

En este archivo se escribe toda la información sobre los puntos-K utilizados para los cálculos. Para los propósitos de esta tesis es suficiente usar el punto Γ , que a VASP se le indica de esta manera:

```
stnd (Automatic mesh)
0
Monkhorst Pack
1 1 1
0 0 0
```

POTCAR

Los pseudopotenciales que se utilizan en VASP son los descritos en la sección 2.4.2. *PAW Potentials* deben concatenarse uno tras otro en el mismo orden en que aparecen en el archivo POSCAR en un archivo en blanco al que se le nombra POTCAR. Así por ejemplo si los pseudopotenciales de VASP se encuentran en el directorio `/home/$USER/pseudo_VASP/` y tenemos en el POSCAR las líneas

```
C H O
2 6 1
```

podremos generar el archivo POTCAR ejecutando desde terminal (en este específico orden)

```
cat /home/$USER/pseudo_VASP/C/POTCAR >> POTCAR
cat /home/$USER/pseudo_VASP/H/POTCAR >> POTCAR
cat /home/$USER/pseudo_VASP/O/POTCAR >> POTCAR
```

3.1.3. Archivos de salida

VASP produce una gran cantidad de archivos de salida, aquí solo se explicarán los que resultan relevantes para esta tesis.

OSZICAR

Este archivo contiene para cada iteración las variables descritas abajo [61], de las cuales se utiliza E, la energía total para la implementación.

N: Número de iteración

E: Energía total [eV], a la que se le han restado las energías en estado base de cada átomo

dE: Cambio de la energía total (con respecto a la iteración anterior)

deps: Cambio en los valores propios

ncg: Número de pasos de optimización

rms: Vector residual total

rms(c): Vector residual de densidad de carga

OUTCAR

Contiene un resumen de los parámetros usados, información sobre los pasos electrónicos, el tensor de esfuerzos, la fuerza entre átomos [62]. Lo que es relevante de este archivo es que si el cálculo convergió imprime al final el mensaje “reached required accuracy - stopping structural energy minimisation”, este mensaje será usado como indicador tal como se explicará en la siguiente sección.

CONTCAR

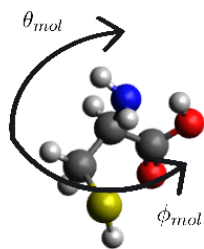
En este archivo se encuentran las coordenadas del sistema relajado, así que de estos archivos extraeremos las coordenadas de las configuraciones que sean posibles mínimos globales.

3.2. Algoritmo de búsqueda

La idea del algoritmo es modelar la PES del sistema cisteína+nanopartícula como una función de 4 variables (como se describirá a continuación) para generar buenos puntos de partida para que VASP minimice localmente en el espacio dominio de la PES completo.

Esta PES es bastante compleja, pues es función de todas las posiciones atómicas, en el caso estudiado son 34 átomos de oro y 13 de la cisteína con 3 grados de libertad cada uno, tendríamos una función de $(34+13)*3=141$ variables. Se modela la adsorción tratando a la molécula y a la nanopartícula como cuerpos rígidos, de manera que basta representar a la nanopartícula como un cúmulo (clúster) de átomos, a lo largo de este capítulo se utiliza el término clúster para referirse de manera genérica al conjunto de átomos sobre los que se puede adsorber una molécula. Dejemos fijo al clúster. De esta forma podemos reducir provisionalmente¹ el problema a solamente 5 grados de libertad (que a continuación se reducirán a 4): dos rotacionales (la molécula puede rotar θ_{mol} y ϕ_{mol} alrededor de ella misma [Fig. 3.1a]) y 3 traslacionales (se puede mover (x,y,z) alrededor del clúster [Fig. 3.1b]).

a)



b)

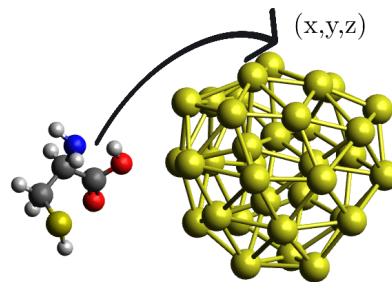


Fig. 3.1: a) El algoritmo rota a la molécula en torno a su centro geométrico. b) Después después traslada a la molécula rotada a algún punto aleatorio sobre la NP.

Es conveniente aplicar las rotaciones teniendo al centro geométrico (CG) de la molécula como pivote. Así al aplicarlas ésta rotará únicamente alrededor de si misma.

¹Provisionalmente durante todo este algoritmo, después VASP minimiza localmente sin restricciones

Las nanopartículas tienden a ser esféricas (de la misma forma en que burbujas, planetas e incluso estrellas, ya que así minimizan su energía) así que podemos pensarlas como cuerpos aproximadamente esféricos, trabajemos pues en coordenadas esféricas, sin embargo las coordenadas de la nanopartícula pueden estar dadas en referencia a cualquier origen. Para poder usar coordenadas esféricas usuales tendremos que trasladar el centro geométrico de la nanopartícula al origen. Hecho esto la traslación alrededor de la nanopartícula ya no se describirá con (x,y,z) sino con $(r, \theta_{clus}, \phi_{clus})$. Recordemos que el objetivo es pegar la molécula a la nanopartícula así que tomemos una r fija, lo suficientemente cerca de su superficie. Con esta nueva restricción en la libertad traslacional de la molécula se ha reducido de 3 a 2 grados de libertad y en total la misión de minimizar la PES se reduce (provisionalmente) a 4 grados de libertad (los dos rotacionales en torno a la molécula mencionados anteriormente y estos 2 en torno a la nanopartícula). Los ángulos θ_{clus} y ϕ_{clus} junto con r (fija) definen una superficie esférica alrededor de la cual se podrá mover la molécula [Fig. 3.2], que está lejos de ser un objeto puntual. Debemos tomar un punto en ella como referencia. Ya habíamos dicho que las rotaciones se harán en torno al centro geométrico de la misma. Así que desplazaremos el CG de la molécula por la superficie de la Fig. 3.2.

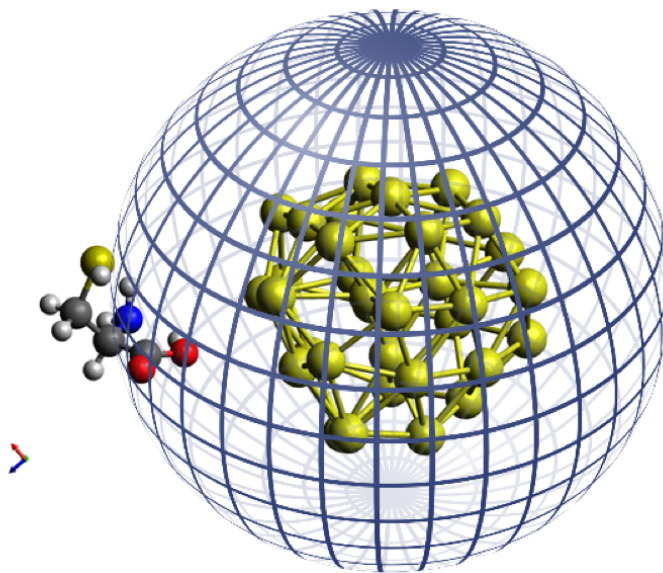


Fig. 3.2: El centro geométrico de la molécula se desplaza alrededor de la NP sobre la superficie dibujada en azul sobre puntos aleatorios.

Esta r debe ser apropiada para que la molécula no quede ni muy lejos de la nanopartícula ni dentro de ella [Fig. 3.3].

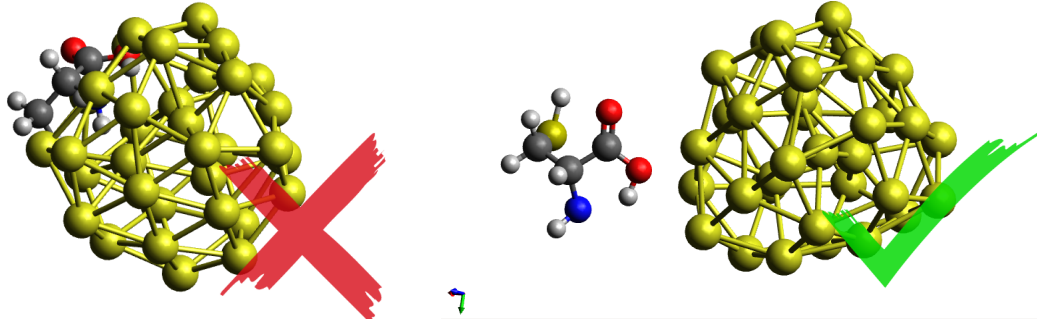


Fig. 3.3: Escoger la distancia entre la molécula y la NP es importante para evitar traslape de átomos, por ejemplo, que la molécula quede dentro del clúster.

En la aproximación de la nanopartícula esférica definamos su radio, R_{clus} como el máximo de las distancias entre sus átomos y su CG. Similarmente R_{mol} será el máximo de las distancias de los átomos de la molécula y su CG. Definiremos un parámetro que module la separación entre ambas estructuras, lo llamaremos R_{sep} . La r que buscábamos la definiremos como [Fig. 3.4]:

$$r \equiv R_{total} = R_{clus} + R_{mol} + R_{sep} \quad (3-1)$$

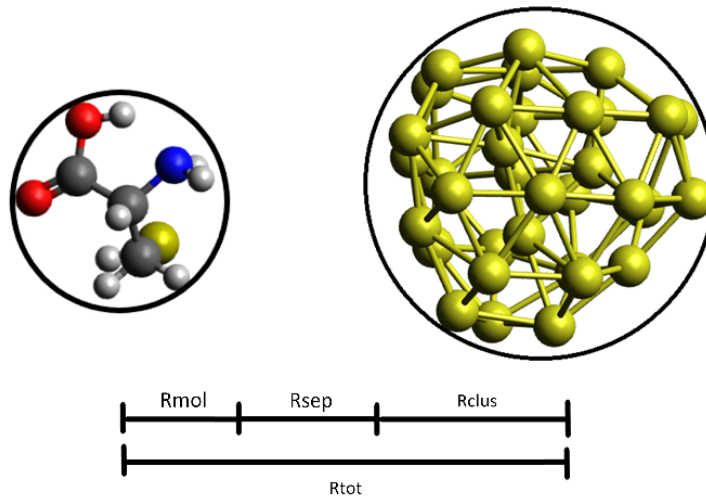


Fig. 3.4: Definición de R_{total} , R_{clus} , R_{mol} y R_{sep} , relevantes a lo largo del algoritmo de optimización.

Al definir R_{total} tenemos completamente descrita la superficie sobre la cual la molécula se trasladará. A continuación se toman aleatoriamente puntos en ella. Para garantizar la uniformidad en la distribución de puntos elegidos al azar decidí dividir la superficie uniformemente (en partes iguales) y luego tomar los puntos equidistantes y desplazarlos aleatoriamente. Esto es especialmente deseable porque las distribuciones de probabilidad siguen la ley de los grandes números, así que si desde un principio tomamos aleatoriamente un número pequeño de puntos, éstos bien podrían quedar demasiado juntos o demasiado alejados. Además, de esta manera se facilita la implementación de dichas ideas en código (pues se podrán utilizar 2 ciclos `for` anidados como se verá en la siguiente sección).

Para escoger los puntos aleatorios recordemos que la superficie está definida por la tupla $(R_{total}, \theta_{clus}, \phi_{clus})$ con R_{total} fija, $\theta_{clus} \in [0, \pi)$ y $\phi_{clus} \in [0, 2\pi)$. Dividamos $[0, \pi)$ en N_θ segmentos y $[0, 2\pi)$ en N_ϕ . Sean $a \in \{1, 2, \dots, N_\theta\}$ y $b \in \{1, 2, \dots, N_\phi\}$. ϵ y δ son números aleatorios elegidos entre los intervalos presentados abajo. El conjunto de puntos escogidos sobre la superficie será $(R_{total}, \theta_{clus}(a), \phi_{clus}(b))$ y está dado por:

$$\theta_{clus}(a) = \frac{\pi a}{N_\theta} + \epsilon \quad \text{con } \epsilon \in \left[\frac{-\pi}{2N_\theta}, \frac{\pi}{2N_\theta} \right] \quad (3-2)$$

$$\phi_{clus}(b) = \frac{2\pi b}{N_\phi} + \delta \quad \text{con } \delta \in \left[\frac{-\pi}{N_\phi}, \frac{\pi}{N_\phi} \right] \quad (3-3)$$

Para trasladar la molécula a cada punto de la superficie como se ha definido anteriormente, definiremos un operador de traslación $\hat{T} := \hat{T}(a, b)$. Estas traslaciones son mucho más fáciles de implementar en coordenadas cartesianas que en esféricas, es conveniente entonces definir \hat{S} el operador que convierte coordenadas esféricas a cartesianas. Sea \vec{r} la posición de un átomo. La composición $\hat{S}\hat{T}\vec{r}$ nos dará las coordenadas de un átomo trasladado al punto correspondiente en la superficie de la Fig. 3.2 en coordenadas cartesianas. Habrá que aplicar el operador $\hat{S}\hat{T}$ para los todos los átomos de la molécula. Si al vector \vec{r} lo queremos desplazar al punto $(x, y, z)^T$ entonces el operador de traslación es:

$$\hat{T}_{(x,y,z)}\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \vec{r} \quad (3-4)$$

Por otro lado, sea \vec{v} un punto de la superficie de la Fig. 3.2 en coordenadas esféricas, el operador \hat{S} (que convierte coordenadas esféricas a cartesianas) es

$$\hat{S}\vec{v} = \hat{S} \begin{pmatrix} R \\ \theta \\ \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R\sin(\theta)\cos(\phi) \\ R\sin(\theta)\sin(\phi) \\ R\cos(\theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3-5)$$

Así que la composición de operadores traduce el conjunto de puntos de de coordenadas esféricas $(R_{total}, \theta_{clus}(a), \phi_{clus}(b))$ a cartesianas $(x(a,b), y(a,b), z(a,b))$ y traslada los átomos a su correspondiente punto en dicha superficie. \vec{r}_i es cada uno de los átomos de la molécula:

$$\hat{T}\hat{S}\vec{r}_i = \begin{pmatrix} R_{tot} * \sin(\theta_{clus}(a))\cos(\phi_{clus}(b)) \\ R_{tot} * \sin(\theta_{clus}(a))\sin(\phi_{clus}(b)) \\ R_{tot} * \cos(\theta_{clus}(a)) \end{pmatrix} + \vec{r}_i \quad \begin{matrix} \forall a \in \{1, 2, \dots, N_\theta\} \\ \forall b \in \{1, 2, \dots, N_\phi\} \end{matrix} \quad (3-6)$$

Ahora hay que ocuparse de las rotaciones en torno al CG de la molécula. Cada rotación está definida por la dupla $(\theta_{mol}(j), \phi_{mol}(k))$. Entonces podemos pensarla como la composición de dos operadores, un \hat{O}_θ que rota θ y un \hat{O}_ϕ que rota ϕ , siguiendo la definición de las coordenadas esféricas usuales como se representan en la Fig. 3.5, en la que además muestra que \hat{O}_θ es una rotación en torno al eje Y, mientras \hat{O}_ϕ es una alrededor de Z.

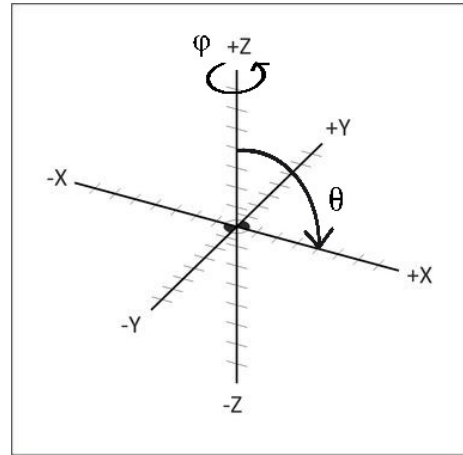


Fig 3.5: Representación gráfica de los operadores de rotación en torno a los ejes (Ec. 3-7).

Así nuestros operadores quedan definidos por [16]:

$$\hat{O}_\theta = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \text{sen}\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\text{sen}\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad \hat{O}_\phi = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\text{sen}\phi & 0 \\ \text{sen}\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3-7)$$

Con $\theta_{mol} \in [0, \pi)$ y $\phi_{mol} \in [0, 2\pi)$. Hacemos una partición equidistante de tamaño N para θ y M para ϕ . Sean $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ y $k \in \{1, 2, \dots, M\}$. Aquí también ϵ y δ son números aleatorios entre los intervalos especificados. Así las rotaciones elegidas aleatoriamente quedan definidas por: $(\theta_{mol}(j), \phi_{mol}(k))$:

$$\theta_{mol}(j) = \frac{\pi j}{N} + \epsilon \quad \text{con } \epsilon \in \left[\frac{-\pi}{2N}, \frac{\pi}{2N} \right] \quad (3-8)$$

$$\phi_{mol}(k) = \frac{2\pi k}{M} + \delta \quad \text{con } \delta \in \left[\frac{-\pi}{M}, \frac{\pi}{M} \right] \quad (3-9)$$

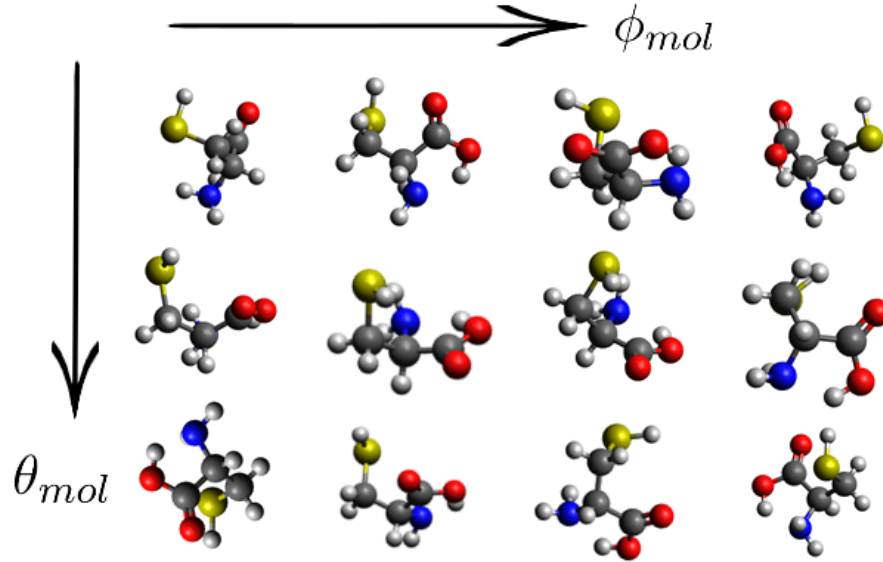


Fig. 3.6 Cada par $(\theta_{mol}, \phi_{mol})$ define una rotación distinta alrededor del centro geométrico de la molécula.

La composición de ambos operadores es:

$$\hat{O}_\theta \hat{O}_\phi = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\cos\theta \sin\phi & \sin\phi \sin\theta \\ \sin(\phi) & \cos\theta \cos\phi & -\sin\theta \cos\phi \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (3-10)$$

Se dijo que un átomo se describía como un vector (de posición) \vec{r} y en general una molécula tendrá N_{at} de éstos vectores que representan átomos, así que podemos describirla como un vector de vectores \vec{r} , es decir, la molécula será una matriz de tamaño $N_{at} \times 3$ (Pues 3 es el número de dimensiones del vector posición):

$$Mol\acute{e}cula := M_{\alpha\beta} \quad \text{con } \alpha \in \{1, 2, \dots, N_{at}\} \text{ y } \beta \in \{1, 2, 3\} \quad (3-11)$$

Con las restricciones en el movimiento de la molécula se ha modelado la energía potencial del sistema como una función de 4 variables, en la cual se han escogido $N_\theta \times N_\phi \times N \times M$ puntos al azar:

$$E := E(a, b, j, k) = E(\theta_{clus}(a), \phi_{clus}(b), \theta_{mol}(j), \phi_{mol}(k))$$

$$\text{con } a \in \{1, 2, \dots, N_\theta\}, b \in \{1, 2, \dots, N_\phi\}, j \in \{1, 2, \dots, N\} \text{ y } k \in \{1, 2, \dots, M\}$$

Tras componer los operadores de las ecuaciones (3-10) y (3-6) se obtiene $\hat{O}_\theta \hat{O}_\phi \hat{T} \hat{S}$. Aplicar este operador a la molécula $M_{\alpha\beta}$ significa rotarla y trasladarla alrededor del clúster en los ángulos y posiciones elegidos aleatoriamente, de esta forma se generan $N_\theta \times N_\phi \times N \times M$ configuraciones que serán puntos de partida que VASP minimizará localmente. En la siguiente sección mostraré los detalles del código implementado con base en las ecuaciones desarrolladas en esta sección.

3.3. Implementación del código

Antes de pasar de lleno a la implementación es necesario aclarar que no es posible tener varios trabajos VASP en el mismo directorio puesto que trabaja exclusivamente con los archivos INCAR, POSCAR, POTCAR y KPOINTS. Si uno quiere llevar a cabo varios trabajos se tienen que eliminar los archivos del trabajo anterior o moverlos de directorio. La alternativa adoptada en este código es crear un directorio para cada trabajo necesario.

Este programa necesita como entrada dos archivos en formato .xyz, uno que contenga la molécula y el otro con el clúster que se piensa estudiar. El programa generará todos los archivos POSCAR con las configuraciones pertinentes. También generará en automático el POTCAR debido a que puede ser tedioso generarlo a mano y por ello es una potencial fuente de errores. Entonces se necesita crear directorios, moverse entre ellos, crear archivos, moverlos de directorio y ejecutar subprocesos. Por ello se decidió usar Shell Scripting (Bash) de Linux para realizar las operaciones entre directorios, archivos y subprocesos, pues cuenta de forma nativa con numerosas herramientas especialmente diseñadas para estos fines. Si bien lenguajes interpretados como Python podrían resultar más sencillos de utilizar, tienen limitaciones en cuanto a su portabilidad,² especialmente en equipos de supercómputo, en los que se suele tener una versión determinada del intérprete y los usuarios no siempre son libres de instalar la versión que necesitan, sino que dependen del administrador del equipo. Por ello las operaciones matemáticas como la rotación y traslación de las moléculas están implementadas en lenguaje C, un lenguaje de programación universal. Todo esto acoplado con VASP, que calcula las energías de las configuraciones una vez que las ha optimizado localmente.

En la siguiente subsección veremos los distintos programas implementados para llevar a cabo cada una de las funciones del algoritmo, algunos son muy simples y todos ellos son controlados desde un programa principal como se explica a continuación. Todo el código se encuentra disponible en el repositorio github del proyecto (ver Anexo A).

²Capacidad que tiene un código de utilizarse en software o hardware distinto a aquel en el que se elaboró [63].

3.3.1. Programas auxiliares

Son programas en lenguaje C especializados en una tarea, no son ejecutados directamente por el usuario, sino que son llamados desde el programa principal (siguiente subsección), mismo que coordina la acción y los datos de entrada/salida de todos estos programas.

CG.c

Recibe las coordenadas de la molécula, calcula su centro geométrico (CG) y traslada a ese punto el origen de coordenadas. De esta forma se podrá usar su centro geométrico como pivote para las rotaciones y traslaciones posteriores.

Cgclus.c

Recibe las coordenadas del clúster, calcula su CG, también centra al clúster en el origen de coordenadas.

rad.c

Recibe las coordenadas de la molécula y del clúster y devuelve R_{mol} y R_{clus} (ec. 3-1).

Rtotal.c

Recibe R_{sep} , R_{mol} , R_{clus} y devuelve R_{total} .

N.c

Calcula las cantidades N y M necesarios en las ecuaciones (3-8) y (3-9), es decir, los parámetros que definen las rotaciones en torno al centro geométrico de la molécula. Este programa recibe del programa principal una sola variable N_{it} que define el número total de rotaciones que se aplicarán a la molécula. Entonces N.c escoge N y M tales que $N \times M$ sea aproximadamente el número N_{it} pedido. Como se mencionó en la sección anterior, la idea es crear puntos uniformemente distribuidos y luego desplazarlos aleatoriamente. Para crear la distribución uni-

forme se escogen $N = 2M$, pues M divide al ángulo θ y N a ϕ . (Recordemos que $\theta \in [0, \pi)$ y $\phi \in [0, 2\pi)$). ¿Cuánto debe valer M para conseguir los N_{it} puntos pedidos?

$$(2M)(M) = N_{it}$$

$$M = \sqrt{\frac{N_{it}}{2}} \quad (3-12)$$

M debe ser un entero pues es el número de pasos (iteraciones) que tendremos. Entonces en el código se escribe

```
M=floor(sqrt(Nit/2));
```

Sph_to_Car.c

Esta es la implementación del operador \hat{S} que convierte coordenadas esféricas a cartesianas.

oprotacion.c

Este programa recibe las coordenadas de la molécula y los índices j y k (que definen la rotación), luego aplica el operador $\hat{O}_\phi \hat{O}_\theta \hat{T}$ a la molécula después de que **Sph_to_Car.c** ya haya aplicado \hat{S} . Así que estos dos programas son la implementación de las ecuaciones (3-10) y (3-6). Una vez aplicado el operador devuelve al programa principal las coordenadas de la molécula rotadas y trasladadas al punto al que le corresponde.

3.3.2. Programa principal (de control)

Es el shell script con las instrucciones principales de control y se ha llamado **adsorption.sh**. En las primeras líneas hay una lista de las variables requeridas por el programa. El usuario puede modificar sus valores.

El script prepara los archivos **cluster.xyz** y **molecule.xyz** para que sean leídos por **Cgclus.c** y **CG.c** respectivamente. Luego manda a ejecutar **CG.c** y **Cgclus.c**. Estos programas devuelven archivos con las respectivas coordenadas centradas, listas para las demás operaciones

de rotación. Después ejecuta `rad.c` y obtiene de vuelta R_{clus} y R_{mot} . Estos valores se los manda a `Rtotal.c` y obtiene la distancia R_{total} .

Manda a ejecutar `N.c` para crear la partición de las rotaciones. Luego llama a `Sph_to_Car.c` que realiza la distribución de los puntos $\theta_{clus}(a)$ (ec. 3-2) y $\phi_{clus}(b)$ (ec. 3-3).

La Fig. 3.7 muestra la distribución de puntos generados por `Sph_to_Car.c`, en cada una de las bolitas dibujadas se colocará el centro geométrico de la molécula. Desde luego la cantidad de puntos la define el usuario (explicado a detalle en la siguiente subsección).

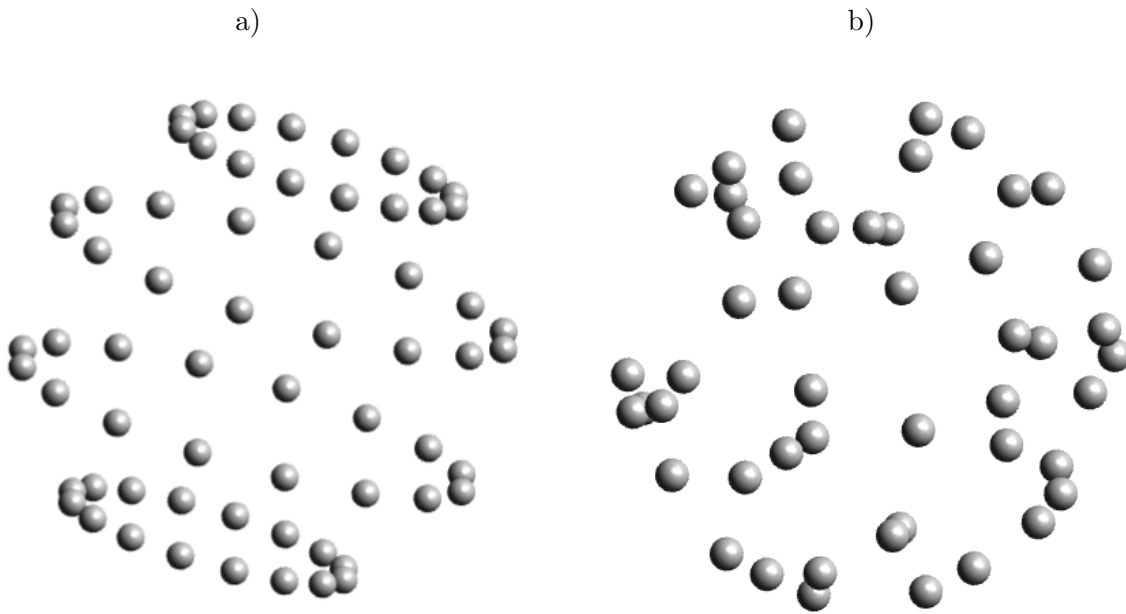


Fig. 3.7: a) Distribución uniforme de puntos sobre una superficie esférica b) Distribución aleatoria de puntos sobre una superficie esférica (ec. 3-2) y (ec. 3-3).

`adsorption.sh` entra en un 4-ciclo *for* que itera sobre a , b , j y k para explorar todas las posibles configuraciones. En este ciclo se generan todos los directorios, cada uno con una configuración nanopartícula+molécula. En cada directorio genera un archivo POTCAR, un POSCAR y copia los INCAR y KPOINTS dados por el usuario. Para identificar cada una de las configuraciones se les asigna un número en el orden en el que han sido creadas, al directorio que las contiene se le asigna ese mismo número. Esto es importante porque en el

capítulo de resultados las configuraciones serán nombradas a partir de este número identificador. Una vez que termina de generar todas las carpetas es necesario ejecutar VASP para todas las configuraciones, sin embargo en la mayoría de los equipos de supercómputo (incluyendo a la supercomputadora Miztli) existe un límite de tiempo de ejecución. Por lo que `adsorption.sh` primero crea todos los directorios con las configuraciones y después manda a ejecutarlas en pequeños lotes de tal forma que sea posible que terminen todas las ejecuciones de VASP antes del tiempo límite de la supercomputadora. `adsorption.sh` se limita a lanzar los lotes en el calendarizador de la supercomputadora, hecho esto el programa termina y solo queda esperar a que el calendarizador (en este caso LSF para Miztli) despache los lotes. ³

En la carpeta que contiene todas las configuraciones se genera el archivo `energies.sh` que cada que se ejecuta imprime en pantalla un resumen en formato `*.csv`⁴ con información sobre los cálculos como se describe a continuación. Recordemos que VASP genera el indicador “reached required accuracy - stopping structural energy minimisation” cuando la configuración ha alcanzado un mínimo local. Así que `energies.sh` busca este indicador y en la columna `Convergence` escribe “T” si es verdad que la configuración ha convergido y “F” si no lo ha hecho. También extrae la energía del archivo OSZICAR. Abajo se muestran las primeras 3 líneas de la salida de `energies.sh`:

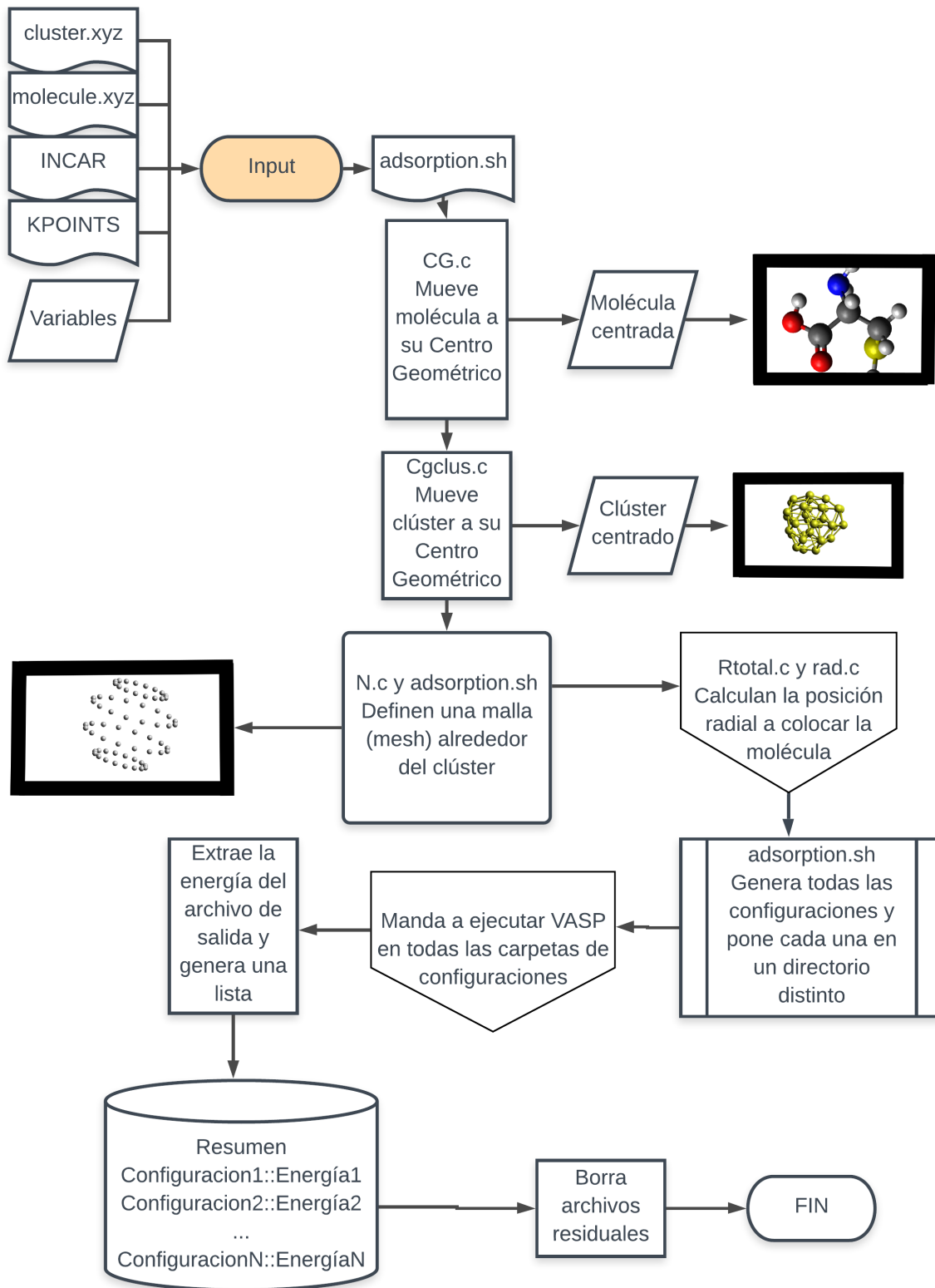
```
Configuration,Convergence,E
0,T,-.18138193E+03
1,T,-.17864390E+03
```

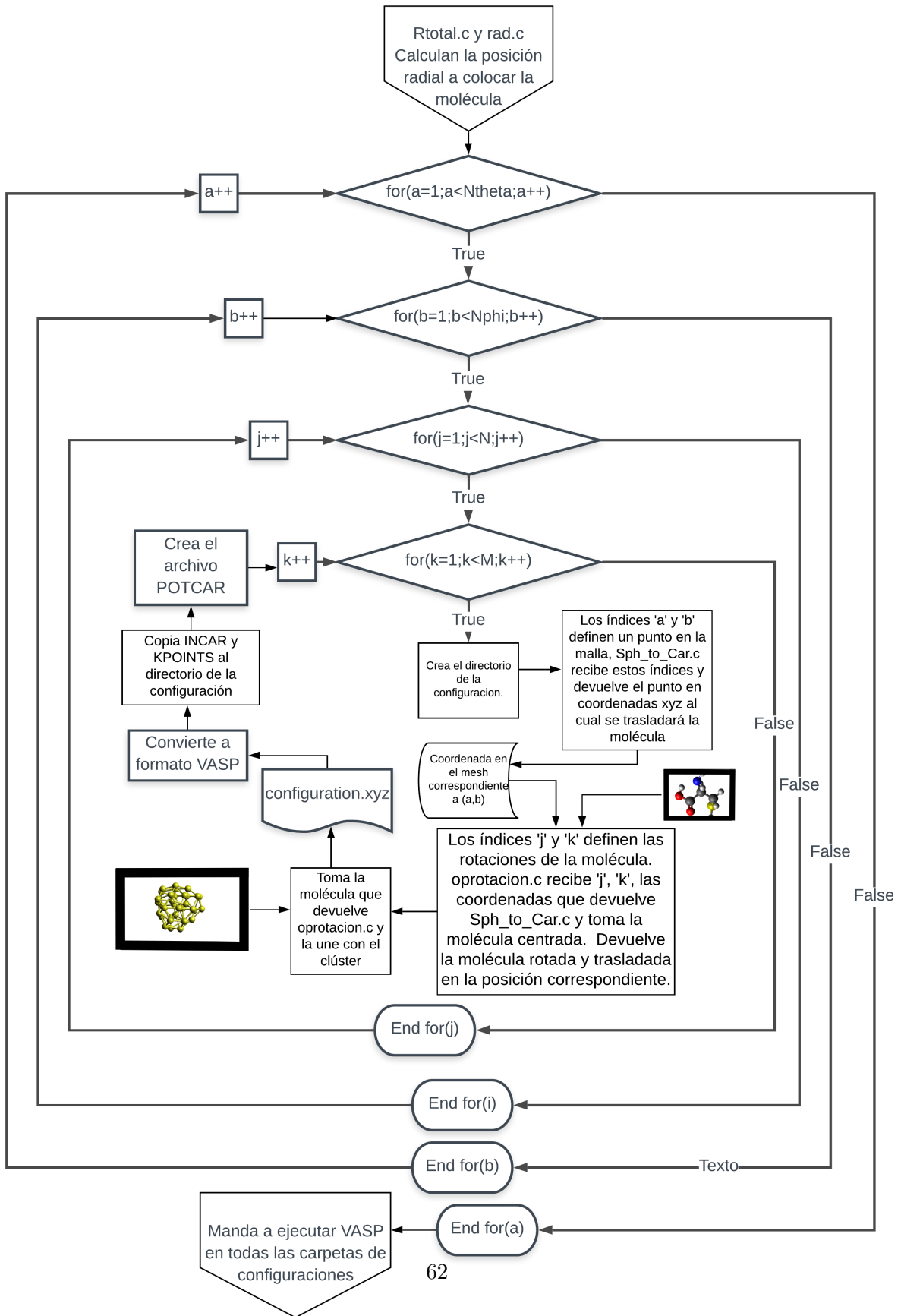
`Configuration` es el número identificador de cada carpeta. No imprime nada para una configuración cuando no ha corrido porque está en espera en el calendarizador. Por lo que este código sirve también para monitorear el progreso de los cálculos.

A continuación se muestra el diagrama de flujo del programa principal. El siguiente es un detalle de cómo se generan las estructuras.

³Este código está pensado para trabajar con la instalación de VASP en Miztli y con su calendarizador LSF, si se quisiera usar SLURM o algún otro calendarizador se tendría que modificar `adsorption.sh`.

⁴`*.csv` es un formato estándar para el almacenamiento de datos, legible por software de hojas de cálculo como Excel o Libre Office, además es estándar en software más especializado en análisis de datos como R o la librería Pandas de Python.





3.4. Compilación

El código se encuentra disponible en Github (ver Anexo A). El script mostrado abajo sirve para instalar el código implementado. Se descarga el repositorio completo desde Github con el comando `wget`, se descomprime con el comando `unzip`, ésto creará un nuevo directorio llamado `MolecularAdsorption-master`, dentro de ese directorio se encuentra el código principal `adsorption.sh` al que se le deben cambiar los permisos para poder ejecutarlo. Dentro del directorio `Programs`, se compila con `gcc` como se muestra en el script de abajo. En la figura del lado derecho se pueden observar los archivos que conforman este proyecto.

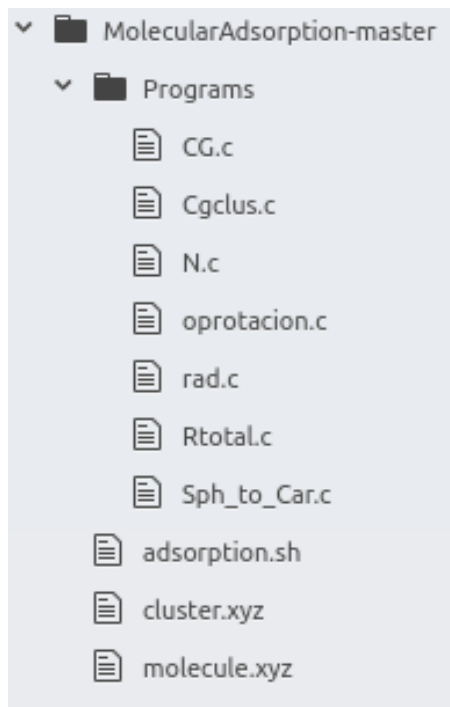


Fig. 3.8. Árbol de archivos de este proyecto.

```
wget https://github.com/J-Fabila/MolecularAdsorption/archive/master.zip ;
unzip master.zip ;
cd MolecularAdsorption-master/ ;
chmod +x adsorption.sh ;
cd Programs ;
gcc -o CG CG.c -lm ;
gcc -o Cgclus Cgclus.c -lm ;
gcc -o N N.c -lm ;
gcc -o Rtotal Rtotal.c -lm ;
gcc -o Sph_to_Car Sph_to_Car.c -lm ;
gcc -o oprotacion oprotacion.c -lm ;
gcc -o rad rad.c -lm ;
```

3.5. Uso

En esta sección se describe el *input* necesario y cómo correr el código. Una vez hecha la instalación se puede editar el archivo `adsorption.sh`, que en sus primeras líneas contiene todas las variables necesarias para su ejecución. A continuación se muestran sus primeras líneas, en donde también se explica qué es cada variable.

```
#####
##### INPUT #####
#####

Nit=10 #Número de configuraciones sobre cada punto alrededor del clúster
Ntheta=2 #Número de pasos alrededor del clúster en theta
Nphi=3 #Número de pasos alrededor del clúster en phi
rsep=0 #Separación máxima entre la molécula y el clúster

N_cores=32 #Número de cores entre los que separalelizará con mpirun,
#es decir: mpirun -np N_cores vasp5.6
queue=q_residual #Cola en la que se ejecutarán los cálculos VASP

#/****** VASP CONFIGURATION *****/#

Project_Name=TEST #A este directorio se dirigirá el output
Pseudo_Dir=/tmpu/VASP/pseudos #Necesario para generar el archivo POTCAR
pseudotype= #Dejar en blanco para escoger PBE
Vect1=" 25.0000000 0.0000000 0.0000000 " #Vectores de la celda
Vect2=" 0.0000000 25.0000000 0.0000000 " #en el archivo POSCAR
Vect3=" 0.0000000 0.0000000 25.0000000 "
Scale_factor=1 #Factor de escala del archivo POSCAR

# Los archivos INCAR y KPOINTS son dados por el usuario, solo tiene que
# colocar la ruta hacia los archivos a utilizar
IncarFile=directorio_al/INCAR

KpointsFile=directorio_al/KPOINTS
```

Las variables `IncarFile` y `KpointsFile` deben tener las rutas absolutas a sus respectivos archivos, así que éstos pueden estar ubicados en cualquier parte de la computadora. Además de ellos se requiere el archivo `molecule.xyz` en donde se colocan las coordenadas de la molécula a estudiar (en formato `*.xyz` y un archivo `cluster.xyz` que contenga las coordenadas de la nanopartícula a utilizar también en formato `*.xyz`. Es muy importante que estos dos archivos se encuentren en el mismo directorio que `adsorption.sh`

3.5.1. Output

Toda la salida (output) se dirige al directorio llamado `Project_Name`. Como se mencionó al principio de esta sección, el programa crea un directorio por cada configuración distinta de la molécula y clúster. En cada directorio se encuentran los archivos INCAR, POSCAR, KPOINTS y POTCAR (listos para correr en VASP) junto con las coordenadas generadas en el archivo `configuration.xyz`. En total se crearán $N_{it} \times N_{\theta} \times N_{\phi}$ carpetas. Una vez que el calendarizador ha despachado todos los cálculos VASP, se encontrará la salida de VASP de cada configuración en su respectiva carpeta, además se puede correr `energies.sh` para obtener las energías. El identificador de configuraciones servirá para relacionar la energía de cada configuración con su correspondiente carpeta y entonces se pueda extraer de ellas las coordenadas minimizadas del archivo CONTCAR. El calendarizador genera sus propios archivos de salida estándar y error,⁵ sin embargo, estos archivos no serán de interés a esta tesis.

En resumen, lo importante del output será la información sobre si la configuración convergió, la energía de cada configuración y sus coordenadas optimizadas.

⁵En GNU/Linux la salida de un proceso se divide en dos: la estándar y la de error, cada una de ellas se trata por separado y se puede redirigir a diferentes archivos.

Capítulo 4

Metodología

En este breve capítulo se describen las premisas experimentales, directrices de este estudio computacional. La elección de un modelo de nanopartícula y de un modelo apropiado de la molécula están condicionados por los aspectos experimentales que se pretenden simular. Así que se explican las consideraciones que han sido necesarias para tratar de hacer realista esta simulación. Para esto se toma como principal herramienta el código desarrollado en el capítulo anterior. Debido a que la interacción de la cisteína con las nanopartículas puede darse a través de sus distintos grupos funcionales, en esta sección se establece una nomenclatura para describir las distintas configuraciones que puedan salir de las relajaciones iónicas hechas por VASP, pues en el capítulo de resultados será conveniente tener una manera de nombrarlas. Después se dedica una sección a describir cómo se ha obtenido información de los archivos `*.csv` usando la biblioteca `Pandas` de `Python`, en conjunto con un pequeño programa en lenguaje `C` que es capaz de discernir entre un tipo de molécula y otro (zwitteriónica o no, esto se explicará con más detalle posteriormente), que será fundamental para el análisis de los datos. Posteriormente se detalla la metodología usada para obtener la información geométrica de las configuraciones. En la última sección se describe el procedimiento para obtener el análisis de la estructura electrónica.

4.1. Antecedentes experimentales

Como se mencionó en la introducción, este estudio es un intento de entender resultados experimentales previamente publicados. En ellos se tienen nanopartículas de oro con un diámetro principal de entre 0.7 nm y 1.3 nm, y una distribución de tamaños con desviación estándar de entre 0.1 nm to 0.2 nm [Fig. 4.1] [1].

Se observa que debido a su tamaño tienen pocos átomos y no muestran un arreglo cristalino. En estas nanopartículas se adsorben moléculas de L-cisteína y D-cisteína, que tras disolverse su pH es 6 para ambos enantiómeros, esto sugiere que se encuentran en estado zwitteriónico con el grupo tiol deprotonado. La adsorción se produce mezclando la solución que contiene a las moléculas con la solución que contiene a las nanopartículas.

En el estudio de Yao *et al* [11] se utiliza Au₉ para modelar la superficie metálica, sin embargo, esta nanopartícula es muy pequeña y de tamaño comparable con el de la molécula de cisteína,¹ así que es probable que la interacción observada en su estudio no sea demasiado realista. Una nanopartícula más grande sería un mejor modelo pues la molécula tendrá una mayor libertad de adsorberse y por tanto podría representar mejor la realidad, aunque tampoco debe ser demasiado grande para que el costo computacional no sea excesivo.

¹La nanopartícula tiene apenas 9 átomos, mientras la cisteína en su estado zwitteriónico y deprotonado tiene 13 átomos

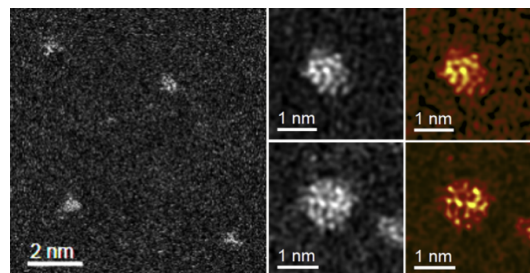


Fig. 4.1: Nanopartículas de oro del estudio experimental directriz de esta tesis [1]. Imagen STEM.

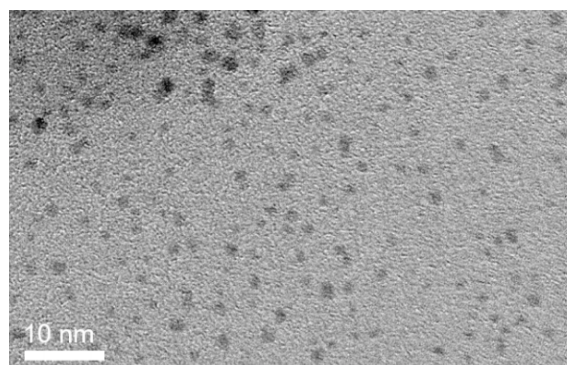


Fig. 4.2: Nanopartículas con cisteína adsorbida vista al microscopio electrónico de transmisión (TEM). *Ibidem* [1]

4.2. Elección del modelo de nanopartícula

Este estudio usa el caso del oro como punto de partida para investigar también los procesos de adsorción en plata y cobre. Así que es deseable que la geometría de las nanopartículas sea idéntica y solo cambie el tipo de átomo. De esta manera las diferencias observadas en la interacción de la molécula con las nanopartículas serían debidas exclusivamente al cambio en la estructura electrónica y no a diferencias en la estructura geométrica.

Es bien conocida la estabilidad del Au_{34} , de todas sus posibles configuraciones destacan 3: C_1 , C_3 y C_{3v} . Se toman las coordenadas de tales estructuras del trabajo de Santizo *et al* (2008). Se sustituyen los átomos de oro por átomos de plata y de cobre en dichas estructuras para ser relajadas en VASP con los parámetros mostrados en el apéndice B. Así se obtienen 9 nanopartículas [Fig 4.5]. Se descarta C_{3v} por estar bastante lejos en energía de las otras 2. C_1 tiene la energía más baja, sin embargo C_3 se encuentra muy cerca en energía y a diferencia de C_1 provee una variedad de facetas que podrían ser útiles en la búsqueda de sitios de adsorción [Fig. 4.6].

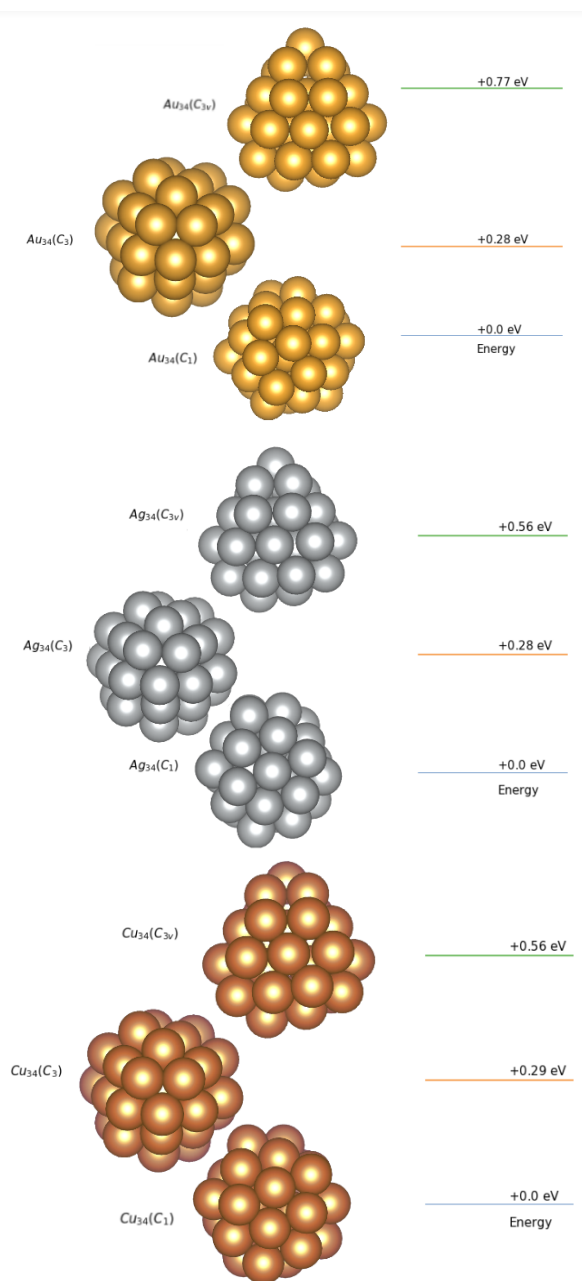


Fig. 4.5: Se hace una comparación entre geometrías C_3 , C_{3v} y C_1 para las NPs de oro, plata y cobre.

En la figura 4.6 se pueden observar las diferentes facetas de las nanopartículas de Au_{34} con simetría C_3 . Se puede observar que esta geometría tiene una gran diversidad de sitios donde la molécula puede adsorberse.

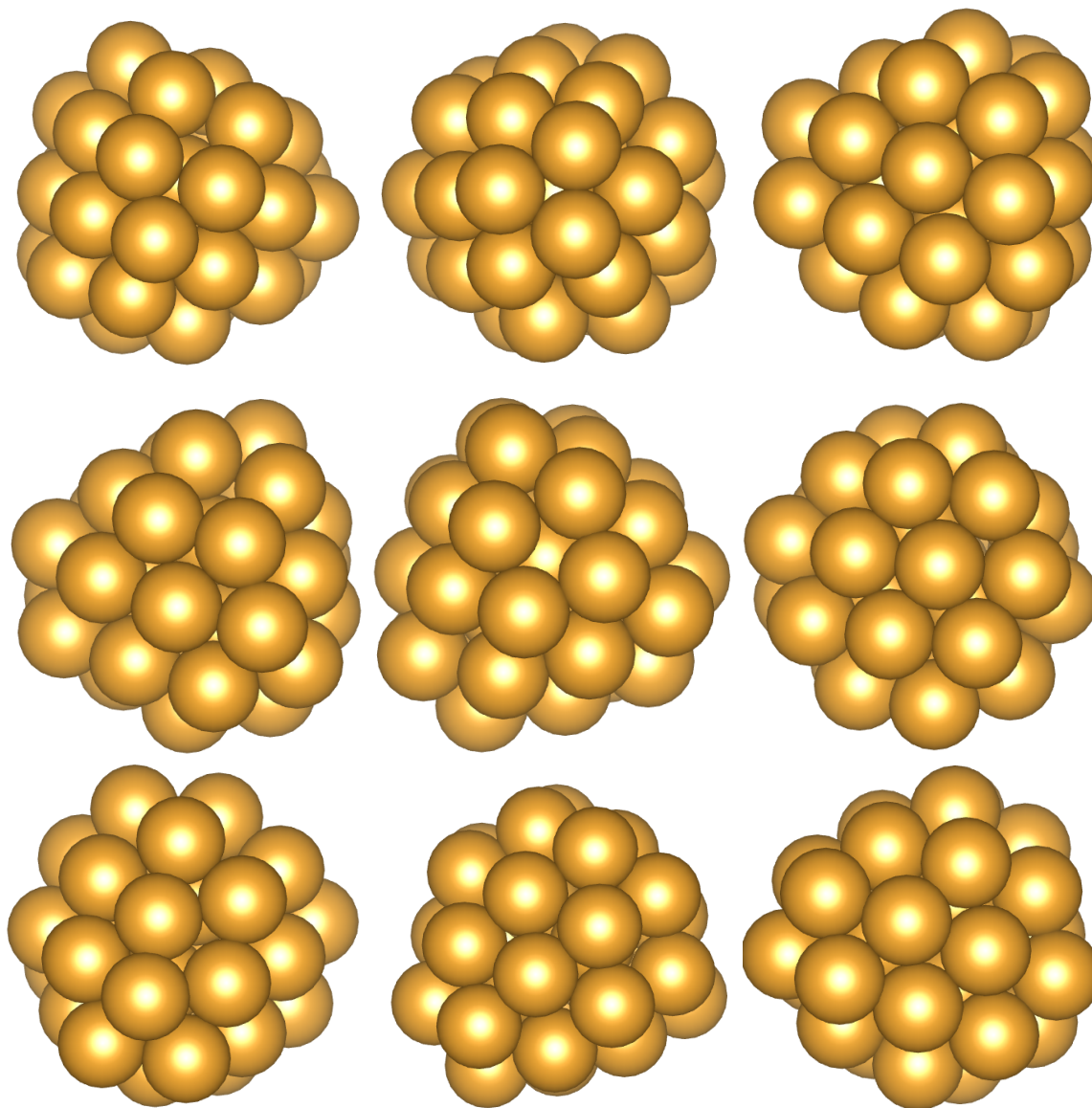


Fig. 4.6: Se pueden observar las diferentes facetas de la nanopartícula de Au_{34} con simetría C_3 .

4.3. Modelando la adsorción

Para hacer una búsqueda auténticamente global habría que analizar todos los estereoisómeros² de la cisteína. Muchos de ellos no aportan mucho a tal búsqueda. Los conformeros obtenidos de la rotación en torno a los enlaces C-N y C-COOH no representan diferencias considerables en la estructura molecular. La rotación en torno a los enlaces C-S, C-H y C-O no producen ninguna diferencia. Así solo nos quedaría por estudiar las rotaciones en torno a los enlaces C-C. Los conformeros eclipsados pueden pensarse como intermedios entre 3 rotámeros principales.

Recordemos que el código produce configuraciones iniciales, después VASP las relaja localmente. Así que si el mínimo global es un conformero eclipsado se llegará a él vía minimización local de uno de esos 3 rotámeros. Esto efectivamente ocurre, como se mostrará en el capítulo siguiente. De esta manera hemos reducido nuestra búsqueda a solo 3 rotámeros. Para nombrarlos usamos el átomo de azufre como referencia, pues se ha observado [11] que es el azufre el principal responsable de la interacción entre molécula y nanopartícula.

En la Figura 4.7 se muestran los rotámeros de la molécula en su estado zwitteriónico y con el tiol deprotonado, en el primero (de izquierda a derecha) el átomo de azufre se encuentra en antiposición (a 180°) con uno de carbono, nos referiremos en lo sucesivo a este rotámero como P_C . El azufre del segundo rotámero está en antiposición con un átomo de hidrógeno, a éste se le llamará P_H . Y por último en el rotámero P_N el átomo de azufre está en antiposición con el átomo de nitrógeno.

Las coordenadas atómicas de los 3 rotámeros de cisteína usados en esta tesis para simular la adsorción y que se muestran en la figura 4.7 se han obtenido del artículo de Yao *et al*, en el que usan los enantiómeros L, D y L para los rotámeros P_C , P_H y P_N respectivamente.

²El apéndice C trata el concepto de isomería (rotámeros, enantiómeros, etc). Al ponerlo en el apéndice se busca no interrumpir la continuidad del texto.

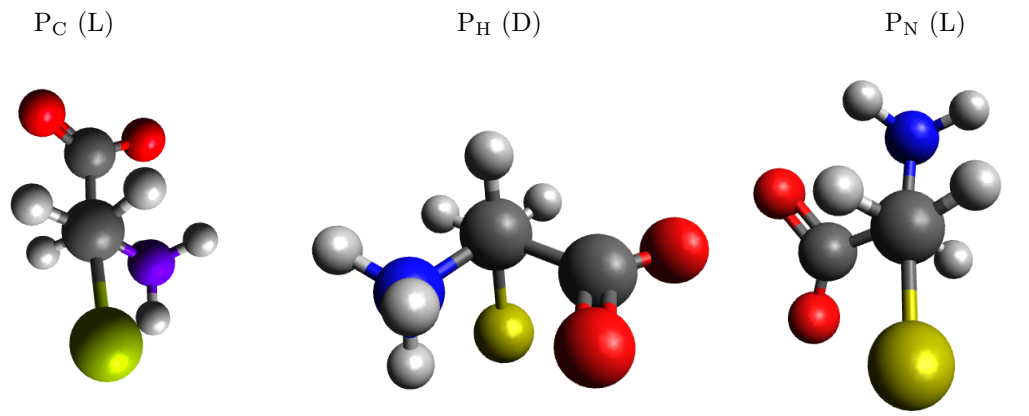


Fig. 4.7: Rotámeros de la cisteína

Con estos rotámeros y con las nanopartículas en geometría C_3 se ejecuta la implementación descrita en el capítulo anterior para estudiar la adsorción en cada una de las 9 combinaciones:

| Rotámero / Metal | Au ₃₄ | Ag ₃₄ | Cu ₃₄ |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| P_C | $P_C \oplus Au_{34}$ | $P_C \oplus Ag_{34}$ | $P_C \oplus Cu_{34}$ |
| P_H | $P_H \oplus Au_{34}$ | $P_H \oplus Ag_{34}$ | $P_H \oplus Cu_{34}$ |
| P_N | $P_N \oplus Au_{34}$ | $P_N \oplus Ag_{34}$ | $P_N \oplus Cu_{34}$ |

Tabla 4.1: Combinaciones de rotámeros con nanopartículas.

Para cada una de estas combinaciones se hicieron 64 pasos de búsqueda, pues de acuerdo con la expresión 2-80 en la sección 2.7.3. *Random Search*, se necesitan al menos 60 pasos para tener una probabilidad de más del 95 % de encontrar el mínimo global. Como resultado de cada una de estas búsquedas se generarán 9 archivos *.csv.

Con el objetivo de evitar la interacción entre vecinos se utiliza una celda cúbica de simulación de 25 Å de lado. La energía de *cutoff* es de 450 eV. Se emplea la aproximación de Perdew-Burke-Ernzenhof de gradiente generalizado para el funcional de correlación intercambio [33] y potenciales *Projected Augmented Wave (PAW)* implementados en VASP. Se toman en cuenta efectos de dispersión con la corrección de Tkatchenko-Scheffler con particionado iterativo de Hirshfeld [48]. El archivo KPOINTS utilizado es el que corresponde a Γ . El resto de las variables usadas se encuentran en el apéndice B, junto con los archivos de input de VASP y las coordenadas iniciales, tanto de moléculas como de nanopartículas.

Una vez adsorbida la molécula en la nanopartícula es conveniente etiquetar las configuraciones resultantes, la nomenclatura aquí descrita se seguirá usando durante el resto de esta tesis. Se toma como rasgo característico la manera en la que se adsorben los átomos de oxígeno. Al oxígeno que se encuentra más cerca del átomo de nitrógeno se le llama O_N , al otro átomo de oxígeno (que se encuentra más cerca del átomo de hidrógeno) se le llama O_H . [Fig. 4.8].

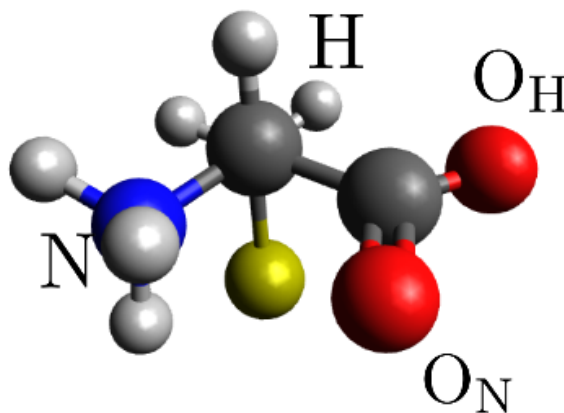


Fig. 4.8: Etiquetas dadas a los átomos de oxígeno con base en su cercanía con otros átomos en la molécula.

Una molécula de cisteína P_C que se ha adsorbido a través del oxígeno O_N se le llama $P_C O_N$. Si se adsorbieran ambos átomos se le llamaría $P_C O_2$. En la figura 4.9 se muestran dos ejemplos de esta nomenclatura.

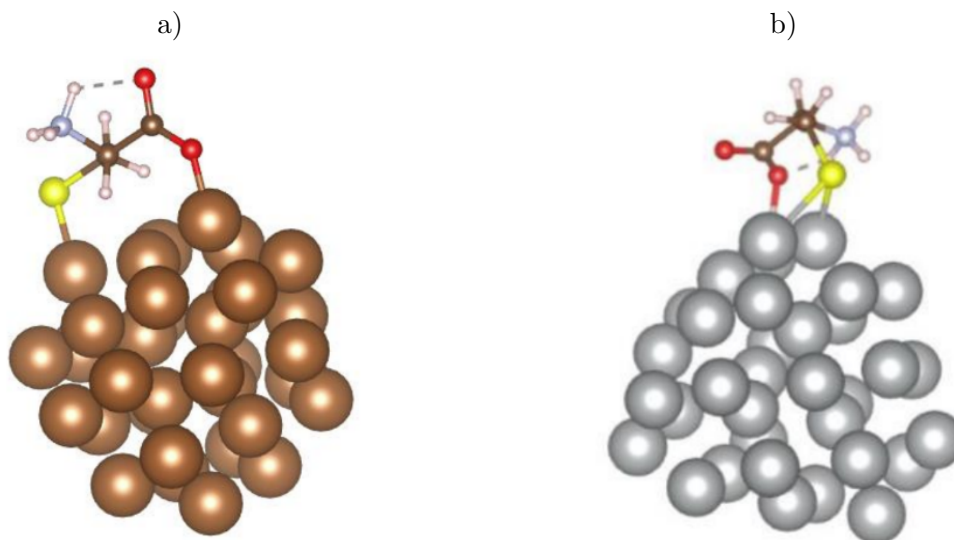


Fig. 4.9. Ejemplos de la nomenclatura utilizada: a) Configuración $P_C O_H$. b) Configuración $P_H O_N$.

4.4. Procesamiento de datos

Consecuencia de la relajación iónica algunas configuraciones quedan en estado zwitteriónico y otras no. Sin embargo, la disolución en la que se encuentra la cisteína en los experimentos [1] es tal que mantiene la configuración zwitteriónica.³ Las no-zwitteriónicas podrían ser de utilidad en investigación posterior, pero para los fines de esta tesis simplemente se omiten y se trabaja solamente con las zwitteriónicas.

Los archivos `*.csv` solo contienen información sobre el identificador de cada configuración, el indicador de convergencia (“T” o “F”) y su energía. Es necesario poder identificar si la configuración relajada ha quedado zwitteriónica o no. Para esto se podría abrir cada uno de los archivos `CONTCAR` con algún software como VESTA y determinarlo visualmente. Para evitar hacerlo a mano (y con ello abrir la puerta a posibles errores) se desarrolló un pequeño código en lenguaje C llamado `zwitter.c` que lee un archivo de coordenadas y devuelve “T” si es zwitteriónica y “F” si no lo es. En la figura 4.8 es posible observar que el átomo de nitrógeno en la molécula zwitteriónica tiene enlazados 3 átomos de hidrógeno, en el caso no zwitteriónico solo tiene enlazados 2. Así que este código cuenta el número de átomos de hidrógeno que cumplen que su distancia al átomo de nitrógeno es menor que 1.7\AA , es decir que están enlazados, con base en esto toma la decisión.

Para no tener que ejecutarlo para cada configuración, se escribió un *shell script* `zwitter.sh` que ejecuta en automático `zwitter.c`. Este shell script genera otro archivo `*.csv` que contiene dos columnas solamente: el identificador de configuración y una columna con “T” o “F” dependiendo el caso. `zwitter.c` y `zwitter.sh` se encuentran disponibles en el repositorio de esta tesis (apéndice D). A continuación se muestran las primeras 4 líneas de su salida:

```
Configuration,Zwitteriónica
1,T
2,F
3,T
```

³La solución mantiene a la molécula en su punto isoelectrico.

Al final se tendrán 2 archivos `*.csv`, uno con las energías y otro con la información sobre si es zwitteriónica o no. Para analizarlos se utiliza la biblioteca `Pandas` de Python. A continuación se muestra el código utilizado para procesar los datos. En sus comentarios se explica cada etapa del procesamiento. Este código también se encuentra disponible en el [repositorio](#) Github (apéndice D). Es importante observar que el doble ciclo `for` permite revisar todas las combinaciones de la tabla 4.1 (los 3 rotámeros para cada metal) de una sola vez y permite generar las gráficas y obtener los mínimos globales con tan solo ejecutar este código. En el repositorio también se encuentran los archivos `*.csv`, por lo que para replicar los resultados obtenidos y mostrados en el capítulo siguiente basta con descargar el repositorio, descomprimirlo y ejecutar el notebook llamado `analizador.ipynb`. El objetivo de hacerlo en un `notebook` es que el output (las imágenes que genera) pueda ser visualizado desde Github sin necesidad de descargarlo ni ejecutarlo.

```
import pandas as pd
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import seaborn as sns
sns.set_style("darkgrid")

Metales=['Au', 'Ag', 'Cu']
Rotameros=['Pc', 'Ph', 'Pn']

for i in Metales:
    for j in Rotameros:
        en=pd.read_csv(i+"/"+j+"/"+"energias.csv")
        zw=pd.read_csv(i+"/"+j+"/"+"zwitter.csv")
        #Junta ambos *csv en un mismo DataFrame
        datos=pd.merge(en,zw)
        #Considera solamente aquellos que convergieron y que si quedaron
        #en estado zwitteriónico:
        datos_c=datos.loc[datos.Convergence=='T'].loc[datos.Zwitteriónica=='T']
        #Grafica en un diagrama de dispersión las energías obtenidas
        fig = plt.figure(figsize=(10,8))
        fig=plt.title('Cisteína ('+j+') en '+i+'_34')
        fig=plt.xlabel("Configuración")
        fig=plt.ylabel("Energía [eV]")
        fig=plt.plot(datos_c.E,"o")
        #Guarda la figura en automático
        fig=plt.savefig(i+"-"+j+".png")
        archivo_min=i+"-"+j+"5min.csv"
        #Ordena las energías y toma las 5 mínimas, esto lo escribe en otro *csv
        minimos=datos_c.sort_values(by='E')[5][['Configuration', 'E']]
        minimos.to_csv(archivo_min,index=False)
```

```

#Ahora calcula las estadísticas:
print("Para la cisteína ",j," adsorbida en ",i," se han obtenido "
,datos.loc[datos.Convergence=='T'].shape[0]
," configuraciones convergidas, "
," es decir, convergió el "
,100*datos.loc[datos.Convergence=='T'].shape[0]/datos.shape[0]
,"% de las cuales "
,datos.loc[datos.Convergence=='T'].loc[datos.Zwitteriónica=='T'].shape[0]
," son zwitteriónicas, lo que significa que de las 64 configuraciones iniciales"
," solo servirán para este análisis el "
,100*datos.loc[datos.Convergence=='T'].loc[datos.Zwitteriónica=='T'].shape[0]/datos.shape[0]
,"%." La energía promedio para este rotámero es de ", datos_c.E.mean(), " eV, con "
,"una desviación estándar de ",datos_c.E.std()," eV. El mínimo global tentativo "
,"tiene energía ",datos_c.E.min()," eV, encontrándose a "
,np.abs(datos_c.E.min()-datos_c.E.mean())
," eV por debajo del promedio. Esta configuración tiene el identificador "
,datos_c.E.idxmin() ," \n\n")

```

4.5. Metodología del análisis geométrico

Se utiliza la herramienta de medición de distancias y ángulos diedros del software Avogadro, mostrada en la figura 4.10. Como hay 3 átomos de carbono es necesario identificarlos, al carbono unido al átomo de azufre se le llama C₁, al del grupo tiol C₂ y al del carboxilo C₃. Con Avogadro se miden todas las distancias interatómicas y los ángulos previos a la adsorción, posteriores a la adsorción y se calcula su diferencia. Para calcular la distancia promedio de los átomos de la nanopartícula se escribió el programa `enlaces_promedio.cpp` también disponible en el repositorio.

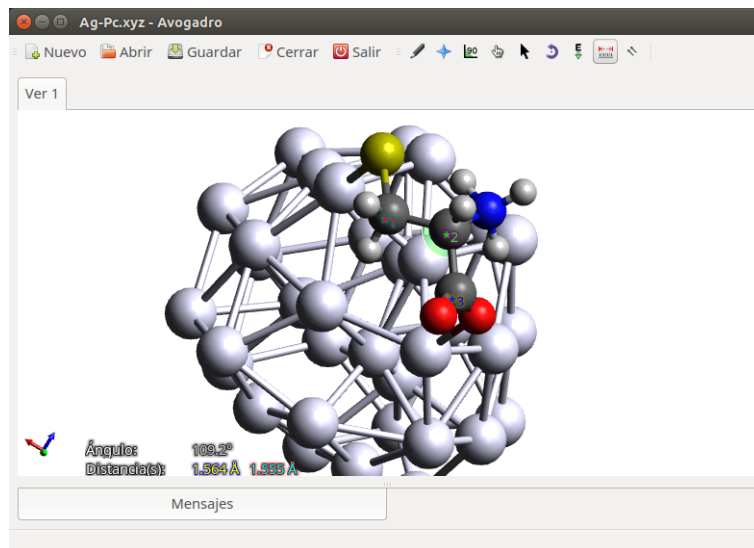


Figura 4.10: Ventana con la herramienta de medición de Avogadro, con la que se han obtenido longitudes de enlaces y ángulos diedros.

4.6. Cálculo de *PDOS*

Una vez que la configuración se encuentre relajada se le puede realizar un análisis de estructura electrónica. El cálculo de proyección de densidad de estados (*Projected Density of States*, *PDOS*) consiste en proyectar la densidad electrónica en orbitales atómicos (S, P, D, *etc*), lo que permite analizar el comportamiento de los electrones. Para hacerlo en VASP se toma la estructura relajada (CONTCAR) y se ejecuta un cálculo SCF de estas coordenadas con pequeños cambios en el INCAR, a saber, el parámetro `ICHARGE` debe ser `.TRUE.`, de esta manera VASP imprimirá la densidad de carga en los archivos `CHG` y `CHGCAR`. A continuación se realiza el cálculo de proyección de la densidad de carga, para ello se vuelve a ejecutar VASP pero esta vez agregando `LORBIT = 10` en el archivo INCAR. En el apéndice E se encuentra el INCAR usado para realizar el cálculo SCF y el INCAR que se usó para el cálculo de la PDOS. Esto produce un nuevo archivo de salida llamado `PROCAR` que contiene todas las proyecciones en orbitales atómicos para todos los átomos. Para poder graficar este archivo se escribió un código en bash que toma este archivo `PROCAR` y devuelve una gráfica como la mostrada a continuación. Este código bash (llamado `plot_PROCAR.sh`) también se encuentra disponible en el [repositorio de esta tesis](https://github.com/J-Fabila/Resultados_Tesis) (https://github.com/J-Fabila/Resultados_Tesis). (Apéndice D).

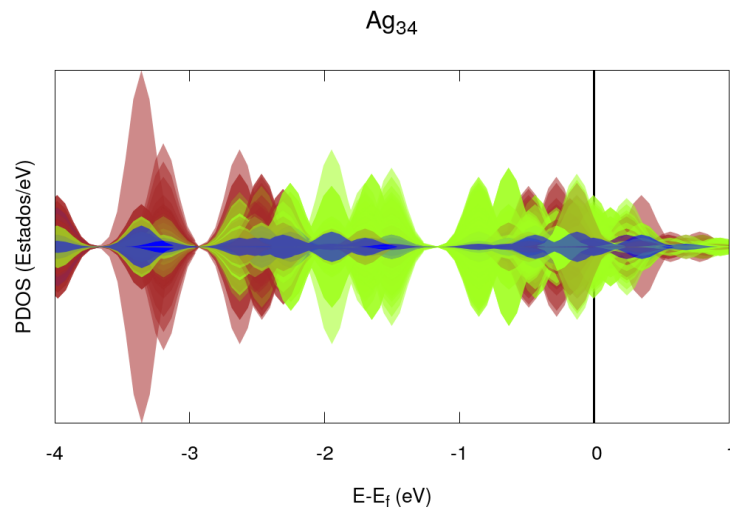


Figura 4.11: Ejemplo de figura obtenida para la proyección de densidad de estados.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y analizan las configuraciones de mínima energía obtenidas para cada rotámero de la cisteína adsorbida en cada nanopartícula metálica, que en total forman 9 configuraciones (Tabla 4.1). Cada una de ellas tiene su propia sección que en la que se presentan los resultados del algoritmo de optimización global, se toma el mínimo obtenido y sobre esa configuración se realiza un estudio geométrico y uno de su estructura electrónica.

El principal resultado del algoritmo de optimización es una configuración de mínima energía, pero también se discute cuántas configuraciones han convergido, cuántas han quedado zwitteriónicas y se comparan sus energías en diagramas de dispersión.

En el estudio geométrico se presentan las longitudes de enlace y ángulos diedros previos y posteriores a la adsorción, también se presenta la diferencia entre estos parámetros para entender cómo se distorsionaron las moléculas. Para el estudio de estructura electrónica se calcula y grafica la PDOS de la configuración Cisteína+Nanopartícula de mínima energía. En algunos casos no queda completamente claro si hay enlaces o no entre ciertos átomos, entonces la PDOS servirá para tratar de aclarar si en efecto ha habido tales enlaces o no.

A manera de preludeo la siguiente sección es un análisis de la estructura electrónica de los modelos de molécula (los 3 rotámeros [Fig. 4.1]) y de las nanopartículas (oro, plata y cobre [Fig. 4.5]) previos a la adsorción. Y para terminar el capítulo se presenta una comparación entre los 3 rotámeros de cisteína para cada metal.

5.1. Estructura electrónica previa a la adsorción

Con el objetivo de hacer entendibles las figuras de PDOS se grafica con el mismo color todos los orbitales de un mismo tipo de átomo. Así los orbitales S y P del oxígeno se muestran en color rojo, toda la densidad electrónica del azufre en verde, la del nitrógeno en azul y todos los orbitales de los 3 átomos de carbono se muestran todos en color negro. En la región $y > 0$ se grafica la densidad electrónica con espín up y en $y < 0$ con espín $down$. El corte de energía en la gráfica se hace hasta -4 eV porque a menores energías nos encontraremos con estados mas profundos en la densidad electrónica de cada átomo, que no necesariamente aportarían algo nuevo al análisis en conjunto de la molécula.

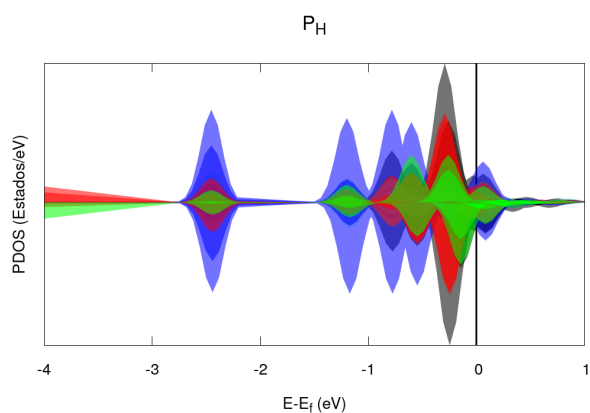


Fig. 5.1: Cisteína P_H . Azul: Nitrógeno. Verde: Azufre. Rojo: Oxígeno. Negro: Carbono.

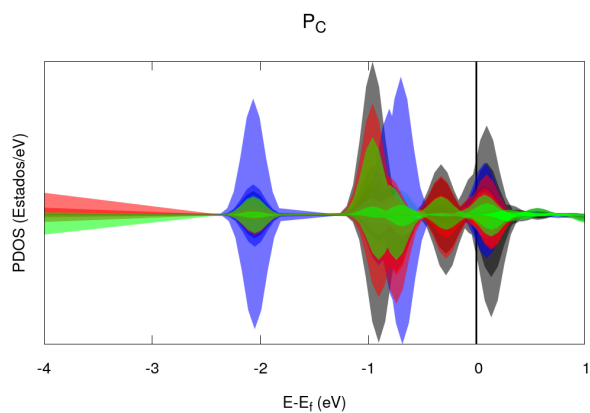


Fig. 5.2: Cisteína P_C . Azul: Nitrógeno. Verde: Azufre. Rojo: Oxígeno. Negro: Carbono.

En el rotámero P_H podemos observar que en la región alrededor de -0.5 eV se encuentra un traslape de la densidad electrónica de los átomos de oxígeno con la de los átomos del carbono debido al grupo carboxilo. En esta región también hay un traslape de la densidad electrónica del azufre con la del carbono, que es debida al enlace S-C. Entre -1 eV y -3 eV los electrones del nitrógeno tienen una mayor densidad de estados y para energías menores de -3 eV se encuentran los electrones de los oxígenos y del azufre. Es necesario observar que el rotámero P_C tiene una configuración electrónica bastante distinta a la del P_H pese a que parecieran diferir solamente en su geometría. En este rotámero (P_C) la región de traslape carbono-azufre-oxígeno se ha dividido en 2: una alrededor de -1.0 eV y otra entre -0.5 y 0.0 eV. Los estados más profundos del oxígeno y del azufre siguen por debajo de -3 eV mientras los electrones del nitrógeno se han distribuido alrededor de -2 eV y -0.75 eV.

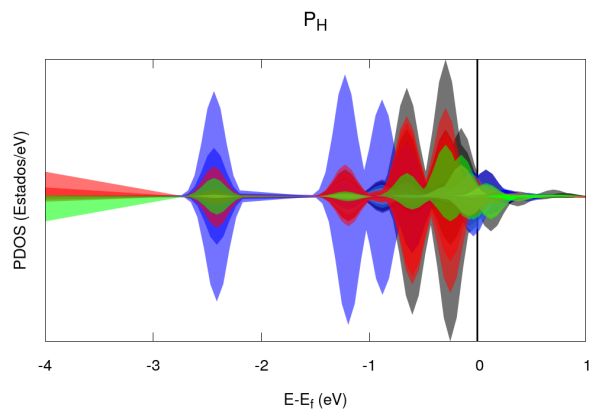


Fig. 5.3: Cisteína P_N . Azul: Nitrógeno. Verde: Azufre.
Rojo: Oxígeno. Negro: Carbono.

A continuación se analiza la estructura electrónica de las nanopartículas estudiadas, que al ser de metales de transición poseen electrones en el orbital D . Se muestra un solo metal por gráfica, así se puede representar cada orbital de un color distinto. El orbital S está coloreado de café, el P de verde y el D de azul oscuro. En las 3 gráficas para los 3 metales se utiliza la misma combinación de colores. La geometría de las 3 nanopartículas es idéntica salvo por las longitudes de enlace propias de cada metal, de esta manera la diferente estructura electrónica determinará los diferentes resultados en la adsorción. Se utiliza el mismo intervalo -4 eV y $+1$ eV para mostrar solamente la región que podría presentar información más útil.

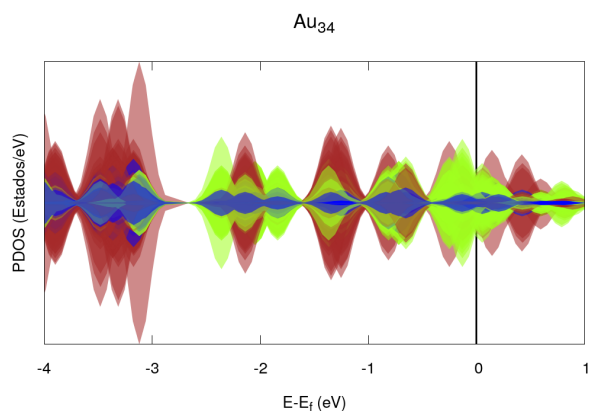


Fig. 5.4: Nanopartícula Au_{34} . Café: Orbitales S . Verde:
Orbitales P . Azul: Orbitales D .

La estructura electrónica de este rotámero guarda mayor similitud con la del P_H que con P_C , pues vemos una sola región de traslape carbono-oxígeno-azufre que abarca casi todo el rango -1.0 eV hasta 0.0 eV. Los electrones del nitrógeno se encuentran entre -1.0 eV y -3 eV. En común con los otros dos rotámeros los electrones del azufre y oxígeno están por debajo de -3 eV. Se observa al igual que ocurría en las PDOS de los otros rotámeros los orbitales del carbono están en traslape con los del oxígeno.

Podemos observar que a diferencia de las moléculas en las nanopartículas los electrones se encuentran dispersos por todo el intervalo de energías. Los orbitales S (café) están localizados en 3 regiones principalmente, debajo de -2 eV, entre -1.5 y -1.0 eV y alrededor de 0.0 eV. Los P (verde) tienen gran presencia entre 0.0 y -3 eV y los orbitales D están presentes en pequeñas densidades en todo el intervalo graficado.

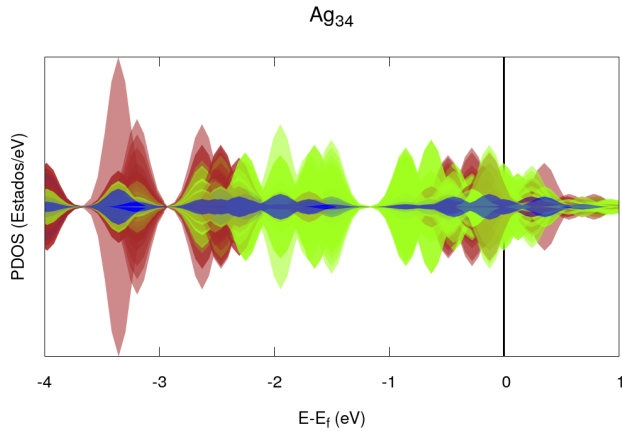


Fig. 5.5: Ag_{34} . Café: Orbitales S. Verde: Orbitales P. Azul:

Orbitales D.

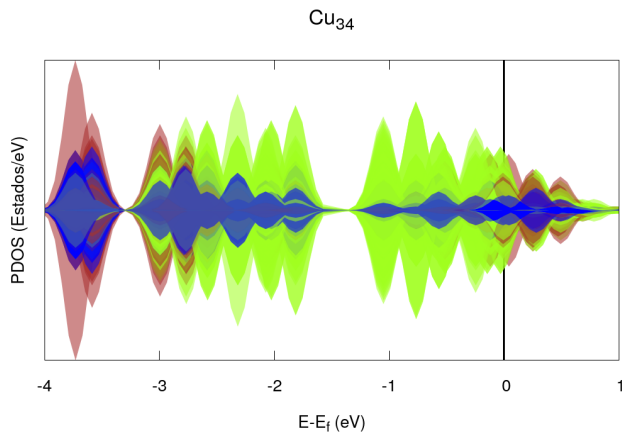


Fig. 5.6: Cu_{34} . Café: Orbitales S. Verde: Orbitales P. Azul:

Orbitales D.

En la nanopartícula de plata se observa que los orbitales S dominan en la región debajo de -2.0 eV, mientras que los P forman la mayor parte de la densidad de estados por encima de -2.0 eV. Los orbitales D como en el caso del oro se encuentran en pequeñas densidades a lo largo de todo el intervalo de energías estudiado. En la gráfica para el oro se observaba que para energías debajo de los -3.0 eV los orbitales S tienen mayor presencia, en la plata si bien los orbitales S siguen dominando, hay una mayor presencia de electrones de los orbitales P y D . En cobre, para estados por debajo de los -3 eV siguen teniendo una mayor componente de electrones en S , pero en este caso es notable que los orbitales D aportan una mayor cantidad de estados. También es destacable que los electrones en P aportan la mayor cantidad de estados al intervalo -2.5 eV a 0.0 eV, en el que casi no se encuentran aportaciones de los orbitales S , como sí ocurría en el caso del oro.

En los análisis posteriores, cuando se grafique la estructura electrónica del conjunto cisteína-nanopartícula los orbitales de los átomos metálicos serán representados con un solo color, esto se hace para evitar confundir a la vista con todos los orbitales representados. La densidad electrónica del oro será representada en color amarillo, la de la plata en color gris y la del cobre en color café. Salvo que se especifique algún cambio en la representación de las figuras de estructura electrónica, los orbitales S y P de ambos átomos de oxígeno serán graficados en rojo, los del nitrógeno en azul, los del azufre en verde y por simplicidad no serán graficados los orbitales del carbono ni los del hidrógeno.

5.2. Cisteína (P_H) en oro

Para este rotámero se han obtenido 56 configuraciones convergidas, es decir, convergió el 87.5 %, de las cuales 22 son zwitteriónicas, lo que significa que de las 64 configuraciones iniciales solo servirán para este análisis el 34.375 %. La energía promedio para este rotámero es de -167.8260 eV, con una desviación estándar de 0.8770 eV. El mínimo global tentativo (con número identificador 55) tiene energía -169.6362 eV, encontrándose a 1.8101 eV por debajo del promedio. Le siguen las configuraciones 46 y 32 con 0.308 eV y 0.895 eV respectivamente, por lo que la configuración 55 es un buen candidato para mínimo global. Las siguientes subsecciones son análisis geométrico y electrónico de la configuración número 55. En la sección 5.10 se compara esta configuración con las de mínima energía de los otros dos rotámeros adsorbidos en oro.

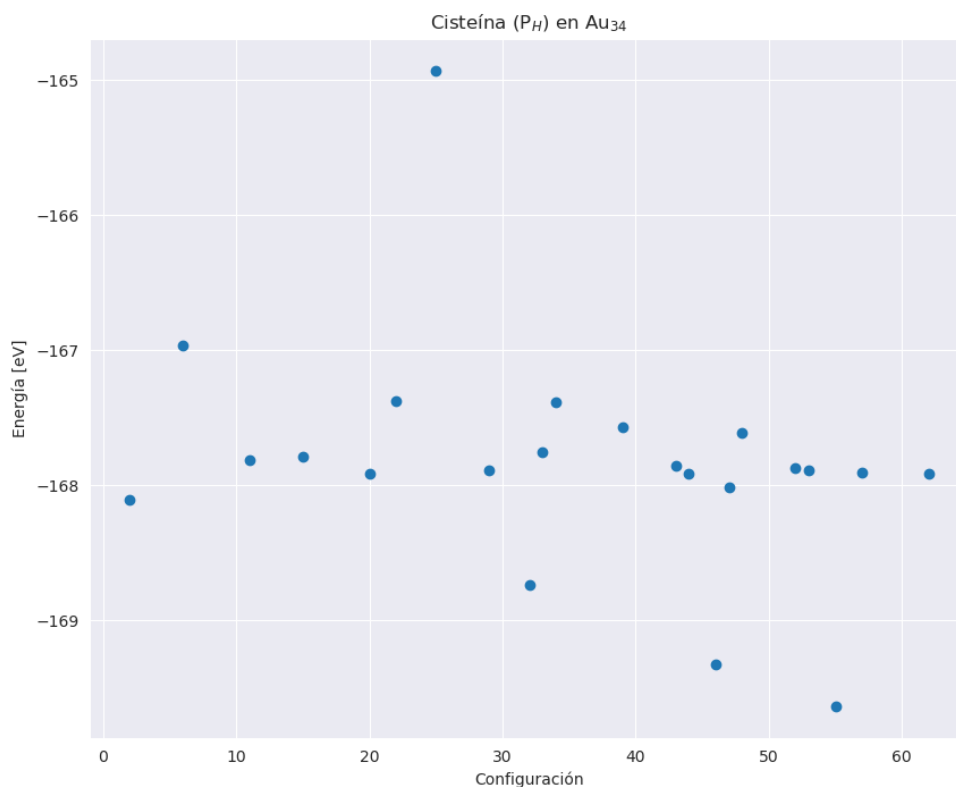


Fig. 5.7: Diagrama de dispersión de energías. En el eje X se representa cada iteración (configuración) y en Y su correspondiente energía.

5.2.1. Análisis geométrico

Tabla 5.1: Cambios en longitudes de enlace y ángulos entre átomos de Cisteína P_H en Au₃₄

| Enlace | Long [Å] previa | Long [Å] posterior | Diferencia | Átomos | Ángulo previo | Ángulo posterior | Diferencia |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--|---------------|------------------|------------|
| C ₁ -C ₂ | 1.535 | 1.523 | -0.012 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 111.9° | 113.3° | +1.4° |
| C ₂ -C ₃ | 1.535 | 1.566 | +0.031 | O _N -C ₃ -O _H | 123.5° | 130.0° | +6.5° |
| S-Au | N/A | 2.474 ; 2.458 | N/A | S-C ₁ -C ₂ | 114.4° | 113.8° | -0.6° |
| S-C ₁ | 1.824 | 1.845 | +0.021 | N-C ₂ -C ₁ | 113.8° | 113.6° | -0.2° |
| N-C ₂ | 1.500 | 1.502 | +0.002 | N-C ₂ -C ₃ | 108.7° | 103.2° | -5.5° |
| O _N -C ₃ | 1.359 | 1.265 | -0.094 | O _N -C ₃ -C ₂ | 111.1° | 113.9° | +2.8° |
| O _H -C ₃ | 1.222 | 1.266 | +0.044 | O _H -C ₃ -C ₂ | 125.3° | 116.1° | -9.2° |
| O _N -Au | N/A | N/A | N/A | C ₃ -O _N -Au | N/A | N/A | N/A |
| O _H -Au | N/A | 2.247 | N/A | C ₃ -O _H -Au | N/A | 120.9° | N/A |

El átomo de azufre se ha adsorbido a través de 2 átomos de oro de la nanopartícula. El ángulo Au-S-Au es de 74.4° y las distancias se muestran en la tabla 5.1 (arriba). También vemos que el átomo O_H ha interactuado con la nanopartícula, consecuencia de esto el enlace O_H-C₃ se ha alargado 0.044 Å y el ángulo O_H-C₃-C₂ se ha reducido 9.2°, por otro lado el ángulo O_N-C₃-O_H ha aumentado 6.5°. El enlace S-C₁ ha aumentado 0.021 Å y el ángulo S-C₁-C₂ apenas se redujo 0.2°. Es decir que la adsorción ha inducido una deformación de la molécula principalmente en el grupo carboxilo. Previo a la adsorción la nanopartícula tenía una longitud de enlace promedio de 2.8835 Å y posteriormente fue de 2.8872 Å, es decir que aumentó 0.0037 Å. Un análisis con mayor detalle sobre la deformación de la nanopartícula queda fuera de los objetivos de este trabajo. Esta configuración queda clasificada como P_HO_H de acuerdo con la nomenclatura descrita en el capítulo anterior.

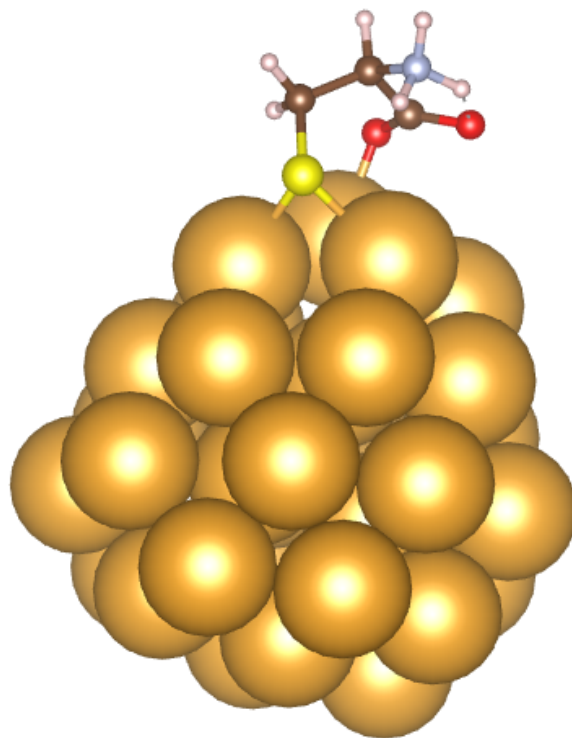


Fig. 5.8: Configuración de mínima energía encontrada para cisteína P_H en Au₃₄.

5.2.2. Análisis de estructura electrónica

En amarillo se representa toda la densidad electrónica del oro, los orbitales S y P del azufre están en verde, los S y P de ambos átomos de oxígeno se muestran en rojo, en azul se grafican los orbitales del nitrógeno. Alrededor de -1 eV se encuentra un marcado traslape entre los orbitales del oxígeno y los del carbono, consecuencia de los enlaces formados en el grupo carboxilo. Podemos ver el traslape en los orbitales del azufre y del oro alrededor de los -2.0 eV, en la gráfica se observa que la región amarilla del oro ha quedado detrás de la del azufre, por lo que solo sobresalen los bordes amarillos, esto debe ser consecuencia del enlace S-Au. En la región de -2.0 eV a -1.5 eV también hay un traslape entre los orbitales del oxígeno y los del oro debido al enlace O-Au.

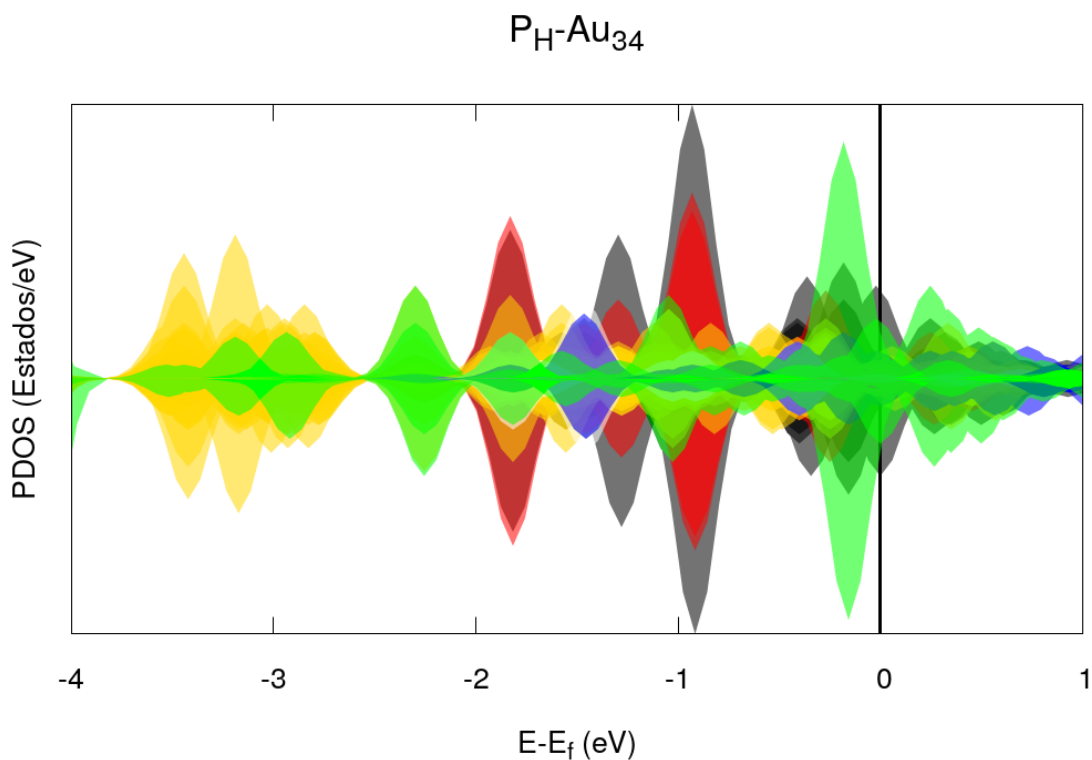


Fig. 5.9: Estructura electrónica del P_H en Au_{34} . Amarillo: Oro. Verde: Azufre. Negro: Carbono. Rojo: Oxígeno. Azul: Nitrógeno.

5.3. Cisteína (P_C) en oro

Convergiaron 55 configuraciones de las 64, es decir, convergió el 85.9375 %, sólo serán tomadas como candidatos a mínimo las 38 configuraciones zwitteriónicas. La configuración de mínima energía tiene el identificador 49, con -169.4040 eV de energía y se encuentra a 1.3647 eV por debajo del promedio, que es de -168.0393 eV (con una desviación estándar de 0.5612 eV).

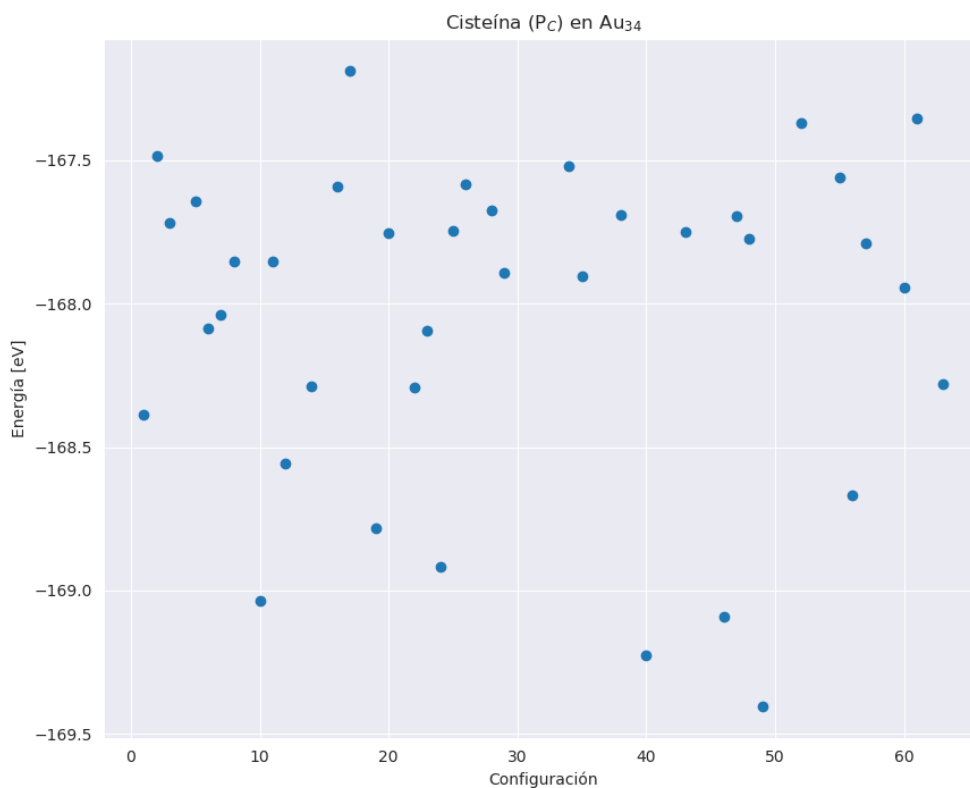


Fig. 5.10: Diagrama de dispersión de energías. En el eje X se representa cada iteración (configuración) y en Y su correspondiente energía.

5.3.1. Análisis geométrico

Tabla 5.2: Cambios en longitudes de enlace y ángulos entre átomos de Cisteína P_C en Au_{34}

| Enlace | Long [Å] previa | Long [Å] posterior | Diferencia | Átomos | Ángulo previo | Ángulo posterior | Diferencia |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--|---------------|------------------|------------|
| C ₁ -C ₂ | 1.543 | 1.566 | +0.023 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 107.4° | 112.5° | +5.1° |
| C ₂ -C ₃ | 1.551 | 1.564 | +0.013 | O _N -C ₃ -O _H | 124.3° | 129.2° | +4.9° |
| S-Au | N/A | 2.365 | N/A | S-C ₁ -C ₂ | 114.8° | 115.0° | +0.2° |
| S-C ₁ | 1.826 | 1.829 | +0.003 | N-C ₂ -C ₁ | 113.1° | 111.6° | -1.5° |
| N-C ₂ | 1.473 | 1.495 | +0.022 | N-C ₂ -C ₃ | 109.0° | 105.8° | -3.2° |
| O _N -C ₃ | 1.346 | 1.311 | -0.035 | O _N -C ₃ -C ₂ | 112.8° | 112.7° | -0.1° |
| O _H -C ₃ | 1.217 | 1.231 | +0.014 | O _H -C ₃ -C ₂ | 122.9° | 118.1° | -4.8° |
| O _N -Au | N/A | 2.295 | N/A | C ₃ -O _N -Au | N/A | 113.2° | N/A |
| O _H -Au | N/A | N/A | N/A | C ₃ -O _H -Au | N/A | N/A | N/A |

Esta configuración ha tomado la forma $P_C O_N$, tiene un solo enlace entre el átomo de azufre y la nanopartícula. El O_N también ha formado un enlace, mientras O_H no ha formado ninguno. Se observa que las longitudes de enlace no han sufrido grandes cambios, pues el enlace que más se alargó fue el C₁-C₂ con apenas una diferencia de 0.023 Å. Por otro lado, los ángulos si experimentaron mayores cambios, por ejemplo C₁-C₂-C₃ aumentó 5.1° (este mismo ángulo en la configuración $P_H O_H$ estudiado en la sección anterior apenas aumentó 1.4°). El ángulo O_N-C₃-O_H aumentó 4.9°, comparable con los 6.5° de la configuración $P_H O_H$. O_H-C₃-C₂ se redujo 4.8°. Es decir, de nuevo el grupo carboxilo (en conjunto) experimenta la mayor deformación, aunque C₁-C₂-C₃ es el ángulo que más cambió. Las longitudes de enlace promedio en la nanopartícula pasaron de 2.88353 Å (previo a la adsorción) a 2.87185 Å tras la adsorción, un decremento de 0.01168 Å.

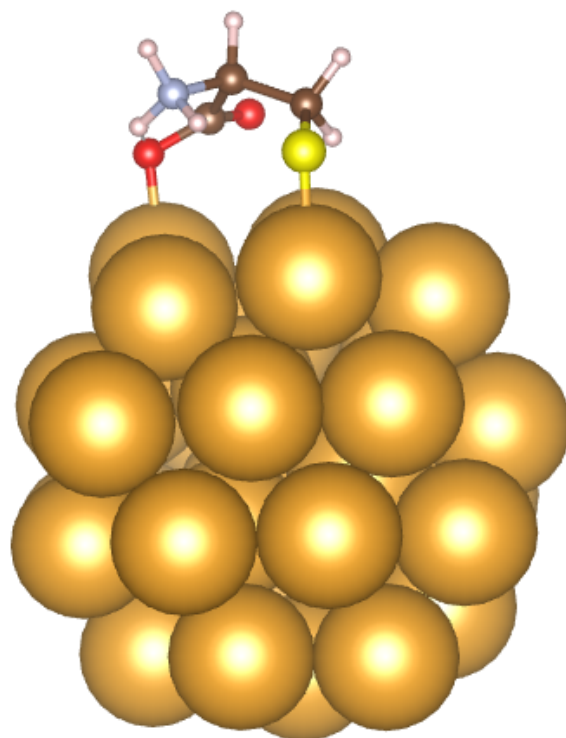


Fig. 5.11: Configuración de mínima energía encontrada para cisteína P_C en Au_{34} .

5.3.2. Análisis de estructura electrónica

De nuevo es posible observar el traslape entre carbono y oxígeno. Alrededor de -2.0 eV se observa el traslape de los orbitales del azufre con los del oro (los del oro quedan atrás en la gráfica pero aún se puede apreciar su silueta), esto mismo ocurre debajo de los -3.5 eV. Cerca de -2.5 eV se puede apreciar el traslape de los orbitales de oxígeno con los de nitrógeno, posiblemente debido a la condición zwitteriónica de la molécula. En esta ocasión no es claro dónde se encuentra el enlace O-Au, entre -3.0 eV y -3.5 eV la gráfica roja (oxígeno) se encima a la del oro, esto también ocurre entre los -1.0 eV y -0.5 eV aunque solo para espín *up*. Esta diferencia entre espín *up* y *down* podría significar que hay un electrón desapareado, posiblemente en forma de carga deslocalizada.

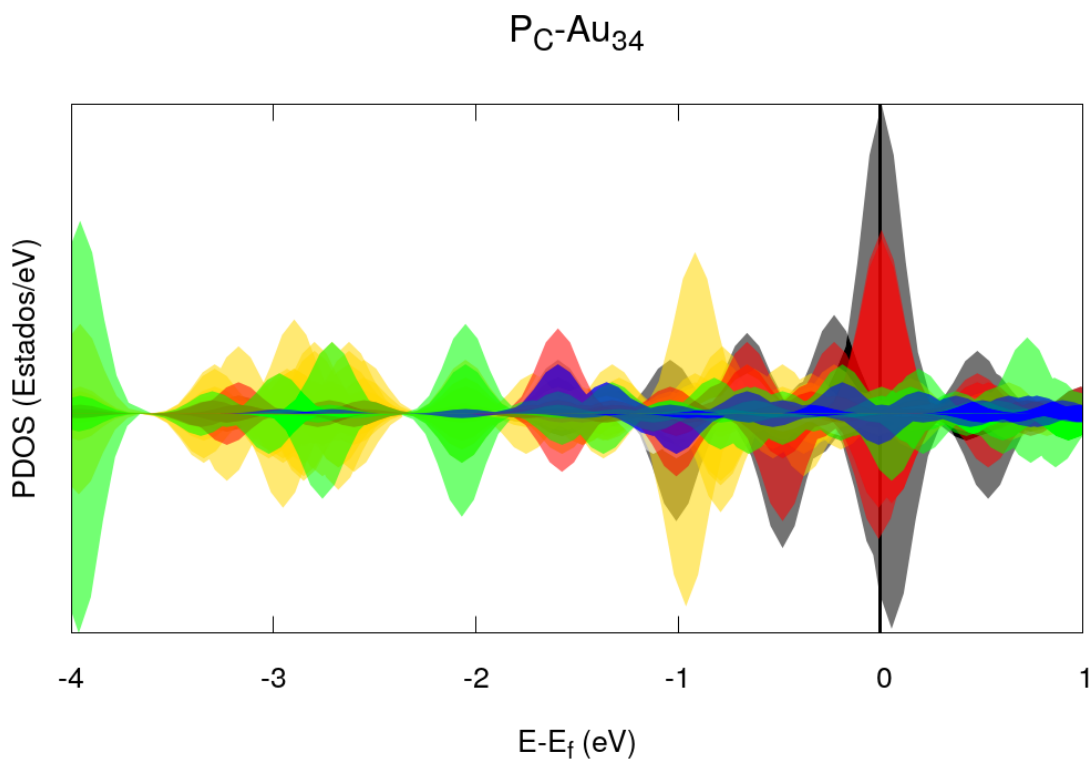


Fig. 5.12: Estructura electrónica del P_C en oro. Amarillo: Oro. Verde: Azufre. Negro: Carbono. Rojo: Oxígeno. Azul: Nitrógeno.

5.4. Cisteína (P_N) en oro

Para la cisteína P_N adsorbida en Au se han obtenido 29 configuraciones convergidas, es decir, convergió el 72.5% de las cuales 10 son zwitteriónicas, lo que significa que de las 64 configuraciones iniciales solo servirán para este análisis el 25.0%. La energía promedio para este rotámero es de -167.4050 eV, con una desviación estándar de 0.5455 eV. El mínimo global tentativo tiene energía -168.8291 eV, encontrándose a 1.4241 eV por debajo del promedio. Esta configuración tiene el identificador 14.

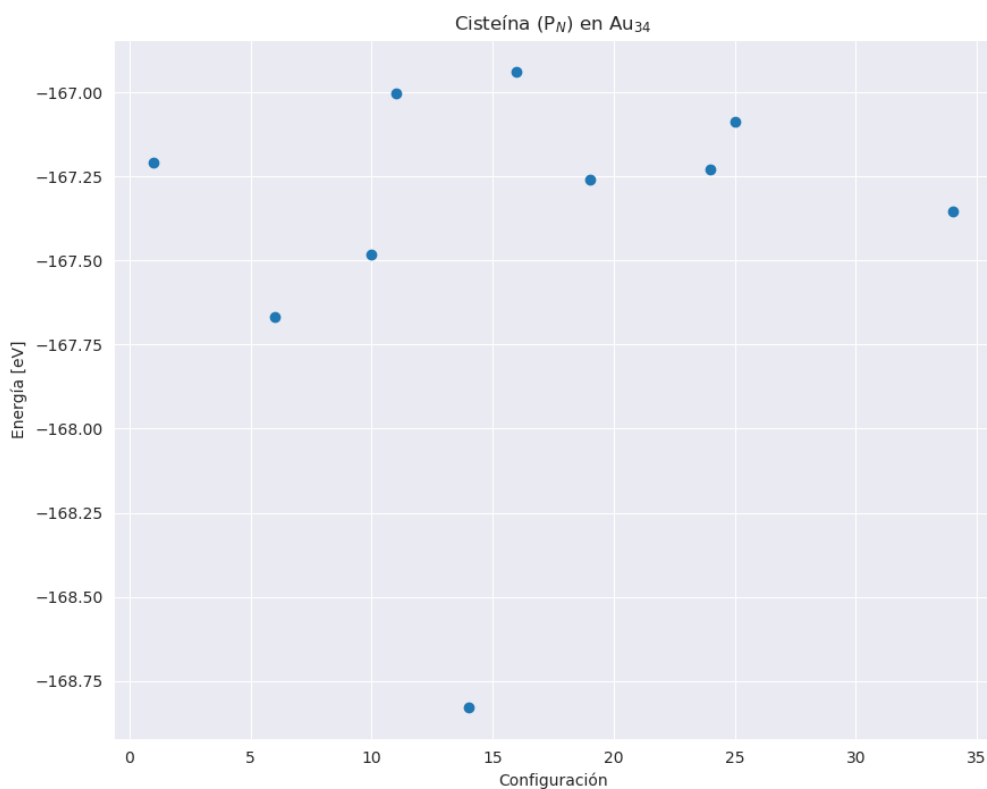


Fig. 5.13: Diagrama de dispersión de energías. En el eje X se representa cada iteración (configuración) y en Y su correspondiente energía.

5.4.1. Análisis geométrico

Tabla 5.3: Cambios en longitudes de enlace y ángulos entre átomos de Cisteína P_N en Au₃₄

| Enlace | Long [Å] previa | Long [Å] posterior | Diferencia | Átomos | Ángulo previo | Ángulo posterior | Diferencia |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--|---------------|------------------|------------|
| C ₁ -C ₂ | 1.546 | 1.536 | -0.01 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 110.3° | 111.8° | +1.5° |
| C ₂ -C ₃ | 1.547 | 1.559 | +0.012 | O _N -C ₃ -O _H | 122.5° | 129.4° | +6.9° |
| S-Au | N/A | 2.444 ; 2.456 | N/A | S-C ₁ -C ₂ | 115.4° | 114.5° | -0.9° |
| S-C ₁ | 1.823 | 1.833 | +0.01 | N-C ₂ -C ₁ | 109.0° | 106.7° | -2.3° |
| N-C ₂ | 1.469 | 1.519 | +0.05 | N-C ₂ -C ₃ | 106.8° | 101.7° | -5.1° |
| O _N -C ₃ | 1.365 | 1.315 | -0.05 | O _N -C ₃ -C ₂ | 111.9° | 109.9° | -2° |
| O _H -C ₃ | 1.215 | 1.227 | +0.012 | O _H -C ₃ -C ₂ | 125.6° | 120.7° | -4.9° |
| O _N -Au | N/A | 2.347 | N/A | C ₃ -O _N -Au | N/A | 106.0° | N/A |
| O _H -Au | N/A | N/A | N/A | C ₃ -O _H -Au | N/A | N/A | N/A |

La distancia de O_H al átomo de oro más cercano es de 2.964 Å, por lo que *a priori* se podría decir que no hay enlace. El átomo O_N se encuentra a 2.347 Å del átomo de oro más cercano, que es una distancia mayor a la observada en los casos anteriores, pero tampoco está tan lejos como para concluir que no hay enlace. El ángulo O_N-C₃-O_H aumentó 6.9°, siendo éste el que experimentó el mayor cambio. El ángulo O_H-C₃-C₂ se modificó considerablemente, posiblemente debido a que en efecto hay un enlace O_H-Au, en ese caso la configuración sería P_NO_H. El análisis electrónico en la siguiente página podrá ayudar a resolver esta cuestión. Se observa que el azufre se enlaza con dos átomos de oro formando un ángulo Au-S-Au de 79.4°. La longitud de enlace promedio entre átomos de oro disminuyó 0.01507 Å.

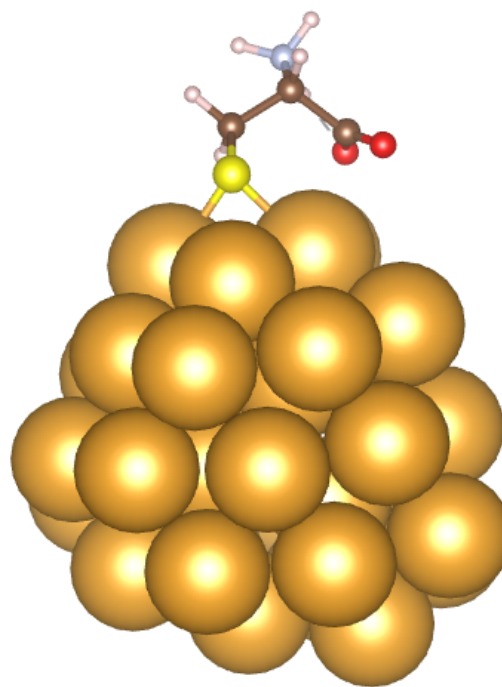


Fig. 5.14: Configuración de mínima energía encontrada para cisteína P_N en Au₃₄.

5.4.2. Análisis de estructura electrónica

Para aclarar la cuestión sobre si hay enlace O_H -Au podemos centrar la atención en la región comprendida entre -1.5 eV y -1.0 eV, ahí se pueden apreciar los orbitales del oxígeno, en este caso no hay un traslape entre las gráficas rojas (ambos átomos de oxígeno) con las curvas amarillas (átomos de oro) que pueda sugerir la existencia de tal enlace. En el caso del P_H -Au₃₄ es bastante claro el traslape de orbitales oro y oxígeno, aquí no, aun así existen pocos estados en los orbitales del oro en esa misma región, lo que puede sugerir que si bien no hay enlace al menos si existe una interacción débil entre ellos. Por otro lado, entre -3.0 eV y -2.0 eV se observa el traslape de los orbitales de azufre con los de oro, consecuencia del enlace S-Au.

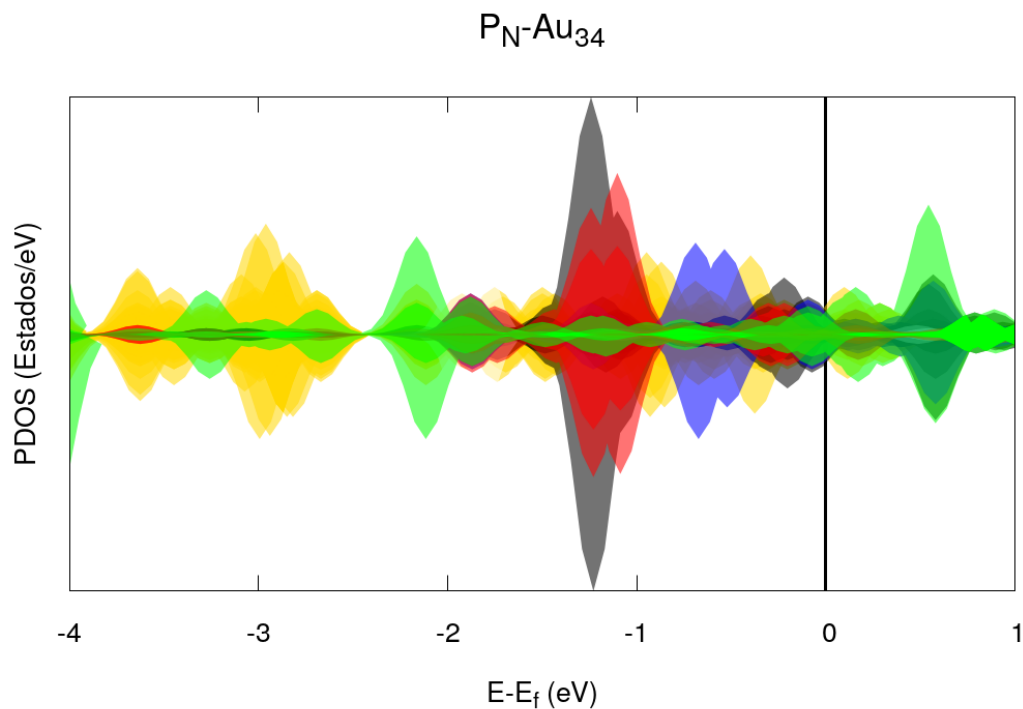


Fig. 5.15: Estructura electrónica del P_N en oro. Amarillo: Oro. Verde: Azufre. Negro: Carbono. Rojo: Oxígeno. Azul: Nitrógeno.

5.5. Cisteína (P_H) en plata

Es posible observar en el diagrama de dispersión de energías que la mayoría de las configuraciones (54 convergidas, de las cuales 18 son zwitteriónicas) se encuentran cerca del promedio (-151.7852 eV, desviación estándar de 0.9596 eV), mientras 4 configuraciones logran bajar considerablemente su energía. El mínimo (con identificador 46) tiene -153.3971 eV (a 1.6119 eV por debajo del promedio). En las siguientes subsecciones se estudia la configuración 46.

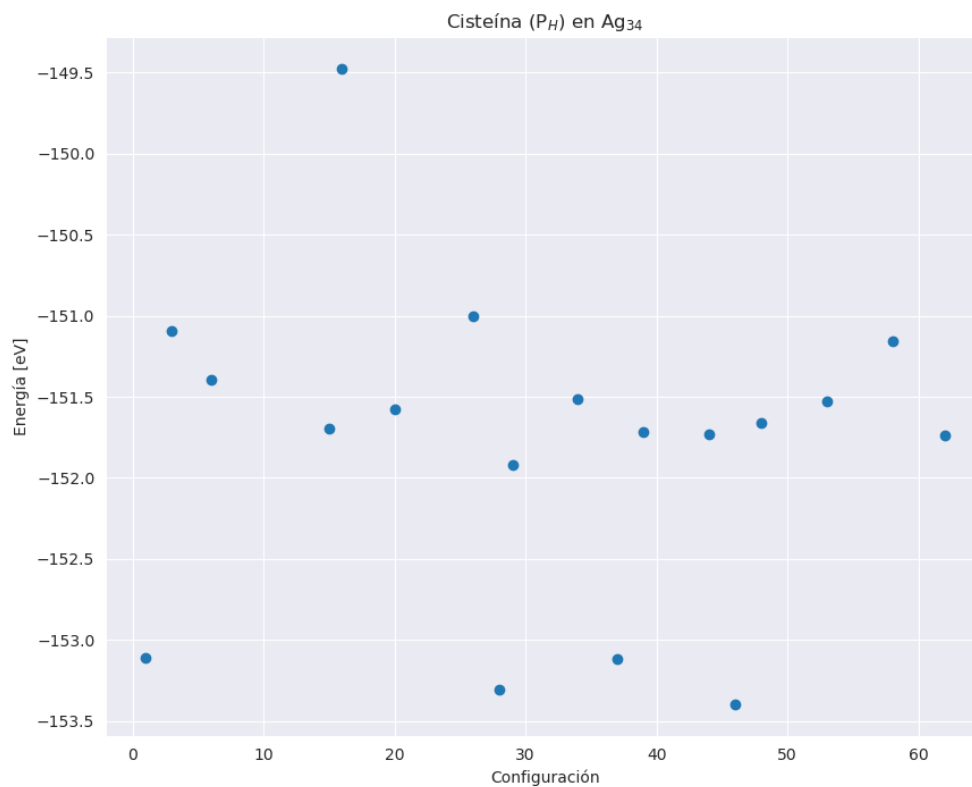


Fig. 5.16: Diagrama de dispersión de energías. En el eje X se representa cada iteración (configuración) y en Y su correspondiente energía.

5.5.1. Análisis geométrico

Tabla 5.4: Cambios en longitudes de enlace y ángulos entre átomos de Cisteína P_H en Ag₃₄

| Enlace | Long [Å] previa | Long [Å] posterior | Diferencia | Átomos | Ángulo previo | Ángulo posterior | Diferencia |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--|---------------|------------------|------------|
| C ₁ -C ₂ | 1.535 | 1.526 | -0.009 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 111.9° | 111.9° | 0.0° |
| C ₂ -C ₃ | 1.535 | 1.566 | +0.031 | O _N -C ₃ -O _H | 123.5° | 128.7° | +5.2° |
| S-Ag | N/A | 2.572 ; 2.597 | N/A | S-C ₁ -C ₂ | 114.4° | 112.1° | -2.3° |
| S-C ₁ | 1.824 | 1.845 | +0.021 | N-C ₂ -C ₁ | 113.8° | 111.5° | -2.3° |
| N-C ₂ | 1.500 | 1.508 | +0.008 | N-C ₂ -C ₃ | 108.7° | 104.6° | -4.1° |
| O _N -C ₃ | 1.359 | 1.289 | -0.07 | O _N -C ₃ -C ₂ | 111.1° | 113.1° | +2.0° |
| O _H -C ₃ | 1.222 | 1.245 | +0.023 | O _H -C ₃ -C ₂ | 125.3° | 118.1° | -7.2° |
| O _N -Au | N/A | 2.413 | N/A | C ₃ -O _N -Au | N/A | 105.4° | N/A |
| O _H -Au | N/A | 2.737 | N/A | C ₃ -O _H -Au | N/A | N/A | N/A |

Esta vez el ángulo C₁-C₂-C₃ no experimentó ningún cambio. Por otro lado, de nuevo O_H-C₃-C₂ y O_N-C₃-O_H son los ángulos que más han cambiado (-7.2° y +5.2° respectivamente), así que una vez más la mayor parte de la deformación de la molécula se la lleva el grupo carboxilo. De manera similar a como ocurrió con la P_H en oro, en este caso se observa al átomo de azufre adsorbido entre dos átomos de metal. El ángulo Ag-S-Ag es de 67.1°. El átomo O_N forma un enlace con un átomo de plata con longitud 2.413 Å, mientras O_H se encuentra a 2.737 Å del átomo de metal más cercano por lo que cabe preguntarse si existe un enlace O_H-Ag. La información sobre los ángulos relacionados con los átomos de oxígeno esta vez no parece decir mucho acerca del posible enlace O_H-Ag. El análisis de la densidad electrónica de la siguiente página ayudará a esclarecer esta incógnita. Por último, la longitud promedio entre enlaces de plata disminuyó 0.00009 Å.

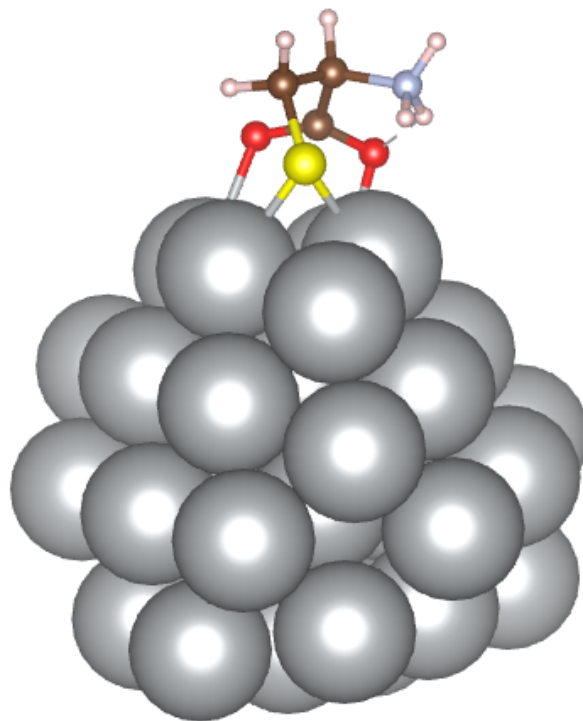


Fig. 5.17: Configuración de mínima energía encontrada para cisteína P_H en Ag₃₄.

5.5.2. Análisis de estructura electrónica

Se tiene que resolver la cuestión sobre si hay enlaces O-Ag. En esta ocasión los colores del azufre, plata y nitrógeno se quedan igual (verde, gris y azul respectivamente), pero se graficarán en rojo los orbitales P del O_N y en negro los P del O_H (los orbitales S de ambos átomos se encuentran en estados con energías menores que -4.0 eV). Podemos ver que en la región comprendida entre -1.0 eV y 0.0 eV los orbitales P de ambos átomos se traslapan. Sobre ellos se puede apreciar que también se traslapan estados de los electrones de la plata, esto es particularmente visible en la región cercana al -1.0 eV, por lo que podemos inferir que ambos átomos de oxígeno se han enlazado con átomos de plata. Aproximadamente alrededor del -2.75 eV se encuentra una gran cantidad de estados de electrones en plata, que comparte estados con electrones en el azufre debido a la existencia del enlace S-Ag. Por último, podemos observar que alrededor de -1.0 eV de nuevo se observa una región en la que conviven estados del nitrógeno con estados del oxígeno, posiblemente debido a la interacción amino-carboxilo. En las siguientes figuras se retoman los colores que se han estado utilizando.

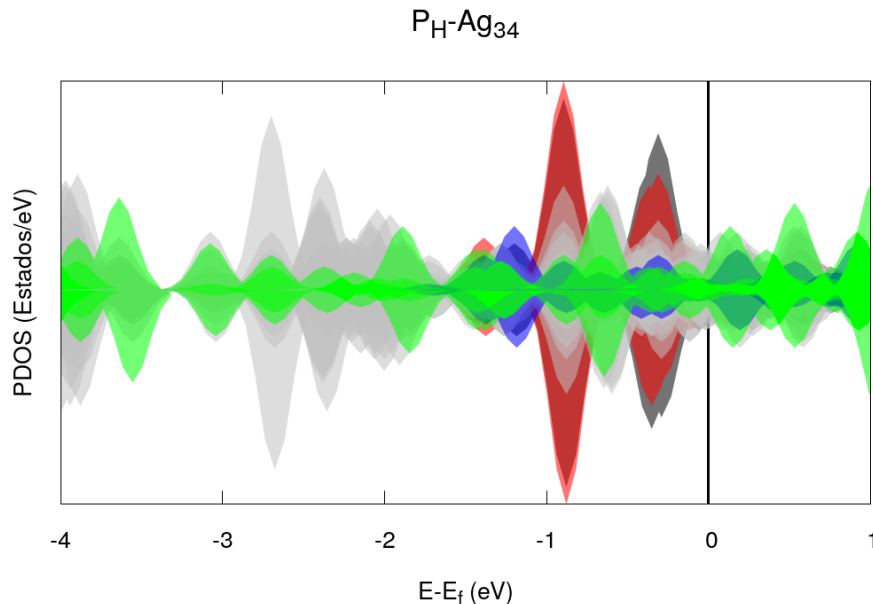


Fig. 5.18: Estructura electrónica del P_H en plata. Gris: Plata. Verde: Azufre. Negro: Carbono. Rojo: Oxígeno. Azul: Nitrógeno.

5.6. Cisteína (P_C) en plata

Para la cisteína P_C adsorbida en Ag se han obtenido 55 configuraciones convergidas, es decir, convergió el 85.9375 % de las cuales 23 son zwitteriónicas, lo que significa que de las 64 configuraciones iniciales solo servirán para este análisis el 35.9375 %. La energía promedio para este rotámero es de -152.0512 eV, con una desviación estándar de 0.6045 eV. El mínimo global tentativo tiene energía -153.3875 eV, encontrándose a 1.3362 eV por debajo del promedio. Esta configuración tiene el identificador 46.

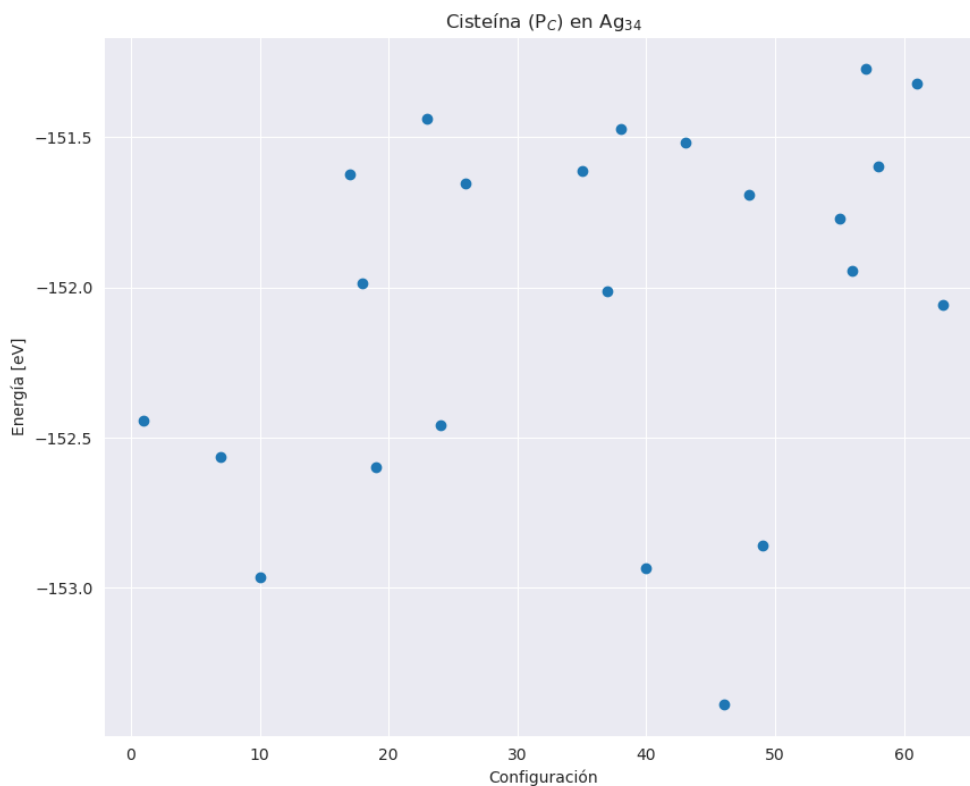


Figura 5.19: Diagrama de dispersión de energías. En el eje X se representa cada iteración (configuración) y en Y su correspondiente energía.

5.6.1. Análisis geométrico

Tabla 5.5: Cambios en longitudes de enlace y ángulos entre átomos de Cisteína P_C en Ag_{34}

| Enlace | Long [Å] previa | Long [Å] posterior | Diferencia | Átomos | Ángulo previo | Ángulo posterior | Diferencia |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--|---------------|------------------|------------|
| C ₁ -C ₂ | 1.543 | 1.564 | +0.021 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 107.4 | 109.2 | +1.8 |
| C ₂ -C ₃ | 1.551 | 1.555 | +0.004 | O _N -C ₃ -O _H | 124.3 | 128.7 | +4.4 |
| S-Ag | N/A | 2.458 | N/A | S-C ₁ -C ₂ | 114.8° | 113.2° | -1.6° |
| S-C ₁ | 1.826 | 1.829 | +0.003 | N-C ₂ -C ₁ | 113.1° | 109.5° | -3.6° |
| N-C ₂ | 1.473 | 1.500 | +0.027 | N-C ₂ -C ₃ | 109.0° | 107.2° | -1.8° |
| O _N -C ₃ | 1.346 | 1.308 | -0.038 | O _N -C ₃ -C ₂ | 112.8° | 112.7° | -0.1° |
| O _H -C ₃ | 1.217 | 1.232 | +0.015 | O _H -C ₃ -C ₂ | 122.9° | 118.5° | -4.4° |
| O _N -Ag | N/A | 2.2245 | N/A | C ₃ -O _N -Ag | N/A | 123.6° | N/A |
| O _H -Ag | N/A | | N/A | C ₃ -O _H -Ag | N/A | N/A | N/A |

En esta configuración no hay ambigüedad sobre la existencia o no de enlaces. Pues el O_N se encuentra a solo 2.2245 Å del átomo de plata más cercano (por lo que si hay enlace) mientras que el O_H está a 3.871 Å de su átomo más cercano. Sin lugar a dudas esta configuración es $P_C O_N$. Con este mismo rotámero en oro se observó que el ángulo C₁-C₂-C₃ aumentó 5.1°. mientras que en plata el aumento es de apenas 1.8°. De nueva cuenta los ángulos relacionados con los átomos de oxígeno se llevan los mayores cambios, a saber, O_N-C₃-O_H aumentó 4.4° y O_H-C₃-C₂ disminuyó 4.4°. La longitud de enlace que más cambió fue la de O_N-C₃, que disminuyó 0.038 Å, probablemente consecuencia del enlace O_N-Ag. El clúster ha experimentado un aumento en su longitud de enlace promedio de 0.01281 Å.

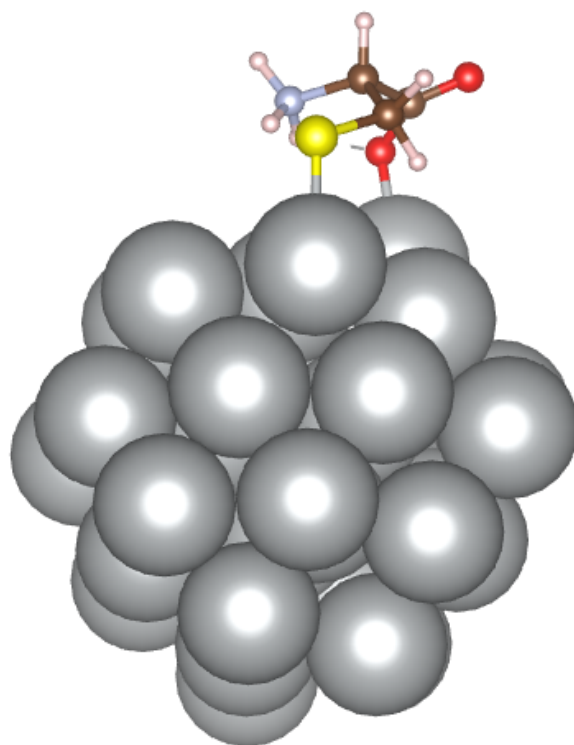


Figura 5.20: Configuración de mínima energía encontrada para cisteína P_C en Ag_{34} .

5.6.2. Análisis de estructura electrónica

En esta configuración no es demasiado claro dónde se encuentran las regiones relacionadas con los enlaces. Entre -3.0 eV y -2.5 eV se observa el traslape de los electrones del azufre con los de la plata. Alrededor de -3.0 eV se puede apreciar, aunque sin tanta claridad como en ejemplos pasados, el traslape de las gráficas rojas (oxígeno) con las grises (plata), esto también es visible cerca del -1.0 eV. Consistentemente con lo que se ha observado en todas las configuraciones anteriores, de nuevo podemos observar el traslape del nitrógeno con oxígeno entre -1.0 eV y -0.5 eV. El que los enlaces no sean tan claramente apreciables en la gráfica puede ser indicio de que las interacciones no son tan fuertes como en el caso P_HAg_{34} visto anteriormente.

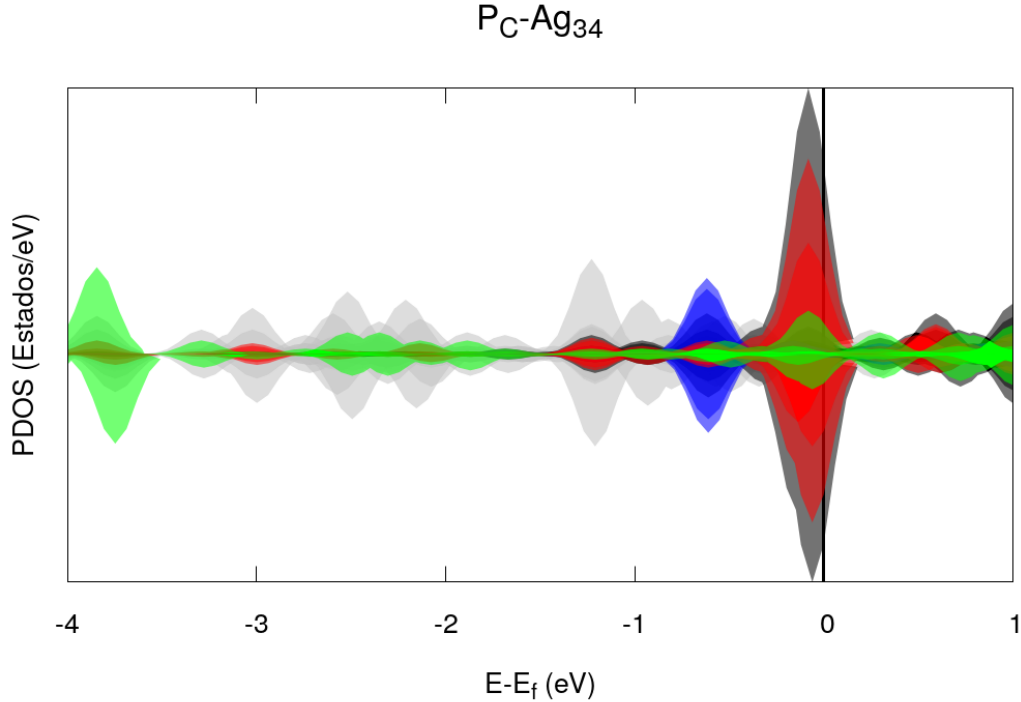


Fig. 5.21: Estructura electrónica del P_C en plata. Gris: Plata. Verde: Azufre. Negro: Carbono. Rojo: Oxígeno. Azul: Nitrógeno.

5.7. Cisteína (P_N) en plata

En esta ocasión es bastante claro que la configuración con identificador 14 es el mínimo para este rotámero. Convergióron 61 configuraciones (95.3125 %) de las cuales 25 son zwitteriónicas. La energía promedio de estas configuraciones es de -150.9646 eV, con una desviación estándar de 0.3522 eV. La configuración 14 tiene energía -152.5078 eV, 1.5431 eV por debajo del promedio.

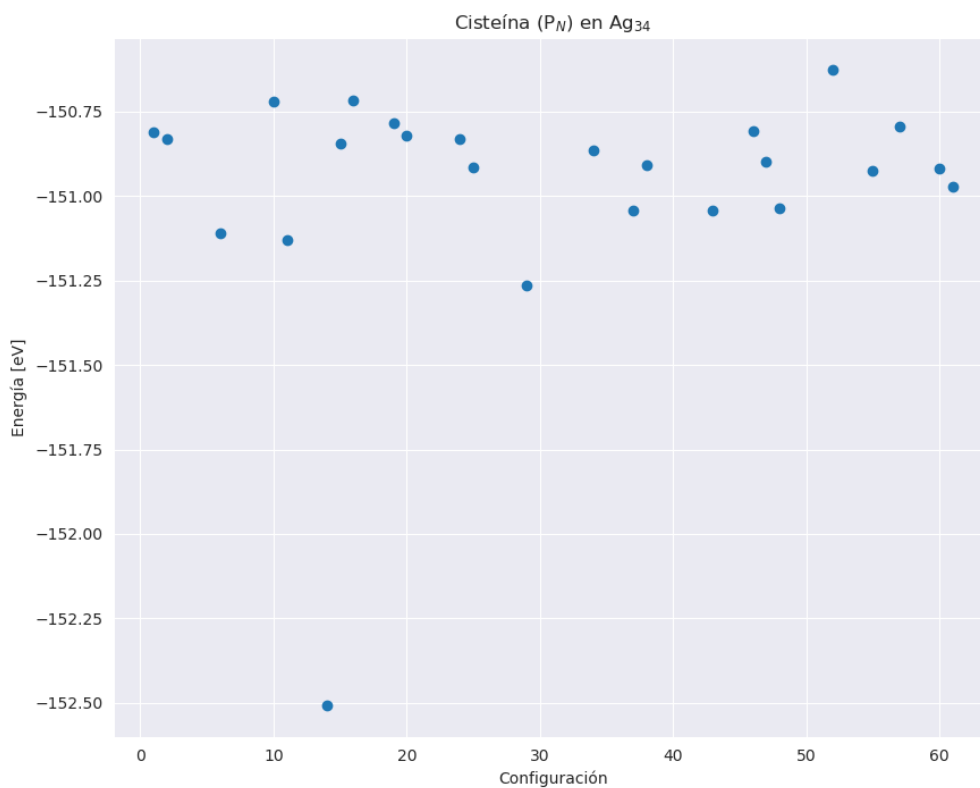


Fig. 5.22: Diagrama de dispersión de energías. En el eje X se representa cada iteración (configuración) y en Y su correspondiente energía.

5.7.1. Análisis geométrico

Tabla 5.6: Cambios en longitudes de enlace y ángulos entre átomos de Cisteína P_N en Ag₃₄

| Enlace | Long [Å] previa | Long [Å] posterior | Diferencia | Átomos | Ángulo previo | Ángulo posterior | Diferencia |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--|---------------|------------------|------------|
| C ₁ -C ₂ | 1.546 | 1.539 | -0.007 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 110.3 | 111.6 | +1.3 |
| C ₂ -C ₃ | 1.547 | 1.554 | +0.007 | O _N -C ₃ -O _H | 122.5 | 129.0 | +6.5 |
| S-Ag | N/A | 2.599 ; 2.614 | N/A | S-C ₁ -C ₂ | 115.4° | 117.0° | +1.6° |
| S-C ₁ | 1.823 | 1.837 | +0.014 | N-C ₂ -C ₁ | 109.0° | 106.8° | -2.2° |
| N-C ₂ | 1.469 | 1.520 | +0.051 | N-C ₂ -C ₃ | 106.8° | 101.4° | -5.4° |
| O _N -C ₃ | 1.365 | 1.3 | -0.065 | O _N -C ₃ -C ₂ | 111.9° | 110.8° | -1.1° |
| O _H -C ₃ | 1.215 | 1.238 | +0.023 | O _H -C ₃ -C ₂ | 125.6° | 120.0° | -5.6° |
| O _N -Ag | N/A | 2.457 | N/A | C ₃ -O _N -Ag | N/A | 99.5° | N/A |
| O _H -Ag | N/A | 2.498 | N/A | C ₃ -O _H -Ag | N/A | 107.2° | N/A |

Se observa que el átomo de azufre se adsorbe entre dos átomos de plata, así como había sucedido con este mismo rotámero pero en el oro, el ángulo Ag-S-Ag es 67.1°. Surge la duda sobre si los átomos de oxígeno se han enlazado a la nanopartícula. El átomo de plata más cercano al O_N está a 2.457 Å y para O_H esa distancia es 2.498 Å. Estas longitudes son mayores que las observadas anteriormente, pues O_N-Ag para el rotámero P_H en plata es de 2.413 Å y O_N-Ag para el rotámero P_H también en plata es de 2.2245 Å. Los ángulos O_H-C₃-C₂ y O_N-C₃-O_H han experimentado cambios, a saber, -5.6° y +6.5° respectivamente, lo que podría sugerir que sí existe interacción del grupo carboxilo con la superficie metálica, sin embargo, para aclarar esta situación es necesario el análisis electrónico. Por último se debe mencionar que la nanopartícula aumentó su longitud de enlace promedio 0.01142 Å.

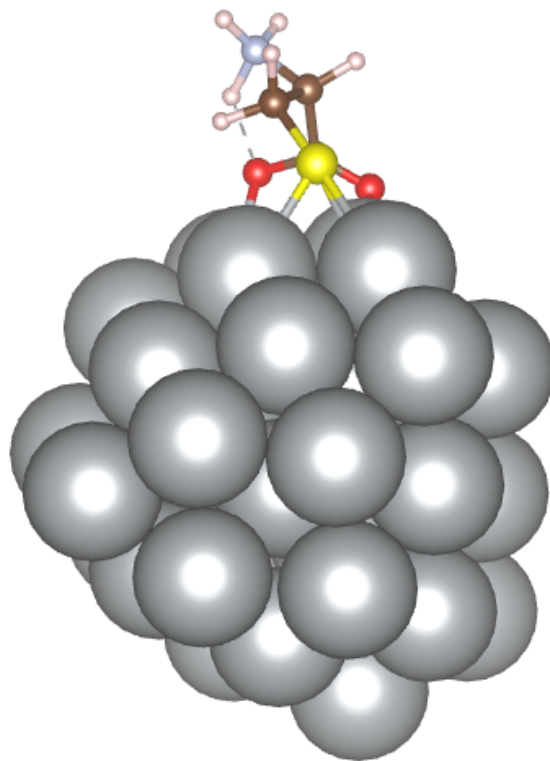


Figura 5.23: Configuración de mínima energía encontrada para cisteína P_N en Ag₃₄.

5.7.2. Análisis de estructura electrónica

Debajo de los -2.0 eV se puede observar el traslape de los orbitales del azufre y de la plata, consecuencia del enlace S-Ag. Esta vez no es posible apreciar un traslape tan evidente como lo fue en el caso del $P_H\text{-Ag}_{34}$, en cambio se observa alrededor de -1.0 eV, que es en donde se concentran los estados del oxígeno, también hay una pequeña densidad de estados de la plata, lo que podría sugerir que sí hay interacción, aunque probablemente no tal cosa como un enlace. También en esta región alrededor de -1.0 eV podemos observar una pequeña densidad de estados del nitrógeno, que de nuevo puede ser consecuencia de la interacción amino-carboxilo en el estado zwitteriónico de la molécula.

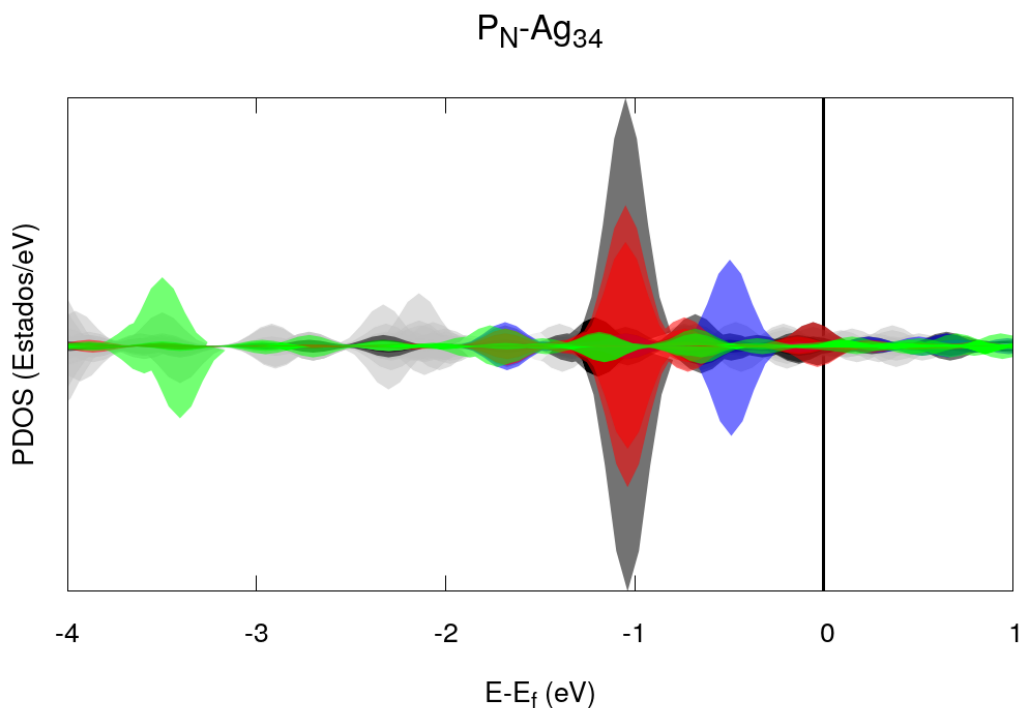


Fig. 5.24: Estructura electrónica del P_N en plata. Gris: Plata. Verde: Azufre. Negro: Carbono. Rojo: Oxígeno. Azul: Nitrógeno.

5.8. Cisteína (P_H) en cobre

Para la cisteína P_H adsorbida en Cu es notable que pocas configuraciones han convergido en comparación con los casos estudiados anteriormente, pues se han obtenido 32 configuraciones convergidas (apenas el 50.0%), de las cuales solamente 7 son zwitteriónicas (solo el 10.9375% cumplen con los requisitos para ser tomadas en cuenta). La energía promedio para este rotámero es de -179.8020 eV, con una desviación estándar de 1.5706 eV. El mínimo global tentativo tiene energía -181.86775 eV, 2.0657 eV por debajo del promedio. El mínimo tiene el identificador 55.

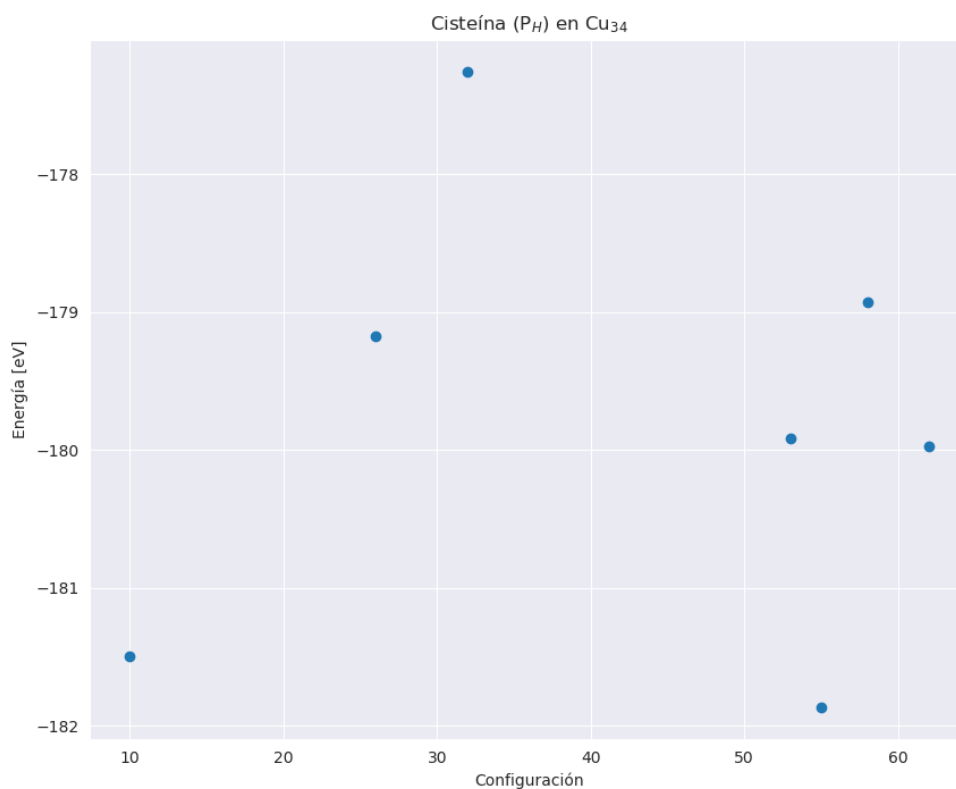


Fig. 5.25: Diagrama de dispersión de energías. En el eje X se representa cada iteración (configuración) y en Y su correspondiente energía.

5.8.1. Análisis geométrico

Tabla 5.7: Cambios en longitudes de enlace y ángulos entre átomos de Cisteína P_H en Cu₃₄

| Enlace | Long [Å] previa | Long [Å] posterior | Diferencia | Átomos | Ángulo previo | Ángulo posterior | Diferencia |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--|---------------|------------------|------------|
| C ₁ -C ₂ | 1.535 | 1.543 | +0.008 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 111.9° | 111.1° | -0.8° |
| C ₂ -C ₃ | 1.535 | 1.543 | +0.008 | O _N -C ₃ -O _H | 123.5° | 127.4° | +3.9° |
| S-Cu | N/A | 2.257 | N/A | S-C ₁ -C ₂ | 114.4° | 110.7° | -3.7° |
| S-C ₁ | 1.824 | 1.830 | +0.006 | N-C ₂ -C ₁ | 113.8° | 108.1° | -5.7° |
| N-C ₂ | 1.500 | 1.503 | +0.003 | N-C ₂ -C ₃ | 108.7° | 105.1° | -3.6° |
| O _N -C ₃ | 1.359 | 1.287 | -0.072 | O _N -C ₃ -C ₂ | 111.1° | 115.0° | +3.9° |
| O _H -C ₃ | 1.222 | 1.259 | +0.037 | O _H -C ₃ -C ₂ | 125.3° | 117.4° | -7.9° |
| O _N -Cu | N/A | 2.021 | N/A | C ₃ -O _N -Cu | N/A | 112.7° | N/A |
| O _H -Cu | N/A | 2.013 | N/A | C ₃ -O _H -Cu | N/A | 108.2° | N/A |

En esta configuración no es posible asegurar la existencia de enlaces O-Cu, pues las distancias a los átomos más cercanos de cobre son 2.021 Å para O_N-Cu y 2.013 Å para O_H-Cu. Se podrá confirmar o negar la existencia de tales enlaces Cu-O a partir del estudio electrónico en la siguiente página. Las longitudes de enlace no se han modificado en gran medida, el enlace que experimentó el mayor cambio fue el O_N-C₃ que se redujo 0.072 Å. El ángulo O_H-C₃-C₂ se redujo 7.9°, probablemente debido a la fuerte interacción del átomo de oxígeno con la superficie metálica. Hay que destacar que el ángulo N-C₂-C₁ ha disminuído 5.7°, que es la mayor reducción observada en ese ángulo en comparación con los casos estudiados anteriormente. Esto en un análisis geométrico no es del todo relevante debido a que no hay un enlace formal. Sin embargo en el siguiente análisis electrónico se podría tratar de entender cuál es la interacción entre el grupo amino y los átomos de cobre. La longitud Cu-Cu promedio aumentó 0.00443 Å.

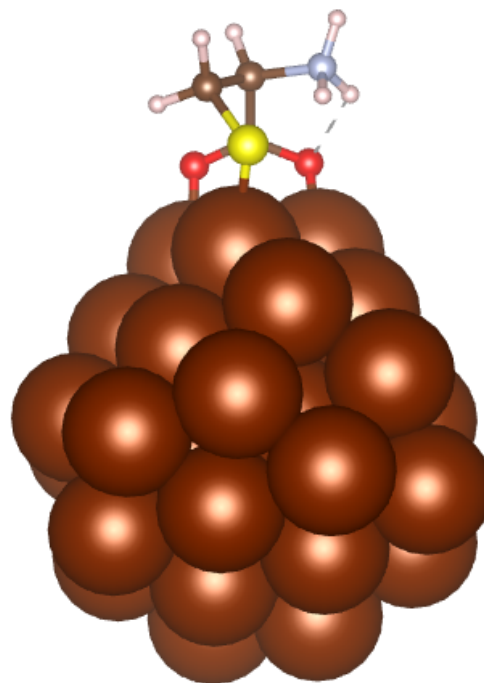


Fig. 5.26: Configuración de mínima energía encontrada para cisteína P_H en Cu₃₄.

5.8.2. Análisis de estructura electrónica

Desde el análisis geométrico se dudaba de la existencia de los dos enlaces O_H -Cu y O_N -Cu. En la figura 5.26 el graficador VESTA sí dibuja los enlaces Cu-O, sin embargo, no se observan los traslapes de los electrones de los átomos de oxígeno con los del metal, por lo que se puede afirmar que no existen tales enlaces O-Cu. La interacción de los electrones de azufre se puede decir que está debajo de los -2.0 eV. Los traslapes que había atribuído a la interacción del grupo amino con el carboxilo debido al estado zwitteriónico de la molécula en esta configuración se observan entre -1.5 eV y -1.0 eV.

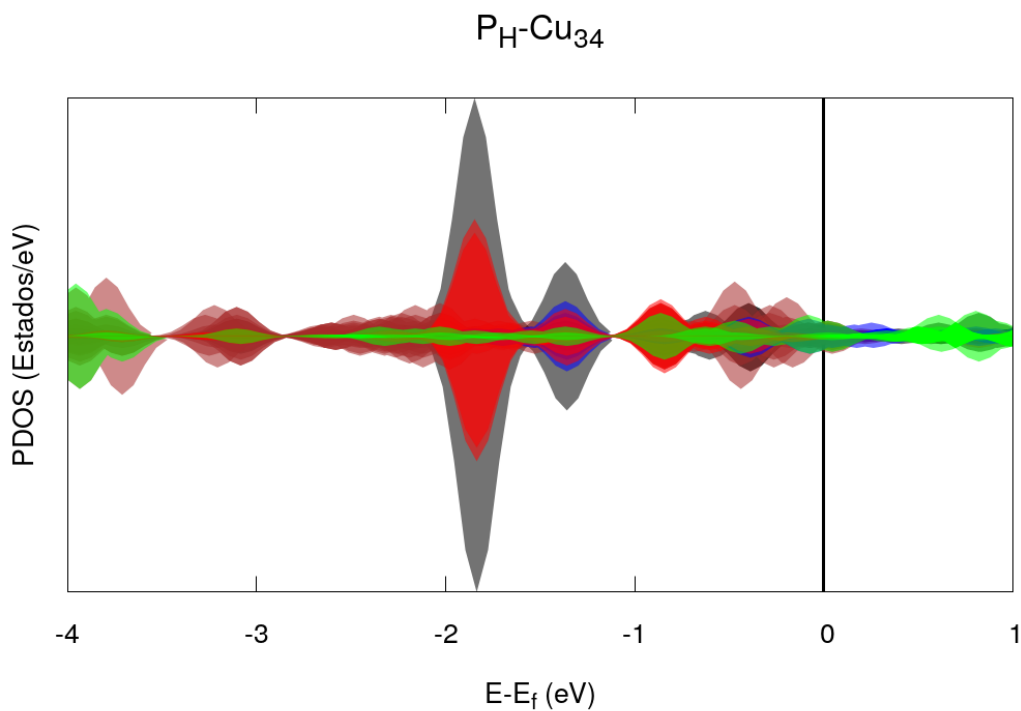


Fig. 5.27: Estructura electrónica del P_H en cobre. Café: Cobre. Verde: Azufre. Negro: Carbono. Rojo: Oxígeno. Azul: Nitrógeno.

5.9. Cisteína (P_C) en cobre

De nuevo se obtienen pocas configuraciones convergidas, apenas 35 (convergió el 53.8461 %), de ellas solamente 7 son zwitteriónicas. La energía promedio para este rotámero es de -180.6761 eV, con una desviación estándar de 0.6426 eV. El mínimo tiene energía -181.44164 eV y está a 0.7655 eV por debajo del promedio. El mínimo tiene el identificador 60.

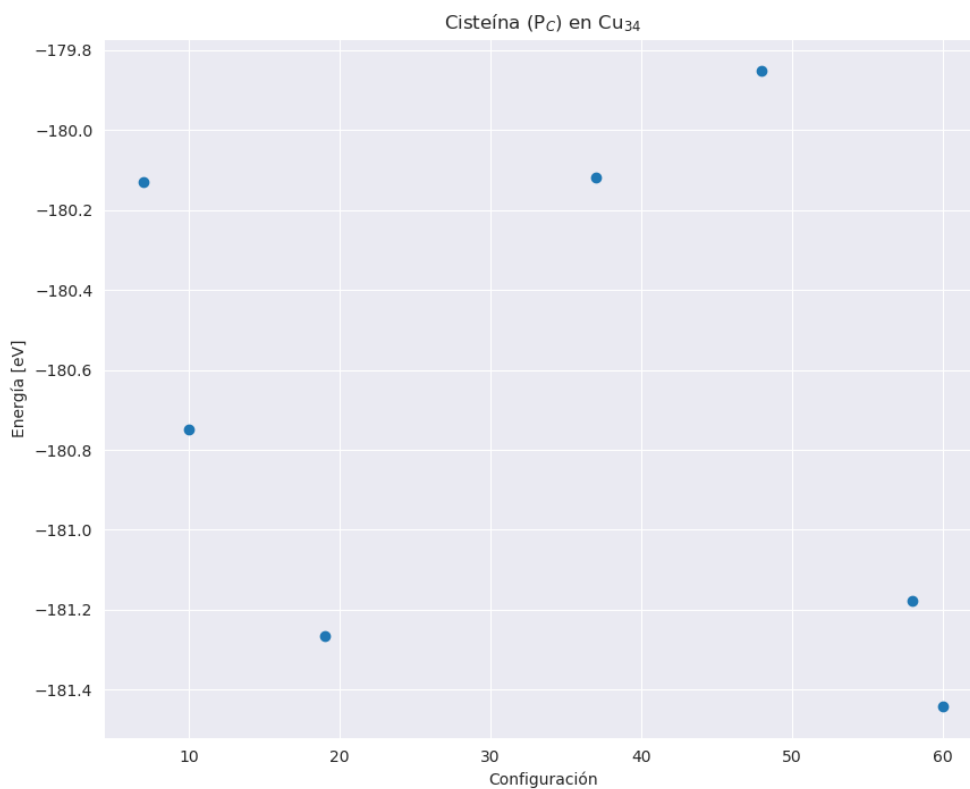


Fig. 5.28: Diagrama de dispersión de energías. En el eje X se representa cada iteración (configuración) y en Y su correspondiente energía.

5.9.1. Análisis geométrico

Tabla 5.8: Cambios en longitudes de enlace y ángulos entre átomos de Cisteína P_C en Cu_{34}

| Enlace | Long [Å] previa | Long [Å] posterior | Diferencia | Átomos | Ángulo previo | Ángulo posterior | Diferencia |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--|---------------|------------------|------------|
| C ₁ -C ₂ | 1.543 | 1.571 | +0.028 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 107.4 | 111.6 | +4.2° |
| C ₂ -C ₃ | 1.551 | 1.556 | +0.005 | O _N -C ₃ -O _H | 124.3 | 128.6 | +4.3° |
| S-Cu | N/A | 2.205 | N/A | S-C ₁ -C ₂ | 114.8 | 114.6° | -0.2° |
| S-C ₁ | 1.826 | 1.833 | +0.007 | N-C ₂ -C ₁ | 113.1° | 111.2° | -1.9° |
| N-C ₂ | 1.473 | 1.501 | +0.028 | N-C ₂ -C ₃ | 109.0° | 107.2° | -1.8° |
| O _N -C ₃ | 1.346 | 1.312 | -0.034 | O _N -C ₃ -C ₂ | 112.8° | 113.5° | +0.7° |
| O _H -C ₃ | 1.217 | 1.213 | -0.004 | O _H -C ₃ -C ₂ | 122.9° | 117.9° | -5° |
| O _N -Cu | N/A | 1.989 | N/A | C ₃ -O _N -Cu | N/A | 122.4° | N/A |
| O _H -Cu | N/A | 3.492 | N/A | C ₃ -O _H -Cu | N/A | N/A | N/A |

En esta ocasión se observa que el ángulo C₁-C₂-C₃ ha aumentado 4.2°, una cantidad considerable y que es similar a lo observado para la cisteína P_C en oro, en la que este ángulo tuvo un aumento de 4.1°. Se obtiene un enlace O_N-Cu que posiblemente sea el responsable del cambio en los ángulos O_N-C₃-O_H y O_H-C₃-C₂ (de +4.3° y -5° respectivamente), ambos relacionados con el grupo carboxilo. Esta vez el grupo amino se ha reducido solamente 1.8°, lo que contrasta con el rotámero P_H también en cobre, en el que se redujo 5.7°, esto es posible que tenga su explicación en el análisis electrónico. La longitud de los enlaces no cambió mucho, el O_N-C₃ experimentó el mayor cambio, una reducción de 0.004 Å. Mientras que la nanopartícula redujo su longitud promedio de enlaces Cu-Cu 0.01387 Å.

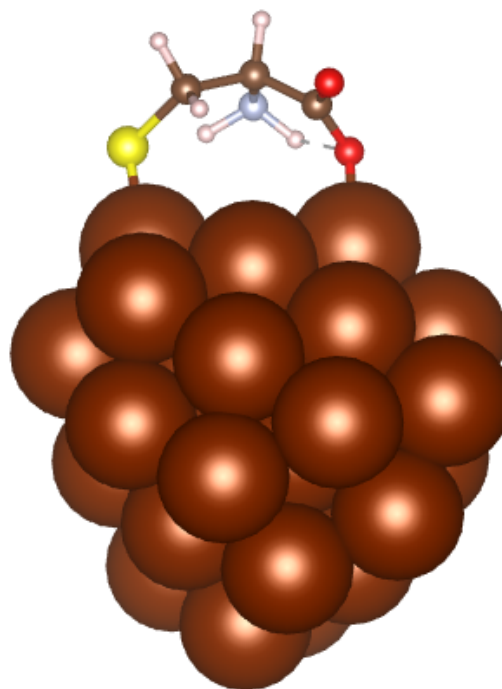


Figura 5.29: Configuración de mínima energía encontrada para cisteína P_C en Cu_{34} .

5.9.2. Análisis de estructura electrónica

Entre -1.5 eV y -0.5 eV podemos observar el traslape de los orbitales de nitrógeno con los de oxígeno mencionados anteriormente. Debajo de -2.0 eV podemos atribuir al enlace S-Cu estos traslapes de las densidades electrónicas del azufre y del cobre. Aunque anteriormente en el análisis geométrico se observó la presencia de un enlace O-Cu, de nueva cuenta parece complicado encontrar en la gráfica dónde está ese enlace. Se observa un pequeño traslape alrededor de -2.75 eV pero es muy pequeño como para asumir que es debido al enlace. Probablemente el enlace se encuentre entre 0.0 eV y -1.0 eV en donde se observan estados del oxígeno cercanos a los del cobre.

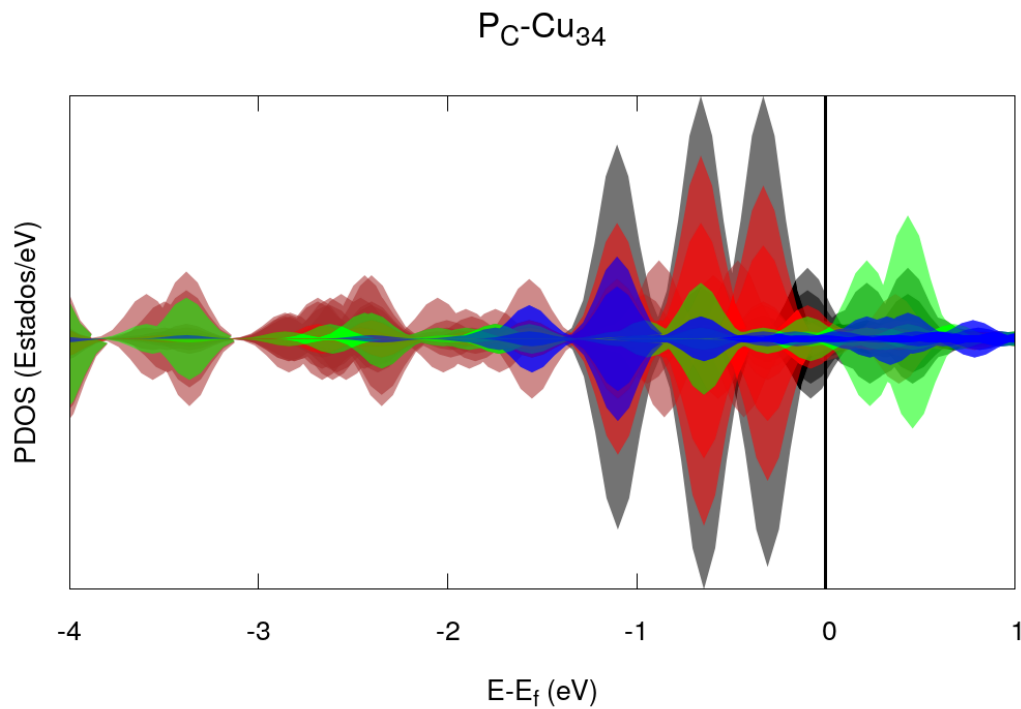


Fig. 5.30: Estructura electrónica del PC en cobre. Café: Cobre. Verde: Azufre. Negro: Carbono. Rojo: Oxígeno. Azul: Nitrógeno.

5.10. Cisteína (P_N) en cobre

Se han obtenido 43 configuraciones convergidas (67.1875%), de las cuales 15 son zwitteriónicas. Son más que en los otros rotámeros con cobre, pero siguen siendo pocas en comparación con las cantidades obtenidas con los otros metales. La energía promedio para este rotámero es de -179.1845 eV, con una desviación estándar de 0.26979 eV. El mínimo (con identificador 6) tiene energía -179.6814 eV, encontrándose a 0.4968 eV por debajo del promedio.

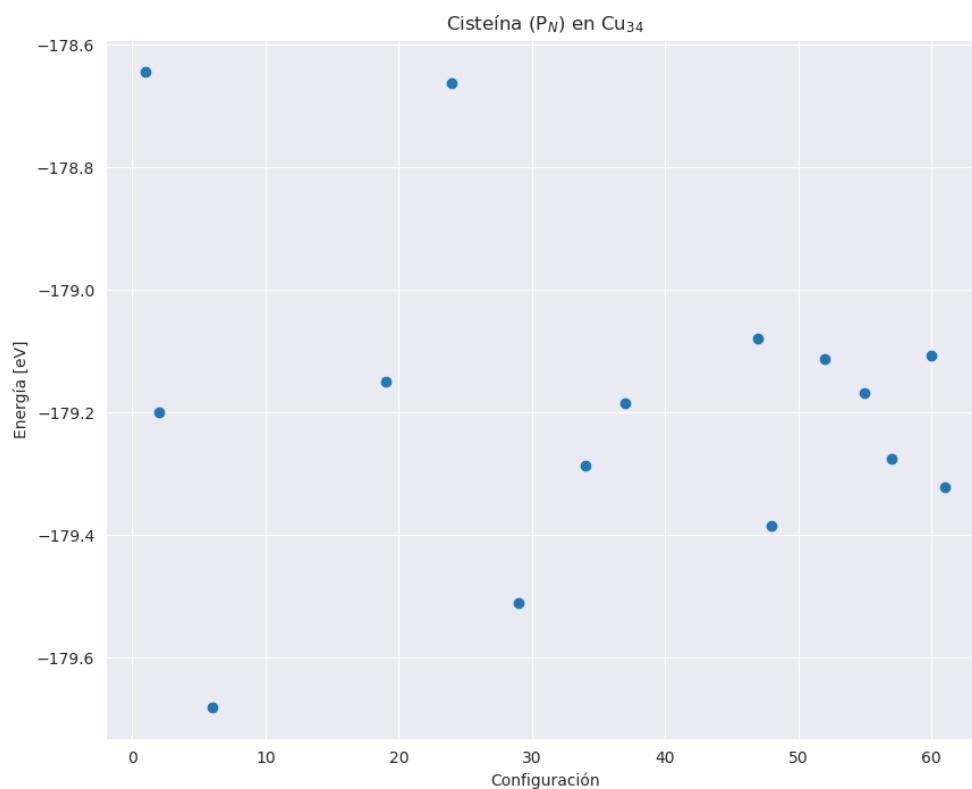


Fig. 5.31: Diagrama de dispersión de energías. En el eje X se representa cada iteración (configuración) y en Y su correspondiente energía.

5.10.1. Análisis geométrico

Tabla 5.9: Cambios en longitudes de enlace y ángulos entre átomos de Cisteína P_N en Cu₃₄

| Enlace | Long [Å] previa | Long [Å] posterior | Diferencia | Átomos | Ángulo previo | Ángulo posterior | Diferencia |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--|---------------|------------------|------------|
| C ₁ -C ₂ | 1.546 | 1.498 | -0.048 | C ₁ -C ₂ -C ₃ | 110.3° | 117.9° | +7.6° |
| C ₂ -C ₃ | 1.547 | 1.533 | -0.014 | O _N -C ₃ -O _H | 122.5° | 127.4° | +4.9° |
| S-Cu | N/A | — | N/A | S-C ₁ -C ₂ | 115.4 | 103.1° | -12.3° |
| S-C ₁ | 1.823 | 1.806 | -0.017 | N-C ₂ -C ₁ | 109.0° | 113.0° | +4° |
| N-C ₂ | 1.469 | 1.623 | +0.154 | N-C ₂ -C ₃ | 106.8° | 98.3° | -8.5° |
| O _N -C ₃ | 1.365 | 1.281 | -0.084 | O _N -C ₃ -C ₂ | 111.9° | 112.5° | +0.6° |
| O _H -C ₃ | 1.215 | 1.270 | +0.055 | O _H -C ₃ -C ₂ | 125.6° | 118.2° | -7.4° |
| O _N -Cu | N/A | 1.949 | N/A | C ₃ -O _N -Cu | N/A | 117.0° | N/A |
| O _H -Au | N/A | 2.019 | N/A | C ₃ -O _H -Cu | N/A | 119.3° | N/A |

Esta configuración resalta porque contrario a lo que se esperaba, no se ha adsorbido el grupo tiol en la superficie metálica, en cambio ambos átomos de oxígeno se han enlazado con los átomos de cobre. El enlace que más cambió fue el N-C₂ que aumentó 0.154 Å. Esta configuración es la que más ha experimentado cambios en su geometría, no tanto en la longitud de sus enlaces, sino por los cambios en sus ángulos, por ejemplo C₁-C₂-C₃ aumentó 7.9°, la mayor cantidad en todos los casos estudiados para ése ángulo, O_H-C₃-C₂ disminuyó 7.4°, atribuible a los enlaces del oxígeno-cobre, sin embargo S-C₁-C₂ se redujo 12.3° sin que exista una interacción directa entre el átomo de azufre con la superficie de cobre. Es probable que este sea un punto de equilibrio inestable o un mínimo local que dista mucho del global que podría estar en las configuraciones de los otros rotámeros. La longitud promedio Cu-Cu disminuyó 0.00679 Å.

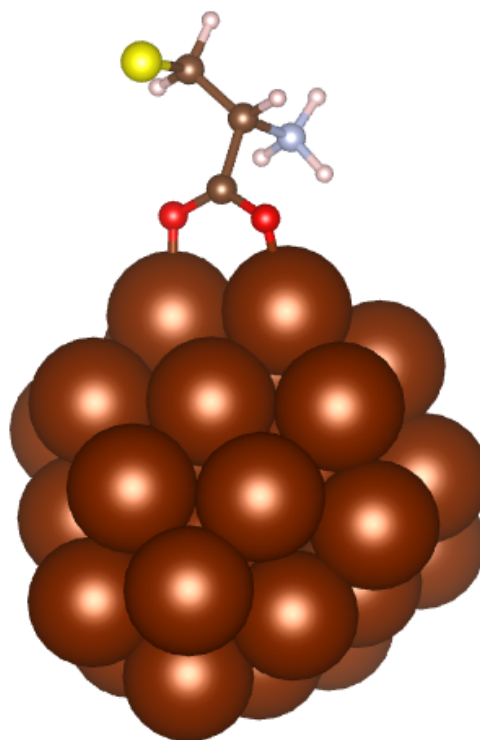


Figura 5.32: Configuración de mínima energía encontrada para cisteína P_N en Cu₃₄.

5.10.2. Análisis de estructura electrónica

En esta ocasión se representa la densidad electrónica del cobre en color amarillo para que contraste bien con el color rojo del oxígeno. Como era de esperarse de acuerdo con el análisis geométrico anterior, no hay evidencia de un enlace azufre-cobre. En los casos anteriormente descritos se encontró por debajo de los -2.0 eV, mientras que aquí no hay tal traslape. Se puede apreciar entre -1.5 eV y -1.0 eV existe un traslape debido al enlace oxígeno cobre. Es posible ver que en el -1.0 eV, también hay un traslape de los electrones del nitrógeno con los del oxígeno.

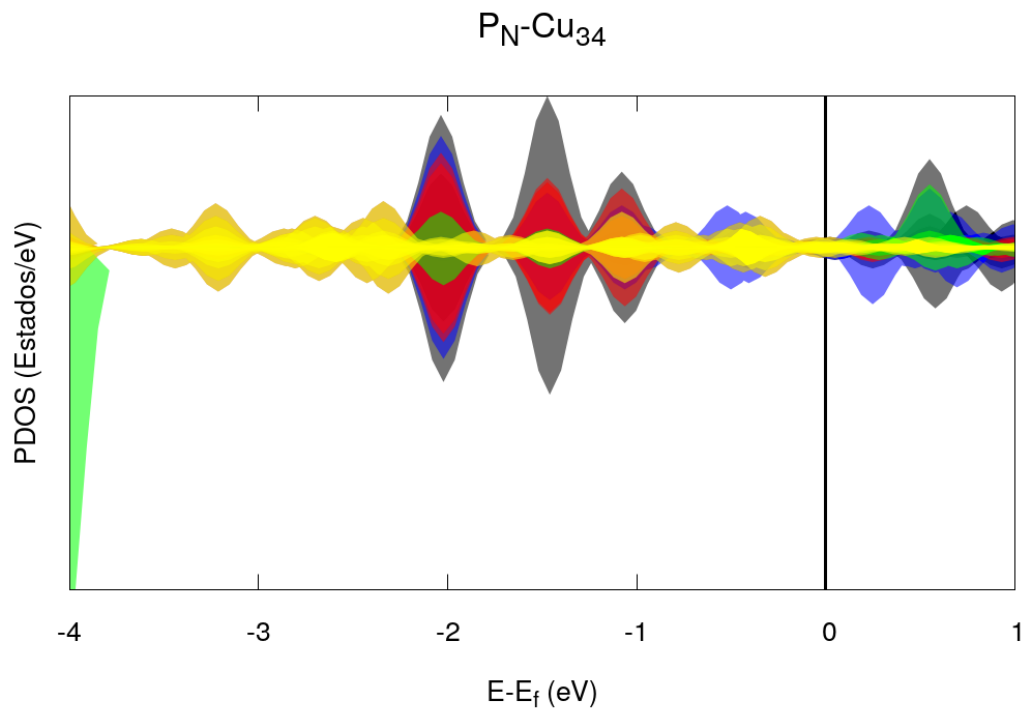


Fig. 5.33: Estructura electrónica del P_N en cobre. Amarillo: Cobre. Verde: Azufre. Negro: Carbono. Rojo: Oxígeno. Azul: Nitrógeno.

5.11. Comparación entre rotámeros de cisteína en Au_{34}

Se comparan las energías de las 3 configuraciones que han sido analizadas en las secciones 5.2 Cisteína (P_H), 5.3 Cisteína (P_C) y 5.4 Cisteína (P_N). Entre ellas la de mínima energía es la P_H , la configuración P_C se encuentra 0.54 eV por encima del mínimo y la P_N 0.88 eV encima de la P_H . El que el rotámero P_N se encuentre tan alejado del mínimo podría ser debido a que ninguno de los átomos de oxígeno se enlaza con los átomos de metal, mientras que por ejemplo el rotámero P_H si tiene un enlace, lo que contribuye a la energía total. En general se puede observar que el oro no muestra una gran afinidad por los átomos de oxígeno, como sí lo tiene por los de azufre, esto se pudo observar en los análisis de estructura electrónica. La poca afinidad del oro por el oxígeno se hace más evidente cuando se compara la figura 5.34 con la 5.35 y 5.36, en las que se hace la misma comparación, pero para las configuraciones obtenidas de plata y cobre respectivamente.

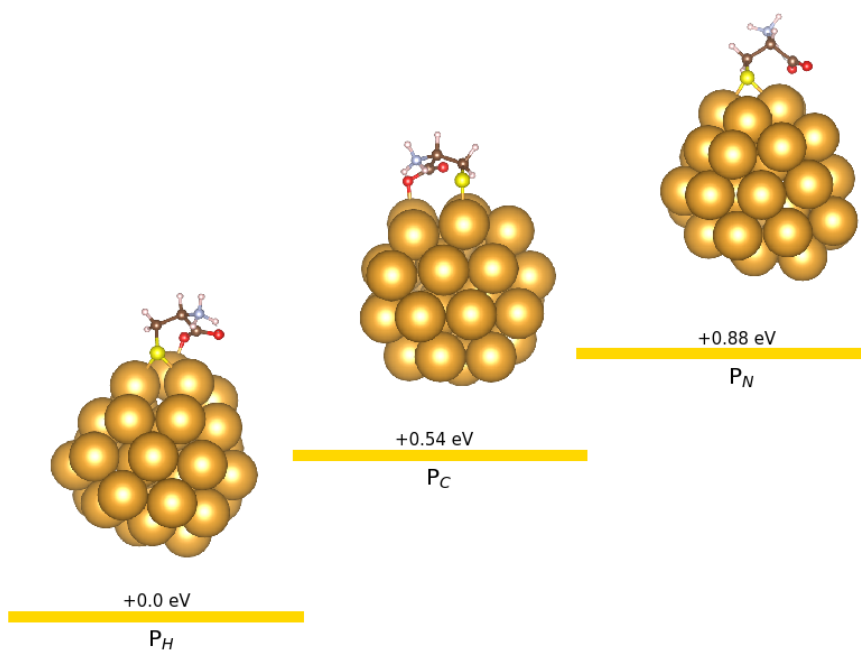


Fig. 5.34: Comparación entre la adsorción de los 3 rotámeros de la cisteína en Au_{34} .

5.12. Comparación entre rotámeros de cisteína en Ag_{34}

Se comparan las energías solamente de los 3 mínimos analizados en las secciones 5.5. *Cisteína (P_H) en plata*, 5.6. *Cisteína (P_C) en plata* y 5.7. *Cisteína (P_N) en plata*. Se observa que el orden en el que se distribuyen las energías de los 3 rotámeros es idéntico a como ocurrió con el oro, pese a ello hay una diferencia considerable y es que los átomos de oxígeno muestran una mayor afinidad por la plata, esto se analizó en las secciones de estructura electrónica de cada configuración. Una mayor afinidad lleva a la formación de enlaces y vemos que mientras en P_H -Au solo se forma un enlace, en P_H -Ag hay dos enlaces claramente definidos en su PDOS, mismos que también se aprecian en la figura 5.35. Dicho esto resulta natural pensar que la diferencia de energía de P_C con P_H es debida a que la primera tiene un solo enlace y la segunda dos. La posición del grupo carboxilo en el rotámero P_C facilita que un átomo de oxígeno interactúe con el metal y el otro quede alejado de la superficie como puede observarse en la figura 5.35.

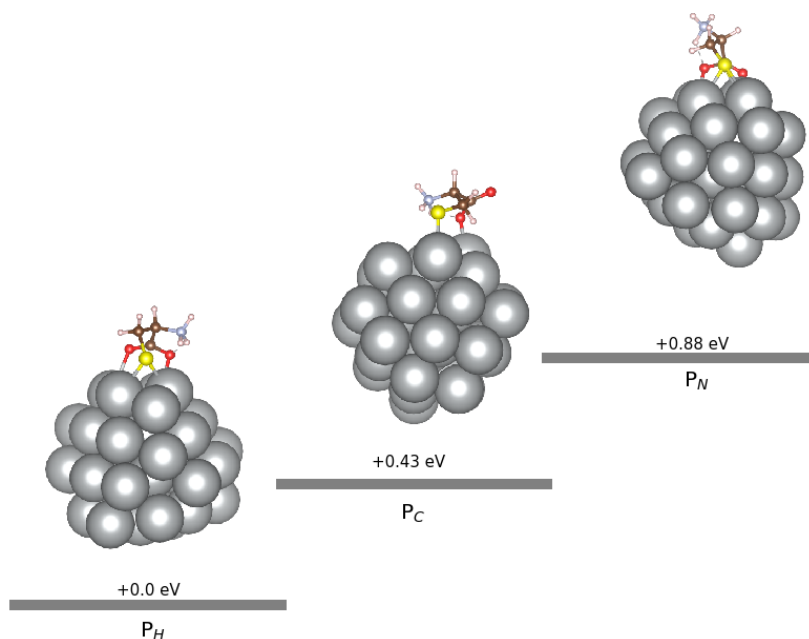


Fig. 5.35: Comparación entre la adsorción de los 3 rotámeros de la cisteína en Ag_{34} .

5.13. Comparación entre rotámeros de cisteína en Cu_{34}

Por último se comparan las energías de las configuraciones analizadas en las secciones 5.8 *Cisteína (P_H) en cobre*, 5.9 *Cisteína (P_C) en cobre* y 5.10 *Cisteína (P_N) en cobre*. Podemos observar un caso excepcional: el rotámero P_N no se ha adsorbido a través del átomo de azufre, en cambio se han formado dos enlaces con los átomos de cobre ($\text{O}_N\text{-Cu}$ y $\text{O}_H\text{-Cu}$). Con oro y plata la diferencia de energías entre P_N y P_H era, en ambos casos, de +0.88 eV, con el cobre esta diferencia se ha dilatado hasta +2.18 eV. Como en el caso de la plata, el rotámero P_H forma dos enlaces con el metal y P_C solamente 1, lo que podría explicar la diferencia de energías entre estos rotámeros. Algo interesante que hay que remarcar es que el P_C se adsorbe a través del O_N en los 3 metales (ésto se ha mostrado ya en sus respectivos análisis geométricos).

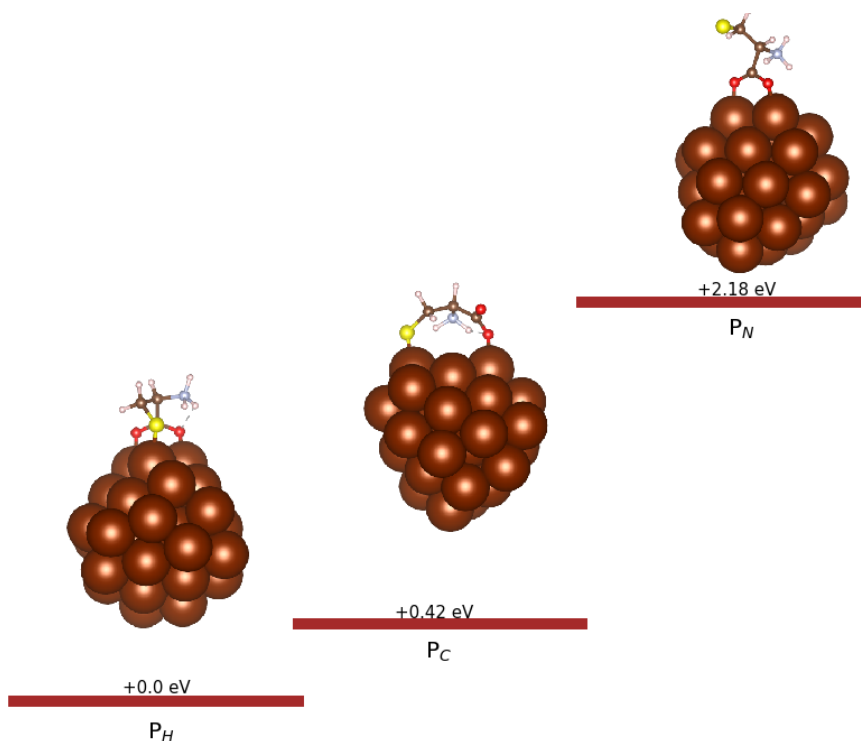


Fig.5.36: Comparación entre la adsorción de los 3 rotámeros de la cisteína en Cu_{34} .

5.14. Energías de adsorción

Para poder comparar la interacción entre los 3 metales estudiados es necesario calcular la energía de adsorción, para ello se utiliza la definición dada por Pérez L.A. *et al* (2009) [66]:

$$E_{ads} = E_{tot}(\text{Nanopartícula} + \text{Cisteína}) - E_{tot}(\text{Nanopartícula}) - E_{tot}(\text{Cisteína}) - \frac{1}{2}E_{tot}(\text{H}_2) \quad (5-1)$$

El último término es para considerar la deprotonación del grupo tiol. En la figura 5 es posible observar que el cobre tiene la interacción con la molécula más intensa, el oro interactúa con menor intensidad y en medio queda la plata.

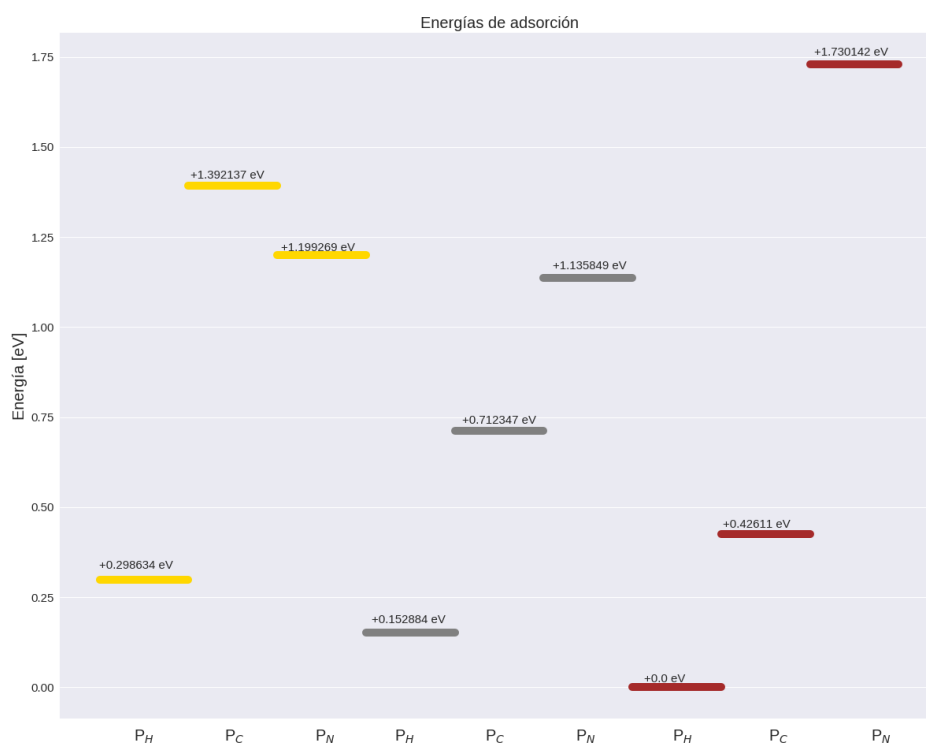


Figura 5.37: Comparación de las energías de adsorción de los 3 rotámeros en cada metal, en amarillo se representa el oro, en gris la plata y en café el cobre.

5.15. Poniendo a prueba las simulaciones

Las 9 configuraciones analizadas buscan simular los procesos de adsorción, para poder decir cuál de ellos modela mejor la realidad habrá que contrastarlos con mediciones experimentales, tales como la espectroscopía Raman, en la que es posible observar los modos vibracionales de la molécula, lo que está fuertemente relacionado con las longitudes de enlace y los ángulos formados entre los átomos. Así que las tablas con información geométrica, junto con el análisis electrónico (que sirvió para poder aclarar si hay o no enlaces) serán de utilidad en análisis de espectros Raman experimentales.

Supongamos por ejemplo que lo que ocurre en la realidad para el caso de la plata es modelado correctamente por la configuración $P_{\text{H}}\text{-Ag}$, en la que se encontró que tiene un enlace S-Ag y dos O-Ag, entonces en el espectro Raman experimental se observarán las señales correspondientes a tales enlaces.

Además, dadas unas coordenadas atómicas es posible simular su espectro Raman, esto queda fuera del alcance y objetivos de esta tesis, pero las coordenadas de las configuraciones encontradas (Apéndice B), serán usadas para calcular los espectros Raman que serán contrastados con lo que se obtenga experimentalmente, para, de esta manera, determinar cuáles de los modelos presentados es el que mejor representa a la realidad.

Otra manera de contrastar estos resultados teóricos con resultados experimentales es a través del cálculo del espectro UV-Vis con la metodología de la Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo, que puede calcular las excitaciones del sistema descrito por las coordenadas provistas (Apéndice B) lo que genera un espectro uv-vis teórico de las configuraciones encontradas, que puede ser contrastado con los espectros uv-vis obtenidos experimentalmente, ésto también queda fuera de los objetivos de esta tesis.

Capítulo 6

Conclusiones

A partir del estudio experimental realizado por Rodriguez-Zamora, *et al* (2019) [1] se propuso entender cómo se adsorben las moléculas de cisteína en las nanopartículas de oro, plata y cobre. El experimento dió las directrices del presente estudio computacional, a saber, el estado deprotonado y zwitteriónico de la molécula, el tamaño del modelo de nanopartícula y la necesidad de analizar cada rotámero independientemente [1].

De manera general, para conocer cómo es la interacción de una molécula y una nanopartícula se realizan cálculos de relajación iónica colocando a la molécula en diferentes posiciones en distintos sitios de la nanopartícula, la configuración que tenga la energía total mínima es candidato a ser la estructura que se encuentre en los experimentos. Con el objetivo de que la búsqueda de los mínimos sea computacionalmente eficiente se implementó un algoritmo *Random Search*, que recibe como input las coordenadas en formato `*.xyz` de la molécula a estudiar y del modelo de nanopartícula, el algoritmo genera las diferentes configuraciones de la molécula, las relaja usando VASP y devuelve una lista en formato `*.csv` con todas las energías obtenidas, de esta lista se escoge la configuración de mínima energía. Es muy importante recalcar que este algoritmo implementado (Apéndice A) funciona para cualquier molécula y nanopartícula que el usuario desee.

Con esta herramienta fue posible realizar la búsqueda de los 9 posibles candidatos (los 3 rotámeros, cada uno en oro, plata y cobre), mismos a los que se les ha medido longitudes de enlace y ángulos diedros, pues como se mencionó desde la introducción, se tiene la intención de utilizar la espectroscopía Raman para poder decidir cuál o cuáles de estos modelos representa mejor la realidad. Los análisis de estructura electrónica se hicieron para confirmar o descartar la existencia de enlaces cuando no resultaba claro del análisis geométrico.

6.1. Sobre el algoritmo implementado

Como se discutió en la sección 2.7.3. *Random Search*) el algoritmo tiene muy altas probabilidades de encontrar un mínimo global o al menos de acercarse bastante [40].

El hecho de que esté implementado en `C` y `Bash` garantiza la portabilidad del código. No requiere software especial, pues estos lenguajes gozan de gran estabilidad y son estándares en todas las computadoras. Por la forma en cómo se implementó el código se garantiza su reusabilidad: si en investigación futura se desea analizar la adsorción de otra molécula en cualquier otra nanopartícula, basta con cambiar las coordenadas de *input* y ajustar las variables descritas en la sección 3.5. *Uso* de acuerdo con el nuevo sistema a estudiar.

Además, la generación automática de estructuras para la búsqueda tiene grandes ventajas sobre hacerlo manualmente. Es mucho más fácil darle coordenadas como *input* al código y correrlo que generar a mano N configuraciones con algún software como Avogadro y luego ejecutar la relajación, también manualmente, con VASP.

A priori se puede tener alguna intuición sobre los mecanismos de adsorción o incluso se puede disponer de información obtenida en estudios previos, lo que puede llevar a desviar la atención a solamente cierto tipo de configuraciones e ignorar otras, sesgando la búsqueda. La automatización evita la formación de este tipo de sesgos.

6.2. Sobre la adsorción de cisteína

Se mencionó en la introducción y en la sección de metodología al estudio de Yao, G. *et al* (2018) como antecedente directo de este trabajo, en el que se usó el Au₉, que si bien disminuye considerablemente el costo computacional de los cálculos, podría tener efectos negativos sobre la verosimilitud del modelo de nanopartícula, pues experimentalmente suelen ser del orden de nanómetros. La razón por la que se usó Au₃₄ como modelo es que es lo suficientemente chico como para ser computacionalmente barato y lo suficientemente grande para tener diversidad de facetas (que experimentalmente podrían aparecer) y una superficie tal que la molécula tenga libertad de adsorberse sin verse limitada por los bordes de la nanopartícula, haciendo así una simulación más realista sin aumentar demasiado el costo.

Existen estudios anteriores al de Yao relacionados con la cisteína en nanopartículas de oro, como el de Pelayo, J. J. *et al* (2015) [67], el de Pérez L.A. *et al.*, (2009) [66] y López-Lozano, X. *et al* (2006) [68], sin embargo, en éstos se analiza la cisteína en estado deprotonado pero no-zwitteriónico y no hay ningún estudio previo de cisteína que se extienda también a plata y cobre. Por lo que los resultados aquí presentados son novedosos en el área. La metodología también es novedosa pues en investigaciones anteriores la búsqueda se hacía manualmente.

El rotámero P_H minimiza en los 3 metales la energía del sistema, debido a que su geometría permite la interacción del átomo de azufre y la de los dos átomos de oxígeno, aumentando así su energía de enlace, por esta razón las configuraciones P_H son fuertes candidatos para describir los mecanismos de adsorción. Otro buen candidato es el rotámero P_C, en los 3 casos se adsorbe a través del azufre y del O_N, que en los tres metales se encuentra bastante cerca en energía del P_H. No parece haber similitudes entre los 3 metales con el rotámero P_N pues en estos casos se encuentra muy lejos del mínimo energético (en el caso más dramático, el del cobre la diferencia de energía total es de 2.18 eV). Como investigación posterior a esta tesis se planea calcular el espectro Raman de las coordenadas obtenidas, para así compararlas con los espectros obtenidos experimentalmente, para lo que también será útil la información geométrica obtenida a lo largo del capítulo 5.

Apéndice A

Código fuente

Todo el código se encuentra disponible junto con las instrucciones para usarlo en [Github](https://github.com/J-Fabila/MolecularAdsorption) (<https://github.com/J-Fabila/MolecularAdsorption>)

J-Fabila / MolecularAdsorption Unwatch 1 Star 0 Fork 0

<> Code Issues 1 Pull requests 0 Actions Projects 0 Wiki Security 0 Insights Settings

This is a C-Bash code to generate initial configurations for the study of adsorption of molecules in metallic clusters [Edit](#)

[Manage topics](#)

132 commits 1 branch 0 packages 0 releases 1 contributor GPL-3.0

Branch: master New pull request Create new file Upload files Find file Clone or download

| File | Commit Message | Time Ago |
|-------------------|--|----------------------------------|
| J-Fabila | Delete configuration.xyz | Latest commit 6ec7981 1 hour ago |
| Energies | Add files via upload | 2 hours ago |
| Programs | Update and rename MolecularAdsorption-Cluster-version/Programs/oprota... | 2 hours ago |
| auxiliar_programs | Rename MolecularAdsorption-Cluster-version/auxiliar_programs/distanci... | 2 hours ago |
| LICENSE | Initial commit | 17 months ago |
| README.md | Update README.md | 3 hours ago |
| adsorption.sh | Update and rename MolecularAdsorption-Cluster-version/adsorption.sh t... | 3 hours ago |
| cluster.xyz | Rename MolecularAdsorption-Cluster-version/cluster.xyz to cluster.xyz | 3 hours ago |
| molecule.xyz | Rename MolecularAdsorption-Cluster-version/molecule.xyz to molecule.xyz | 3 hours ago |

Apéndice B

Archivos y parámetros usados

B.1. INCAR

```
#DFT calculation
ISTART = 0
ICHARG = 2
ISPIN  = 2
INIWAV = 1

#Paralelization...depends on your system
NCORE  = 32

#Electronic Relaxation
ENCUT  = 450
NELM   = 40
EDIFF  = 1E-4
PREC   = Normal

#Ionic relaxation
IBRION = 2
ISIF   = 2
```

```
NSW      = 1000
POTIM    = 0.5
#Real space projection
LREAL    = .FALSE.
#Smearing
ISMEAR   = 1
SIGMA    = 0.01
#Wavefunctions
LWAVE    = .FALSE.
LCHARG   = .FALSE.
LVTOT    = .FALSE.
#Dispersion
IVDW     = 21
```

B.2. KPOINTS

```
stnd (Automatic mesh)
0
Monkhorst Pack
1 1 1
0 0 0
```

B.3. Variables del algoritmo de búsqueda

```
#!/bin/bash

#####
##### INPUT #####
#####

#/****** SYSTEM *****/#

Nit=10      #Number of configurations over each point around the cluster
Ntheta=2    #Number of steps around the cluster in theta
Nphi=4      #Number of steps around the cluster in phi
rsep=0      #Maximun separation (A) between cluster surface and molecule

#/****** VASP CONFIGURATION *****/#

Project_Name=Au-AntipnL      #A new directory will be created
Pseudo_Dir=/home/lopb_g/jrff_a/tmpu/pseudos #Necessary for POTCAR file
pseudotype=                  #Blank for PBE
Vect1=" 25.0000000  0.0000000  0.0000000  " #Vectors for POSCAR file
Vect2=" 0.0000000  25.0000000  0.0000000  "
Vect3=" 0.0000000  0.0000000  25.0000000  "
Scale_factor=1
IncarFile=/home/lopb_g/jrff_a/Cisteina/vcluster/INCAR
KpointsFile=/home/lopb_g/jrff_a/Cisteina/vcluster/KPOINTS
```

B.4. Archivos de coordenadas iniciales

B.4.1. Cisteína P_C

13

C 1.95407 1.58263 6.15768
C 0.95399 2.16085 7.19262
C -0.4274 2.23368 6.50946
H -0.76685 1.21198 6.29877
H 0.90733 1.43967 8.02332
H -0.36086 2.74864 5.54176
N 1.44135 3.47364 7.65033
O 2.91352 2.46088 5.81216
O 1.85438 0.46075 5.69780
S -1.73429 3.02896 7.50680
H 1.47510 4.15016 6.82203
H 2.42269 3.36573 8.06292
H 0.78023 3.85849 8.39847

B.4.2. Cisteína P_H

13

C 0.04574 0.40058 0.32958
C -2.36195 0.14403 1.11100
S -3.13962 0.74576 -0.42531
O 0.23483 1.549960 0.69786
O 0.79154 -0.21422 -0.62637
C -1.00999 -0.55320 0.90564
H -3.06647 -0.56186 1.56350
H -2.25954 0.99180 1.79601
N -1.08340 -1.77227 0.034760
H -0.62057 -0.87835 1.877630
H -1.63875 -1.51860 -0.92796
H -1.63875 -2.60078 0.586789
H -0.02848 -2.12389 -0.216455

B.4.3. Cisteína P_N

13

| | | | |
|---|----------|---------|---------|
| C | 2.02076 | 1.55334 | 6.12213 |
| C | 1.00107 | 1.99735 | 7.19689 |
| C | -0.43793 | 1.90714 | 6.63900 |
| H | 1.10258 | 1.30289 | 8.04623 |
| H | -0.50221 | 2.44047 | 5.67933 |
| H | -1.12840 | 2.39988 | 7.33947 |
| N | 1.30284 | 3.39913 | 7.51588 |
| O | 2.52612 | 2.61631 | 5.43148 |
| O | 2.34440 | 0.40658 | 5.88538 |
| S | -1.05252 | 0.21936 | 6.32632 |
| H | 1.17938 | 3.99910 | 6.63856 |
| H | 2.31235 | 3.47681 | 7.86194 |
| H | 0.63661 | 3.74254 | 8.27949 |

B.4.4. Au₃₄

34

Relajacion_Dro(C3)

| | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|
| Au | -0.30107 | 0.198304 | 1.497404 |
| Au | 1.794683 | 4.044755 | -0.687826 |
| Au | 0.197300 | 3.358860 | -2.954309 |
| Au | 3.291337 | 1.775604 | -0.096018 |
| Au | -2.655569 | 2.438199 | 1.164507 |
| Au | -2.279707 | -2.934408 | 0.499488 |
| Au | -3.736084 | 1.200470 | -1.049797 |
| Au | 2.741261 | 0.381708 | 2.261848 |
| Au | -0.840487 | -1.360596 | -3.637344 |
| Au | -1.645458 | 1.372595 | -3.288687 |
| Au | 0.330563 | -3.077404 | 1.380115 |
| Au | -2.177290 | 3.413260 | -1.458164 |
| Au | 3.484227 | -0.010963 | -2.341021 |
| Au | -0.876648 | 3.337276 | 3.095308 |
| Au | -2.613869 | -3.034319 | -2.288868 |
| Au | -1.455126 | -0.567318 | -0.931211 |
| Au | 4.083572 | -0.862429 | 0.167973 |
| Au | -3.392599 | -0.232517 | 1.413601 |
| Au | 0.731689 | 1.293661 | 3.933607 |
| Au | 2.929476 | -2.418417 | 2.092734 |
| Au | 1.027182 | 0.669693 | -3.599756 |
| Au | -0.113779 | -3.281673 | -1.355312 |
| Au | 1.742482 | -2.007999 | -3.004900 |
| Au | 1.311786 | -0.620192 | -0.532803 |
| Au | 1.581646 | 2.884422 | 1.815700 |
| Au | -0.592972 | 4.302226 | 0.582651 |
| Au | -3.498869 | -0.561642 | -3.194599 |
| Au | -1.694403 | -1.841600 | 2.939871 |
| Au | 0.920927 | -1.394638 | 3.590024 |
| Au | -4.347216 | -1.524803 | -0.730921 |
| Au | 2.841523 | 2.586374 | -2.746542 |
| Au | -2.063339 | 0.879579 | 3.521162 |
| Au | 0.042143 | 1.778809 | -0.688072 |
| Au | 2.488384 | -3.122990 | -0.541836 |

B.4.5. Ag₃₄

34

Relajacion_Plata(C3)

| | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|
| Ag | -0.303432 | 0.104607 | 1.516156 |
| Ag | 1.831572 | 4.056553 | -0.723743 |
| Ag | 0.223330 | 3.379147 | -2.941465 |
| Ag | 3.221960 | 1.726225 | -0.139685 |
| Ag | -2.470459 | 2.352587 | 1.123578 |
| Ag | -2.305403 | -2.960938 | 0.495036 |
| Ag | -3.769138 | 1.200883 | -1.064552 |
| Ag | 2.664128 | 0.343683 | 2.229080 |
| Ag | -0.852676 | -1.377337 | -3.658480 |
| Ag | -1.662577 | 1.354275 | -3.165543 |
| Ag | 0.357877 | -2.880405 | 1.331786 |
| Ag | -2.215744 | 3.478051 | -1.464422 |
| Ag | 3.540967 | -0.016111 | -2.343040 |
| Ag | -0.869722 | 3.438616 | 3.149904 |
| Ag | -2.668501 | -3.070456 | -2.324469 |
| Ag | -1.564762 | -0.626915 | -0.988890 |
| Ag | 4.096843 | -0.895939 | 0.199238 |
| Ag | -3.294855 | -0.288784 | 1.368327 |
| Ag | 0.717898 | 1.338829 | 3.958176 |
| Ag | 2.991043 | -2.451618 | 2.182596 |
| Ag | 1.021663 | 0.675627 | -3.391226 |
| Ag | -0.121124 | -3.163073 | -1.389526 |
| Ag | 1.786223 | -2.033810 | -3.063580 |
| Ag | 1.311102 | -0.615646 | -0.629660 |
| Ag | 1.510290 | 2.849101 | 1.767073 |
| Ag | -0.566671 | 4.354232 | 0.581629 |
| Ag | -3.553795 | -0.592619 | -3.228058 |
| Ag | -1.712816 | -1.890015 | 2.995305 |
| Ag | 0.931149 | -1.382042 | 3.645453 |
| Ag | -4.402803 | -1.557676 | -0.760433 |
| Ag | 2.944111 | 2.623218 | -2.794378 |
| Ag | -2.036800 | 0.893464 | 3.540283 |
| Ag | -0.038994 | 1.814291 | -0.659609 |
| Ag | 2.515799 | -3.118120 | -0.524858 |

B.4.6. Cu₃₄

34

Relajacion_Cobre(C3)

| | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|
| Cu | -0.292124 | 0.171203 | 1.335071 |
| Cu | 1.642017 | 3.597795 | -0.631737 |
| Cu | 0.163475 | 3.032225 | -2.549572 |
| Cu | 2.782859 | 1.512437 | -0.156231 |
| Cu | -2.112642 | 2.026405 | 0.933099 |
| Cu | -2.036966 | -2.547573 | 0.415930 |
| Cu | -3.296787 | 1.073604 | -0.965954 |
| Cu | 2.285834 | 0.312950 | 1.919267 |
| Cu | -0.759008 | -1.193562 | -3.208754 |
| Cu | -1.476013 | 1.231503 | -2.791033 |
| Cu | 0.292876 | -2.416597 | 1.104818 |
| Cu | -1.983479 | 3.075041 | -1.301722 |
| Cu | 3.071978 | -0.046835 | -2.048605 |
| Cu | -0.778278 | 2.985600 | 2.687900 |
| Cu | -2.339298 | -2.649164 | -2.021902 |
| Cu | -1.366034 | -0.514368 | -0.878120 |
| Cu | 3.621413 | -0.734314 | 0.188344 |
| Cu | -2.896395 | -0.239368 | 1.197028 |
| Cu | 0.659749 | 1.228206 | 3.466933 |
| Cu | 2.555226 | -2.096977 | 1.851177 |
| Cu | 0.849942 | 0.604224 | -2.902866 |
| Cu | -0.101774 | -2.747515 | -1.250444 |
| Cu | 1.540862 | -1.762863 | -2.733253 |
| Cu | 1.162212 | -0.547611 | -0.524006 |
| Cu | 1.283595 | 2.506677 | 1.503315 |
| Cu | -0.502632 | 3.826426 | 0.430392 |
| Cu | -3.089874 | -0.501554 | -2.839262 |
| Cu | -1.523216 | -1.657726 | 2.602834 |
| Cu | 0.753356 | -1.156820 | 3.174006 |
| Cu | -3.846102 | -1.308397 | -0.690109 |
| Cu | 2.509786 | 2.279642 | -2.441021 |
| Cu | -1.756580 | 0.762049 | 3.116339 |
| Cu | 0.000995 | 1.626795 | -0.636131 |
| Cu | 2.236711 | -2.669643 | -0.527729 |

B.5. Archivos de coordenadas finales

B.5.1. $P_C \oplus Au_{34}$

47

| | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| Au 11.939038 11.978961 13.484229 | Au 13.422473 11.506243 11.274114 |
| Au 14.020501 15.997234 11.035963 | Au 13.620007 14.827106 13.557154 |
| Au 12.481279 14.778027 8.891374 | Au 11.545746 16.238024 12.302244 |
| Au 15.355515 13.639876 11.830346 | Au 8.628856 11.108437 8.797929 |
| Au 9.471132 14.481370 12.982380 | Au 10.290756 10.243299 15.026077 |
| Au 9.752607 8.878924 12.708622 | Au 12.921290 10.709958 15.773380 |
| Au 8.627736 13.048424 10.808744 | Au 7.830060 10.384459 11.344983 |
| Au 14.804326 12.408888 14.288322 | Au 15.103741 14.157444 9.157572 |
| Au 11.291686 10.254511 8.445512 | Au 10.089253 13.018143 15.377905 |
| Au 10.531350 12.985638 8.606342 | Au 11.680732 13.607078 11.305533 |
| Au 12.372397 8.887048 13.650875 | Au 14.502851 8.888432 11.761133 |
| Au 9.933843 15.395199 10.154181 | C 10.699531 17.470785 8.042593 |
| Au 15.716929 11.563803 9.721037 | C 11.797070 18.560284 8.277122 |
| Au 11.258513 15.467626 14.899810 | C 13.245432 17.964020 8.270788 |
| Au 9.503434 8.681397 9.884932 | H 13.871424 18.516617 7.557111 |
| Au 10.693135 11.034974 11.170249 | H 11.708258 19.306231 7.480182 |
| Au 16.211779 11.031552 12.344139 | H 13.196824 16.923874 7.905933 |
| Au 8.646957 11.847559 13.421491 | H 10.596767 18.625626 9.858339 |
| Au 12.817104 13.446717 15.879772 | H 11.283799 20.196131 9.545076 |
| Au 14.962880 9.632712 14.351384 | H 12.297012 18.984266 10.230630 |
| Au 13.263438 12.179216 8.337311 | N 11.468500 19.191460 9.592206 |
| Au 11.978991 8.408885 10.918572 | O 9.842533 17.394852 9.032295 |
| Au 13.843929 9.574811 9.171668 | O 10.753941 16.806074 7.008355 |
| | S 14.124630 18.053694 9.871614 |

B.5.2. $P_C \oplus Ag_{34}$

47

Iteracion 11

| | | | | | | | |
|--|----|-----------|-----------|-----------|--|--|--|
| | Ag | -1.237812 | 4.535685 | 0.635502 | | | |
| | Ag | -3.465979 | -0.829285 | -3.090195 | | | |
| | Ag | -1.659241 | -2.125652 | 3.194601 | | | |
| | Ag | 1.023060 | -1.683071 | 3.868470 | | | |
| | Ag | -4.336239 | -1.892372 | -0.606834 | | | |
| | Ag | 2.757620 | 2.851350 | -2.123089 | | | |
| | Ag | -1.970808 | 0.778922 | 3.607918 | | | |
| | Ag | -0.485039 | 1.646273 | -0.356514 | | | |
| | Ag | 2.658379 | -3.102465 | -0.356934 | | | |
| | C | -0.833469 | 7.056179 | 2.502366 | | | |
| | C | 0.070629 | 6.705197 | 3.717624 | | | |
| | C | 1.477399 | 6.258221 | 3.200167 | | | |
| | H | 2.133690 | 7.135808 | 3.212406 | | | |
| | H | 0.164758 | 7.557458 | 4.400959 | | | |
| | H | 1.393831 | 5.926854 | 2.156624 | | | |
| | H | -1.282217 | 5.229996 | 3.725181 | | | |
| | H | -1.050421 | 5.847215 | 5.305102 | | | |
| | H | 0.211994 | 4.867292 | 4.639457 | | | |
| | N | -0.581919 | 5.565026 | 4.441032 | | | |
| | O | -1.663628 | 6.092455 | 2.195668 | | | |
| | O | -0.661989 | 8.136499 | 1.934539 | | | |
| | S | 2.226939 | 4.928738 | 4.207644 | | | |
| | Ag | -0.211651 | -0.234327 | 1.727385 | | | |
| | Ag | 1.384434 | 3.666419 | 0.164845 | | | |
| | Ag | 0.043499 | 3.412835 | -2.391399 | | | |
| | Ag | 3.343458 | 1.740542 | 0.361210 | | | |
| | Ag | -2.821402 | 2.199714 | 1.281996 | | | |
| | Ag | -2.158253 | -3.177767 | 0.649406 | | | |
| | Ag | -3.879236 | 0.846994 | -0.895428 | | | |
| | Ag | 2.702500 | 0.159800 | 2.509665 | | | |
| | Ag | -0.681959 | -1.418484 | -3.478716 | | | |
| | Ag | -1.669676 | 1.225337 | -3.005608 | | | |
| | Ag | 0.499289 | -3.084038 | 1.505157 | | | |
| | Ag | -2.602499 | 3.244117 | -1.368320 | | | |
| | Ag | 3.616451 | 0.230112 | -2.027252 | | | |
| | Ag | -0.229507 | 2.571003 | 2.269386 | | | |
| | Ag | -2.461832 | -3.255478 | -2.176802 | | | |
| | Ag | -1.550625 | -0.867952 | -0.828569 | | | |
| | Ag | 4.181399 | -0.912193 | 0.421995 | | | |
| | Ag | -3.268106 | -0.558451 | 1.541190 | | | |
| | Ag | 0.782240 | 1.049713 | 4.270468 | | | |
| | Ag | 3.127184 | -2.599266 | 2.355351 | | | |
| | Ag | 1.063767 | 0.799829 | -3.054991 | | | |
| | Ag | 0.083844 | -3.206333 | -1.255093 | | | |
| | Ag | 1.987671 | -1.898111 | -2.853275 | | | |
| | Ag | 1.359907 | -0.547235 | -0.474882 | | | |
| | Ag | 2.469558 | 2.967858 | 2.746180 | | | |

B.5.3. $P_C \oplus Cu_{34}$

47

Iteracion 61

| | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|
| Cu | -0.178139 | -0.102486 | 1.508895 |
| Cu | 1.683540 | 3.213177 | -0.721207 |
| Cu | 0.278389 | 2.465236 | -2.614525 |
| Cu | 2.767974 | 1.123058 | -0.102631 |
| Cu | -1.978941 | 1.707520 | 0.970296 |
| Cu | -1.941553 | -2.840406 | 0.867376 |
| Cu | -3.225391 | 0.654721 | -0.852087 |
| Cu | 2.322177 | 0.111178 | 2.082175 |
| Cu | -0.574617 | -1.707170 | -2.743685 |
| Cu | -1.356421 | 0.671595 | -2.650890 |
| Cu | 0.385885 | -2.704041 | 1.626673 |
| Cu | -1.867680 | 2.633269 | -1.337858 |
| Cu | 3.175054 | -0.520975 | -1.869793 |
| Cu | -0.719658 | 2.850603 | 2.676868 |
| Cu | -2.210218 | -3.296871 | -1.641882 |
| Cu | -1.357260 | -0.927521 | -0.586895 |
| Cu | 3.635255 | -1.084305 | 0.431221 |
| Cu | -2.816090 | -0.504799 | 1.445517 |
| Cu | 0.755934 | 1.179211 | 3.577832 |
| Cu | 2.661672 | -2.269299 | 2.324639 |
| Cu | 1.016863 | 0.063282 | -2.794050 |
| Cu | -0.023209 | -3.080564 | -0.710348 |
| Cu | 1.742735 | -2.474089 | -2.387478 |
| Cu | 1.196985 | -0.958250 | -0.444319 |
| Cu | 1.320357 | 2.276114 | 1.492711 |

| | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|
| Cu | -0.445780 | 3.544634 | 0.367102 |
| Cu | -2.934004 | -1.105490 | -2.563480 |
| Cu | -1.454794 | -1.804514 | 2.985845 |
| Cu | 0.815798 | -1.216223 | 3.525813 |
| Cu | -3.728699 | -1.738470 | -0.374178 |
| Cu | 2.652548 | 1.802513 | -2.432758 |
| Cu | -1.624342 | 0.629426 | 3.269621 |
| Cu | 0.078210 | 1.256692 | -0.546608 |
| Cu | 2.260352 | -3.074717 | 0.054623 |
| C | 1.104953 | -4.616001 | -4.253174 |
| C | 0.145156 | -5.793589 | -3.916800 |
| C | -1.361012 | -5.361387 | -4.024733 |
| H | -1.890074 | -6.059240 | -4.685873 |
| H | 0.343137 | -6.613340 | -4.619207 |
| H | -1.395733 | -4.374483 | -4.496750 |
| H | 1.245129 | -5.580603 | -2.249222 |
| H | 0.783453 | -7.230093 | -2.467958 |
| H | -0.416355 | -6.091646 | -1.954872 |
| N | 0.479220 | -6.256823 | -2.528933 |
| O | 1.871658 | -4.262579 | -3.248240 |
| O | 1.045755 | -4.128384 | -5.382446 |
| S | -2.268223 | -5.354820 | -2.431973 |

B.5.4. $P_H \oplus Au_{34}$

47

Au 11.806581 11.679099 13.576023
Au 14.257746 15.841394 11.731033
Au 12.814058 15.196541 9.457370
Au 15.530241 13.415037 12.328872
Au 9.577164 14.458693 13.239010
Au 9.739087 9.267179 12.492383
Au 8.138121 13.475294 11.177298
Au 14.782934 12.033975 14.616535
Au 11.452064 10.776515 8.500050
Au 10.993973 13.511041 8.432327
Au 12.196772 8.717906 13.530721
Au 10.279385 15.177216 10.569963
Au 15.826557 11.676426 10.009192
Au 11.364181 15.229581 15.198660
Au 9.469981 9.340591 9.703773
Au 10.592016 11.728718 11.039439
Au 16.099810 10.737514 12.537842
Au 8.744454 11.799482 13.340950
Au 12.755285 13.074136 16.153530
Au 14.787565 9.228084 14.393464
Au 13.587046 12.544640 8.554263
Au 11.881950 8.703949 10.737600
Au 13.948067 9.789770 9.155709
Au 13.390496 11.307828 11.417005
Au 13.896372 14.665477 14.192161

Au 11.714361 16.278751 12.709970
Au 8.832614 11.860917 8.769780
Au 10.153790 10.042428 15.105124
Au 12.796240 10.368518 15.844671
Au 7.522701 10.419696 11.378908
Au 15.396087 14.342795 9.709742
Au 10.060892 12.815966 15.507683
Au 12.312973 13.725455 11.881227
Au 14.406387 8.684426 11.716573
C 5.777347 10.273954 8.828424
C 5.325191 12.779088 9.253823
C 5.019606 11.569621 8.380939
H 4.627527 13.604882 9.055036
H 5.205052 12.468887 10.299504
H 3.941408 11.349820 8.397811
H 6.175695 12.474866 6.902263
H 4.685480 11.937021 6.294150
H 5.919248 10.748302 6.834913
N 5.444309 11.739211 6.950459
O 5.745177 10.010261 10.065899
O 6.314443 9.638389 7.875791
S 7.004730 13.490634 8.978680

B.5.5. $P_H \oplus Ag_{34}$

47

Iteracion 47

| | | | | | | | |
|--|----|-----------|-----------|-----------|--|--|--|
| | Ag | -0.504906 | 4.298822 | 0.447355 | | | |
| | Ag | -3.392107 | -0.855238 | -3.162100 | | | |
| | Ag | -1.705507 | -1.958803 | 3.166740 | | | |
| | Ag | 0.952562 | -1.478224 | 3.842416 | | | |
| | Ag | -4.321688 | -1.733557 | -0.660488 | | | |
| | Ag | 3.232721 | 2.225405 | -2.718355 | | | |
| | Ag | -2.014202 | 0.875494 | 3.578407 | | | |
| | Ag | 0.050570 | 1.622711 | -0.614223 | | | |
| | Ag | 2.576641 | -3.409330 | -0.249323 | | | |
| | C | -1.246923 | 5.989901 | -2.529379 | | | |
| | C | 1.153338 | 6.793652 | -2.918024 | | | |
| | C | -0.257122 | 6.722939 | -3.495728 | | | |
| | H | 1.785329 | 7.493454 | -3.484770 | | | |
| | H | 1.063814 | 7.150678 | -1.886068 | | | |
| | H | -0.647028 | 7.725960 | -3.721598 | | | |
| | H | 0.549894 | 5.285349 | -4.736887 | | | |
| | H | -0.334070 | 6.449195 | -5.634897 | | | |
| | H | -1.166996 | 5.312372 | -4.572033 | | | |
| | N | -0.293325 | 5.909163 | -4.764910 | | | |
| | O | -1.200521 | 6.271539 | -1.317783 | | | |
| | O | -1.983646 | 5.116992 | -3.125740 | | | |
| | S | 2.002637 | 5.156225 | -2.959194 | | | |
| | Ag | -0.238771 | -0.052910 | 1.632041 | | | |
| | Ag | 2.033482 | 3.886126 | -0.722326 | | | |
| | Ag | 0.493017 | 3.043204 | -2.976637 | | | |
| | Ag | 3.224017 | 1.444468 | -0.065762 | | | |
| | Ag | -2.300777 | 2.196586 | 1.051490 | | | |
| | Ag | -2.274649 | -3.114851 | 0.674967 | | | |
| | Ag | -3.610502 | 0.964518 | -1.051115 | | | |
| | Ag | 2.677088 | 0.163993 | 2.356235 | | | |
| | Ag | -0.708471 | -1.718151 | -3.494194 | | | |
| | Ag | -1.440521 | 1.047109 | -3.039139 | | | |
| | Ag | 0.393789 | -2.975025 | 1.525684 | | | |
| | Ag | -2.176100 | 3.274832 | -1.579260 | | | |
| | Ag | 3.717311 | -0.406408 | -2.165592 | | | |
| | Ag | -0.802570 | 3.373576 | 3.076774 | | | |
| | Ag | -2.570564 | -3.334841 | -2.138805 | | | |
| | Ag | -1.437881 | -0.883738 | -0.852943 | | | |
| | Ag | 4.195878 | -1.143496 | 0.422221 | | | |
| | Ag | -3.230764 | -0.414972 | 1.453279 | | | |
| | Ag | 0.761054 | 1.293446 | 4.033729 | | | |
| | Ag | 3.011797 | -2.628565 | 2.420866 | | | |
| | Ag | 1.211547 | 0.330502 | -3.179760 | | | |
| | Ag | -0.039606 | -3.439373 | -1.180019 | | | |
| | Ag | 1.912068 | -2.398613 | -2.844717 | | | |
| | Ag | 1.410580 | -0.874531 | -0.454933 | | | |
| | Ag | 1.490078 | 2.664337 | 1.697917 | | | |

B.5.6. $P_H \oplus Cu_{34}$

47

Iteracion 56

| | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|
| Cu | -0.222746 | -0.074802 | 1.468481 |
| Cu | 1.785108 | 3.353118 | -0.542067 |
| Cu | 0.522667 | 2.628918 | -2.581850 |
| Cu | 2.873222 | 1.270850 | 0.092155 |
| Cu | -1.980852 | 1.669428 | 0.744074 |
| Cu | -1.850428 | -2.665783 | 0.608443 |
| Cu | -3.293852 | 0.876993 | -1.276125 |
| Cu | 2.287577 | 0.163803 | 2.195539 |
| Cu | -0.343100 | -1.550821 | -2.879324 |
| Cu | -1.084549 | 0.808237 | -2.769985 |
| Cu | 0.451560 | -2.625469 | 1.475715 |
| Cu | -1.675014 | 2.732836 | -1.450558 |
| Cu | 3.392427 | -0.345814 | -1.708290 |
| Cu | -0.872852 | 2.786443 | 2.617038 |
| Cu | -2.000887 | -2.996906 | -1.784859 |
| Cu | -1.385307 | -0.626854 | -0.766272 |
| Cu | 3.742439 | -0.920631 | 0.590295 |
| Cu | -2.856741 | -0.499580 | 1.230537 |
| Cu | 0.553029 | 1.122348 | 3.604535 |
| Cu | 2.677075 | -2.225061 | 2.299007 |
| Cu | 1.282341 | 0.243483 | -2.810606 |
| Cu | 0.161270 | -2.975746 | -0.890720 |
| Cu | 1.921288 | -2.135485 | -2.365055 |
| Cu | 1.319997 | -0.804197 | -0.324459 |
| Cu | 1.298364 | 2.338333 | 1.635026 |

| | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|
| Cu | -0.427998 | 3.588688 | 0.405669 |
| Cu | -2.684381 | -0.967041 | -2.924610 |
| Cu | -1.478662 | -1.791203 | 2.816174 |
| Cu | 0.775101 | -1.267038 | 3.484237 |
| Cu | -3.737852 | -1.645908 | -0.662697 |
| Cu | 2.849176 | 1.972635 | -2.213236 |
| Cu | -1.842194 | 0.632002 | 3.112952 |
| Cu | 0.233958 | 1.368788 | -0.547419 |
| Cu | 2.450919 | -2.909397 | -0.065739 |
| C | -5.381287 | -1.264181 | -2.841654 |
| C | -6.477324 | 0.973346 | -2.324163 |
| C | -6.390022 | -0.199627 | -3.322767 |
| H | -7.308964 | 1.638035 | -2.605223 |
| H | -6.673780 | 0.567525 | -1.327206 |
| H | -7.374815 | -0.652466 | -3.512451 |
| H | -5.218372 | 1.161304 | -4.253201 |
| H | -6.511766 | 0.603077 | -5.310694 |
| H | -5.164837 | -0.420004 | -4.940010 |
| N | -5.819897 | 0.324847 | -4.611113 |
| O | -5.489147 | -1.670210 | -1.654526 |
| O | -4.458948 | -1.561449 | -3.688826 |
| S | -4.942850 | 1.970622 | -2.362803 |

B.5.7. $P_N \oplus Au_{34}$

47

Au 11.770226 11.784593 13.496913
Au 13.831604 15.657130 11.229708
Au 12.305627 15.000890 9.067642
Au 15.525748 13.575004 11.876074
Au 9.540968 14.192828 13.285237
Au 9.857266 8.818635 12.695065
Au 8.497709 12.970951 11.074511
Au 14.833435 12.444879 14.295791
Au 11.221301 10.392068 8.342098
Au 10.421857 13.118664 8.841743
Au 12.456647 8.766659 13.693972
Au 9.988882 15.300046 10.707213
Au 15.639360 11.622522 9.693785
Au 10.515739 15.254820 15.613380
Au 9.580816 8.719115 9.861449
Au 10.706439 11.086704 11.057079
Au 16.206942 10.966808 12.322666
Au 8.726956 11.543509 13.571413
Au 12.736146 13.627108 15.585139
Au 14.964664 9.671597 14.391142
Au 13.132469 12.334764 8.409503
Au 12.019162 8.380752 10.951972
Au 13.747838 9.659882 9.191823
Au 13.463424 11.398021 11.419053
Au 14.373594 15.116781 13.944787

Au 11.582043 16.075193 12.910147
Au 8.559697 11.180290 8.923845
Au 10.387321 9.901379 15.153824
Au 12.938566 10.841266 15.795004
Au 7.832560 10.232868 11.414925
Au 14.974974 14.207869 9.221021
Au 10.180957 12.584700 15.651234
Au 11.909037 13.594363 11.530029
Au 14.552639 8.825462 11.760095
C 10.582710 18.217459 15.216260
C 11.920676 18.931910 15.578672
C 13.123044 17.981369 15.473427
H 12.056704 19.860630 15.013192
H 12.968442 17.116947 16.136850
H 14.038704 18.512180 15.788932
H 11.055887 18.368511 17.246889
H 11.218489 20.097654 17.216425
H 12.595376 19.220451 17.601440
N 11.723442 19.223133 17.056011
O 10.173066 17.492407 16.233557
O 10.088773 18.341988 14.100358
S 13.472062 17.381924 13.776824

B.5.8. $P_N \oplus Ag_{34}$

47

Iteracion 15

| | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|
| Ag | -0.183998 | -0.141705 | 1.677892 |
| Ag | 1.932156 | 3.887920 | -0.658895 |
| Ag | 0.334840 | 3.108659 | -2.799017 |
| Ag | 3.196924 | 1.513195 | -0.007771 |
| Ag | -2.234444 | 1.974057 | 1.232864 |
| Ag | -2.213148 | -3.166494 | 0.601245 |
| Ag | -3.707951 | 0.973770 | -0.924826 |
| Ag | 2.740495 | 0.170403 | 2.378320 |
| Ag | -0.769348 | -1.594488 | -3.517149 |
| Ag | -1.574581 | 1.123812 | -3.019566 |
| Ag | 0.476915 | -3.076956 | 1.459464 |
| Ag | -2.050894 | 3.214326 | -1.264515 |
| Ag | 3.660213 | -0.236610 | -2.219191 |
| Ag | -0.972641 | 3.083127 | 3.457642 |
| Ag | -2.598198 | -3.238081 | -2.175049 |
| Ag | -1.467960 | -0.778105 | -0.825375 |
| Ag | 4.210580 | -1.045273 | 0.353381 |
| Ag | -3.252026 | -0.588524 | 1.516926 |
| Ag | 0.804493 | 1.106154 | 4.089104 |
| Ag | 3.112472 | -2.617527 | 2.323264 |
| Ag | 1.135817 | 0.446203 | -3.269585 |
| Ag | -0.029217 | -3.316721 | -1.248667 |
| Ag | 1.891235 | -2.258146 | -2.936863 |
| Ag | 1.393151 | -0.808748 | -0.524437 |
| Ag | 1.696860 | 2.784486 | 2.050021 |

| | | | |
|----|-----------|-----------|-----------|
| Ag | -0.479994 | 4.203468 | 0.803747 |
| Ag | -3.501797 | -0.794565 | -3.102947 |
| Ag | -1.608622 | -2.196157 | 3.134152 |
| Ag | 1.038041 | -1.640558 | 3.820801 |
| Ag | -4.371672 | -1.780132 | -0.646715 |
| Ag | 3.073203 | 2.396199 | -2.676929 |
| Ag | -1.955412 | 0.515936 | 3.709877 |
| Ag | 0.143822 | 1.667316 | -0.401680 |
| Ag | 2.635050 | -3.272884 | -0.384817 |
| C | -1.310204 | 6.012769 | 3.178199 |
| C | -0.117838 | 6.972980 | 3.446405 |
| C | 1.230248 | 6.234145 | 3.380936 |
| H | -0.150257 | 7.862885 | 2.809145 |
| H | 1.260437 | 5.483085 | 4.191314 |
| H | 2.043674 | 6.963334 | 3.547616 |
| H | -0.877556 | 6.397299 | 5.159156 |
| H | -0.987806 | 8.135161 | 5.011764 |
| H | 0.514145 | 7.507041 | 5.433290 |
| N | -0.348869 | 7.338451 | 4.903399 |
| O | -1.597401 | 5.325205 | 4.243627 |
| O | -1.794741 | 5.928684 | 2.042089 |
| S | 1.631792 | 5.371395 | 1.809580 |

B.5.9. $P_N \oplus Cu_{34}$

47

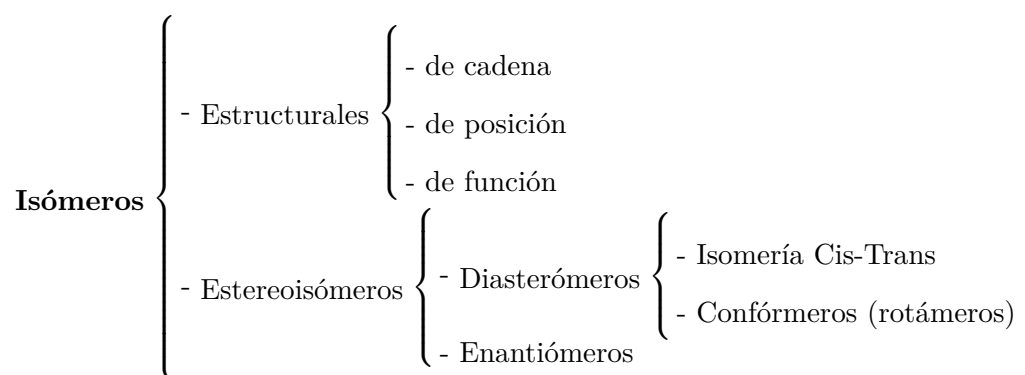
Cu 12.298000 12.313828 13.958463
Cu 14.162191 15.776001 12.039270
Cu 12.812603 15.240293 10.013408
Cu 15.356226 13.704823 12.521169
Cu 10.547905 14.105543 13.511677
Cu 10.527229 9.568791 12.914030
Cu 9.286036 13.253156 11.597791
Cu 14.875815 12.448292 14.609930
Cu 11.879984 11.020247 9.355237
Cu 11.145915 13.436588 9.809479
Cu 12.867552 9.755578 13.662025
Cu 10.648220 15.282732 11.316236
Cu 15.733475 12.186686 10.584962
Cu 11.620708 15.042770 15.471803
Cu 10.251413 9.528508 10.465751
Cu 11.203718 11.647981 11.689674
Cu 16.200413 11.432332 12.839341
Cu 9.656903 11.855539 13.763441
Cu 13.190288 13.328269 16.142593
Cu 15.124074 10.034018 14.490732
Cu 13.517239 12.836515 9.692448
Cu 12.500315 9.443806 11.275481

Cu 14.196615 10.458245 9.865358
Cu 13.758314 11.658524 12.044050
Cu 13.680469 14.570123 14.134351
Cu 12.003441 16.153631 13.185633
Cu 9.510542 11.699821 9.688335
Cu 11.005823 10.372684 15.155194
Cu 13.278854 10.934661 15.806286
Cu 8.719087 10.844102 11.814076
Cu 15.170681 14.526683 10.232738
Cu 10.798415 12.753890 15.748842
Cu 12.552791 13.888879 11.994025
Cu 14.831844 9.509935 12.093577
C 11.617134 17.818939 15.482163
C 12.207483 18.903919 16.390743
C 12.269991 20.303570 15.861851
H 11.733004 18.851482 17.377337
H 12.843087 20.368090 14.921519
H 12.725435 20.985264 16.600557
H 14.164098 18.244417 15.715165
H 13.544197 17.263428 16.911579
H 14.231162 18.748859 17.316784
N 13.673367 18.245539 16.620512
O 11.876095 17.870436 14.240252
O 11.169878 16.816374 16.142645
S 10.531774 20.725492 15.614807

Apéndice C

Isomería

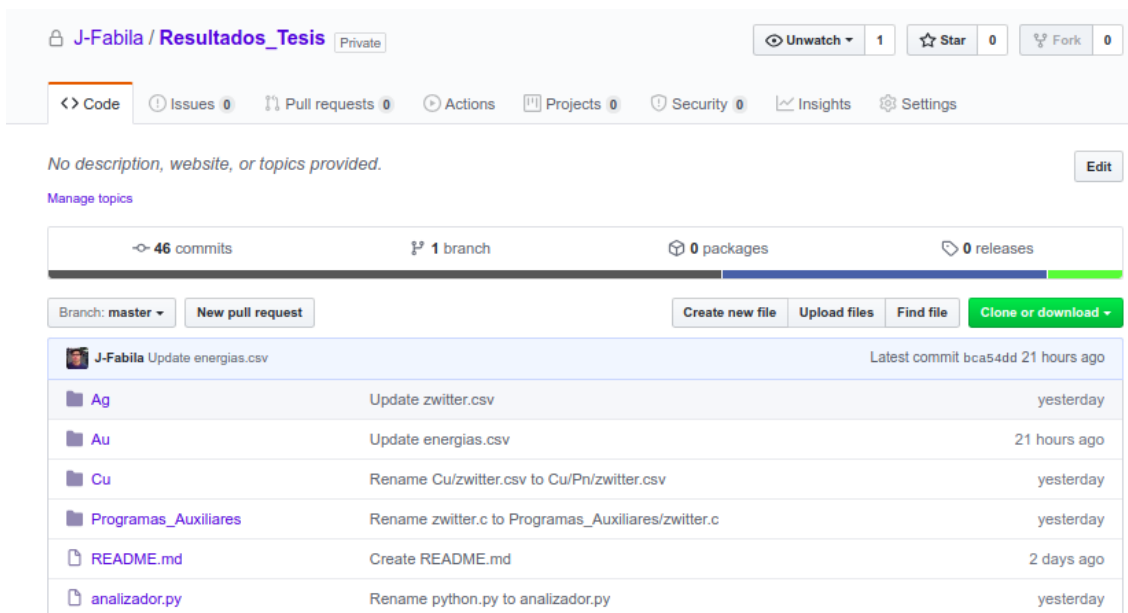
La isomería es que un mismo conjunto de átomos puede tener diferentes combinaciones y configuraciones, por así decirlo diferentes formas de acomodar tales átomos. Se dicen estructurales cuando se acomodan en diferente orden, es decir que los enlaces entre sus átomos son distintos. Pueden tener el mismo orden (los mismos enlaces) pero se acomodan de distinta forma en el espacio (estereoisómeros). Los diasterómeros simplemente se obtienen rotando alrededor de los enlaces (rotámeros) o transponiendo el orden (isomería cis-trans). Por otro lado los enantiómeros son imágenes especulares de la molécula, por ejemplo la dextrosa es es la imagen *derecha* (especular) de la glucosa.



Apéndice D

Repositorio de resultados

Los archivos *.csv obtenidos y los programas que sirvieron para facilitar el análisis se encuentran en el [repositorio](https://github.com/J-Fabila/Resultados_Tesis) (https://github.com/J-Fabila/Resultados_Tesis).



The screenshot shows the GitHub interface for the repository 'J-Fabila / Resultados_Tesis'. The repository is private and has 1 star and 0 forks. The main navigation bar includes 'Code', 'Issues', 'Pull requests', 'Actions', 'Projects', 'Security', 'Insights', and 'Settings'. Below the navigation bar, there is a message: 'No description, website, or topics provided.' with an 'Edit' button. The repository statistics show 46 commits, 1 branch, 0 packages, and 0 releases. The current branch is 'master'. There are buttons for 'New pull request', 'Create new file', 'Upload files', 'Find file', and 'Clone or download'. The commit history table is as follows:

| Commit | Message | Time |
|----------------------|--|------------------------------------|
| J-Fabila | Update energias.csv | Latest commit bca54dd 21 hours ago |
| Ag | Update zwitter.csv | yesterday |
| Au | Update energias.csv | 21 hours ago |
| Cu | Rename Cu/zwitter.csv to Cu/Pn/zwitter.csv | yesterday |
| Programas_Auxiliares | Rename zwitter.c to Programas_Auxiliares/zwitter.c | yesterday |
| README.md | Create README.md | 2 days ago |
| analizador.py | Rename python.py to analizador.py | yesterday |

Apéndice E

Cálculo de PDOS

Una vez se ha obtenido la configuración relajada en el mismo directorio se modifica el INCAR como se muestra a continuación para realizar el cálculo SCF que produzca la densidad electrónica.

```
#DFT calculation
ISTART = 0
ICHARG = 2
ISPIN  = 2
INIWAV = 1

#Electronic Relaxation
ENCUT  = 450
NELM   = 40
EDIFF  = 1E-4
PREC   = Normal

#Ionic relaxation
IBRION = -1
ISIF   = 2
NSW    = 0
POTIM  = 0.5
```

```
#Real space projection
```

```
LREAL = .FALSE.
```

```
#Smearing
```

```
ISMEAR = 1
```

```
SIGMA = 0.01
```

```
#Wavefunctions
```

```
LWAVE = .TRUE.
```

```
LCHARG = .TRUE.
```

```
LVTOT = .TRUE.
```

```
#Dispersion
```

```
IVDW = 21
```

La ejecución de VASP con el INCAR anterior generará los archivos CHG y CHGCAR. Cuando haya finalizado la ejecución de nuevo de modifica el INCAR como se muestra a continuación. Esto generará un nuevo archivo PROCAR con la información necesaria para graficar la PDOS.

```
#DFT calculation
```

```
ISTART = 1
```

```
ICHARG = 11
```

```
#Paralelization...depends on your system
```

```
# NCORE = 16
```

```
#Electronic Relaxation
```

```
ENCUT = 450
```

```
NELM = 40
```

```
EDIFF = 1E-4
```

```
PREC = Normal
```

```
#Ionic relaxation
```

```
IBRION = -1
```

```
# ISIF = 2
NSW = 0
POTIM = 0.5
#Real space projection
LREAL = .FALSE.
#Smearing
# ISMEAR = -5
SIGMA = 0.01
#Wavefunctions
LWAVE = .TRUE.
LCHARG = .TRUE.
LVTOT = .TRUE.
#Dispersion
IVDW = 21

#DOS Calculation
LORBIT = 10
NEDOS = 10000
# EMIN = -30
# EMAX = 30
NKPT = 4
ISPIN=2
```

Apéndice F

Tablas de energías

En este capítulo coloco las 5 configuraciones de mínima energía para cada caso estudiado, solamente 5 con el objetivo de no utilizar demasiado espacio y llenarlo con información que podría ser poco relevante. Las tablas tienen como título el rotámero estudiado adsorbido en el metal que corresponde, se coloca en la primera columna el número identificador N y en la segunda la energía obtenida directamente del OSZICAR de VASP, que, como se mencionó en el capítulo 3. *Detalles computacionales* se trata de la energía total a la que se le ha restado la energía de cada átomo que compone a la configuración. El primer renglón de cada tabla es el mínimo global estudiado en el capítulo 5. *Resultados y análisis*, se enlistan en orden ascendente los 5 mínimos encontrados. El resto de la información se encuentra en el repositorio Github (*Apéndice D*) en forma de archivos `.*csv`.

| $P_H \oplus Au_{34}$ | |
|----------------------|------------|
| N | Energía |
| 55 | -169.6362 |
| 46 | -169.3282 |
| 32 | -168.74107 |
| 2 | -168.11002 |
| 47 | -168.01131 |

| $P_C \oplus Au_{34}$ | |
|----------------------|------------|
| N | Energía |
| 46 | -169.09253 |
| 10 | -169.03423 |
| 24 | -168.91853 |
| 19 | -168.7823 |
| 56 | -168.66709 |

| $P_N \oplus Au_{34}$ | |
|----------------------|------------|
| N | Energía |
| 14 | -168.82919 |
| 6 | -167.66614 |
| 10 | -167.48192 |
| 34 | -167.35171 |
| 19 | -167.25847 |

| $P_H \oplus Ag_{34}$ | |
|----------------------|------------|
| N | Energía |
| 46 | -153.39716 |
| 28 | -153.30958 |
| 37 | -153.11576 |
| 1 | -153.10864 |
| 29 | -151.9214 |

| $P_C \oplus Ag_{34}$ | |
|----------------------|------------|
| N | Energía |
| 46 | -153.38753 |
| 10 | -152.96593 |
| 40 | -152.93504 |
| 49 | -152.85995 |
| 19 | -152.59726 |

| $P_N \oplus Ag_{34}$ | |
|----------------------|------------|
| N | Energía |
| 14 | -152.50782 |
| 29 | -151.26346 |
| 11 | -151.12834 |
| 6 | -151.10833 |
| 37 | -151.04425 |

| $P_H \oplus Cu_{34}$ | |
|----------------------|------------|
| N | Energía |
| 55 | -181.86775 |
| 10 | -181.4954 |
| 62 | -179.802 |
| 53 | -179.91541 |
| 26 | -179.17701 |

| $P_C \oplus Cu_{34}$ | |
|----------------------|-------------|
| N | Energía |
| 60 | -181.441639 |
| 19 | -181.264539 |
| 58 | -181.17744 |
| 10 | -180.74896 |
| 37 | -180.11903 |

| $P_N \oplus Cu_{34}$ | |
|----------------------|------------|
| N | Energía |
| 6 | -179.68141 |
| 29 | -179.51006 |
| 48 | -179.38462 |
| 61 | -179.32128 |
| 34 | -179.28753 |

Bibliografía

- [1] Rodríguez-Zamora, P. *et al.* (2019), “Revisiting the conformational adsorption of L- and D-cysteine on Au nanoparticles by Raman spectroscopy”. *Journal of Raman Spectroscopy*, 51,2, 243-255 pp.
- [2] Sasaki, Y.C. *et al.* (1997), “Two-dimensional arrangement of a functional protein by cysteine-gold interaction: enzyme activity and characterization of a protein monolayer on a gold substrate”. *Biophysical Journal*, 72,4, 1842-1848 pp.
- [3] Yang, G. , Yuan, Ruo. Chai, Y.C., (2008), “A high-sensitive amperometric hydrogen peroxide biosensor based on the immobilization of hemoglobin on gold colloid/l-cysteine/gold colloid/nanoparticles Pt–chitosan composite film-modified platinum disk electrode”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 61, 1, 93-100 pp.
- [4] Mocanu, A. *et al.*, (2009), “Self-assembly characteristics of gold nanoparticles in the presence of cysteine”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 338, 1–3, 93-101 pp.
- [5] Wilczewska, A. Z., *et al.*, (2012), “Nanoparticles as drug delivery systems ”, *Pharmacological Reports*, 64, 5, 1020-1037 pp.
- [6] Santizo, I., Hidalgo, F., Pérez, L., Noguez, C. & Garzón, I. (2008), “Intrinsic Chirality in Bare Gold Nanoclusters: The Au₃₄⁻ Case”. *J. Phys. Chem. C* . 112, 45, 17533-17539 pp.
- [7] Flores, T. (2006), *Química orgánica*, México: Esfinge.

- [8] Jing, C., & Fang, Y., (2007), “Experimental (SERS) and theoretical (DFT) studies on the adsorption behaviors of L-cysteine on gold/silver nanoparticles”, *Chemical Physics*, 332, 1, 27-32 pp.
- [9] Anema, J. R., Brolo, A. G. (2010), “Use of polarization-dependent SERS from scratched gold films to monitor the electrochemically-driven desorption and re-adsorption of cysteine”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 649, 1–2, 159-163 pp.
- [10] Tlahuice-Flores, A. (2013). “Zwitterion L-cysteine adsorbed on the Au₂₀ cluster: enhancement of infrared active normal modes.” *J Mol Model* 19, 1937–1942 pp.
- [11] Yao, G. & Huang, Q. (2018). “DFT and SERS Study of l-Cysteine Adsorption on the Surface of Gold Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, 122, 27, 15241-15251
- [12] Peña, L. (2006). *Introducción a la mecánica cuántica* México, D.F., México: FCE, UNAM.
- [13] Griffiths, D. (1995). *Introduction to quantum mechanics*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, Inc.
- [14] Gasiorowicz, S.. (2003). *Quantum Physics*. Minneapolis, Minnesota: John Wiley & Sons, Inc.
- [15] Griffiths, D. J. (1999). *Introduction to electrodynamics*. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall.
- [16] Arfken, G. & Weber H.. (2005). *Mathematical methods for physicists*. Boston: Elsevier.
- [17] Levine, I.. (2001). *Química Cuántica*. Madrid: Pearson Educación, S.A.
- [18] Sholl, D. & Steckel, J.. (2009). *Density Functional Theory*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [19] Kittel, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley.
- [20] Blinder, S.. (1965). Basic concepts of Self-Consistent-Field theory. *American journal of physics*, 33, pp. 431-443.

- [21] Szabo, A. & Ostlund, N.. (1996). *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, N.Y.: Dover Publications, Inc. pp.41
- [22] Schwerdtfeger, P.. (2011). The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. Special Issue: computational chemistry, 12, pp. 3041-3483.
- [23] Ibach, H. & Lüth, H.. (2009). *Solid-State Physics*. Berlin: Springer.
- [24] Martin, R.. (2004). *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [25] Giustino, F.. (2014). *Materials Modelling using Density Functional Theory*. Oxford: Oxford University Press.
- [26] Seitsonen, A. (2009). Density functional theory in the solid state. Recuperado de: www.tcm.phy.cam.ac.uk/~jry20/gipaw/dft1.pdf
- [27] "Fundamental Physical Constants. Proton mass". National Institute of Standards and Technology (NIST). Recuperado de <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?mp#mitad> Consultado el 28 de julio del 2019.
- [28] "Fundamental Physical Constants. Electron mass". National Institute of Standards and Technology (NIST). Recuperado de https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?me|search_for=electron Consultado el 28 de julio del 2019.
- [29] Wales, D.. (2018). Exploring Energy Landscapes. *Annual Review of Physical Chemistry*, 69, pp. 401-425.
- [30] Kaplan, W. (1983), *Cálculo Avanzado*, México: CECSA
- [31] Grimme, S. (2006). "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction." *J. Comp. Chem.* 27.
- [32] Llano, M. (2002), *Mecánica Cuántica*, México: UNAM.

- [33] Perdew, J., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865–3868 pp.
- [34] Thomas, L. H. (1927). "The calculation of atomic fields". *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (5), 542–548 pp.
- [35] Fermi, Enrico (1927). "Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell'Atomo". *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 6, 602–607 pp.
- [36] Perdew, J. & Schmidt, K. (2001, agosto 14). Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577 (1).
- [37] Durán, J.. (s.f.). La escalera de Jacob. 13 de febrero de 2020, de Facultad de Química. Sitio web: http://depa.fquim.unam.mx/jesusht/qcomp_escalera_jacob_jdh.pdf
- [38] Nielsen, M. (2019) *Neural networks and Deep learning*, Consultado en <http://neuralnetworksanddeeplearning.com>
- [39] Apostol, T. (1990), *Calculus: Tomo ii funciones de varias variables*, México: Reverte.
- [40] Malache, C. (2018), *Problemas convexos*.
- [41] Jhonson, C. *Introduction to Scientific Computing* Consultado en: <http://www.math.tau.ac.il/turkel/notes/cg2.pdf>
- [42] *Tema 2: Optimización sin restricciones* (s.f.) 27 de noviembre de 2019. Sitio web: <http://www.dma.uvigo.es/aurea/transparencias2.pdf>
- [43] Donckels, B., *Optiization algorithms*, Coconsultado en: <https://web.archive.org/web/20090319230318/http://biomath.ugent.be/brecht/downloads.html>
- [44] *van der Waals forces*, (2014), 23 de noviembre del 2019 de IUPAC. Sitio web: <https://doi.org/10.1351/goldbook.V06597>
- [45] *Fuerzas inter e intramoleculares que determinan las estructuras de las Macromoléculas Biológicas (M.B.)*. (s.f.). 23 de noviembre del 2019 de Universidad de Granada. Si-

tio web: https://web.archive.org/web/20131203031634/http://www.ugr.es/~olopez/estruct_macromol/fuerzas/ILB.PDF#]

[46] *IVDW*. (2019). 12 de febrero del 2020, de The VASP Manual.

Sitio web: <https://www.vasp.at/wiki/index.php/IVDW>

[47] Tkatchenko, A. & Scheffler, M. (2009). Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Physical Review Letters*, 102(7).

[48] *Tkatchenko-Scheffler method with iterative Hirshfeld partitioning*. (2019). 12 de febrero del 2020, de The VASP Manual. Sitio web: https://www.vasp.at/wiki/index.php/Tkatchenko-Scheffler_method_with_iterative_Hirshfeld_partitioning

[49] *About VASP* . (2020). 5 de octubre del 2019. de Universidad de Vienna. Sitio web: <https://www.vasp.at/index.php/about-vasp/59-about-vasp>

[50] *Tkatchenko-Scheffler method*. (2019). 12 de febrero del 2020, de The VASP Manual. Sitio web: https://www.vasp.at/wiki/index.php/Tkatchenko-Scheffler_method

[51] *Unit Cell*, (2008). 9 de octubre del 2019. De Cambridge Crystallographic Data Centre
Sitio web:

https://web.archive.org/web/20081004101125/http://www.ccdc.cam.ac.uk/support/documentation/mercury_csd/portable/mercury_portable-4-70.html

[52] Burke, K. (2012), “Perspective on density functional theory”, *J. Chem. Phys.* 136, 150901

[53] Schwerdtfeger, P. (2011). “The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory”. *ChemPhysChem*. 12(17). 3143-3155 pp.

[54] Philip, H. (2015). Re: What is the kpoints in electronic structure calculations?. Sitio web:

https://www.researchgate.net/post/What_is_the_kpoints_in_electronic_structure_calculations/551cfebed5a3f266308b469d/citation/download.

- [55] *KPOINTS*. (2019). 12 de febrero del 2020, de The VASP Manual. Sitio web: <https://www.vasp.at/wiki/index.php/KPOINTS>
- [56] Johnston, Roy L. (2003), “Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimizing cluster geometries” *Dalton Trans*, 22, 4193-4207 pp.
- [57] Pincus, M. (1970). “A Monte-Carlo Method for the Approximate Solution of Certain Types of Constrained Optimization Problems”. *Operation Research*, 18,6
- [58] Metropolis, N, *et al.* (1953). “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines”. *The Journal of Chemical Physics*. 21 (6): 1087.
- [59] Rangel, Tonatiuh. (2013). Re: Can someone help me to understand the difference between PW and PAW DFT calculations?. Retrieved from: https://www.researchgate.net/post/Can_someone_help_me_to_understand_the_difference_between_PW_and_PAW_DFT_calculations/51b22261d3df3e0463000067/citation/download.
- [60] Björkman, Torbjörn. (2013). Re: Can someone help me to understand the difference between PW and PAW DFT calculations?. Retrieved from: https://www.researchgate.net/post/Can_someone_help_me_to_understand_the_difference_between_PW_and_PAW_DFT_calculations/51b2359dd039b10e2b000002/citation/download.
- [61] *OSZICAR* (2019). 12 de febrero del 2020, de The VASP Manual. Sitio web: <https://www.vasp.at/wiki/index.php/OSZICAR>
- [62] *OUTCAR* (2019). 12 de febrero del 2020, de The VASP Manual. Sitio web: <https://www.vasp.at/wiki/wiki/index.php/OUTCAR>
- [63] Garey (2007), “Software Portability: Weighing Options, Making Choices”, *The CPA Journal* 77(11): 3
- [64] Blöchl, P.E. (1994). “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* 50, 17953
- [65] Kresse, G. & Joubert, J. (1999). “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method”, *Phys. Rev. B* 59, 1758

- [66] Pérez L.A., *et al.*, (2009) “Density functional study of the cysteine adsorption on Au nanoclusters” *Eur. Phys. J. D* 52, 123–126
- [67] Pelayo, J. J. *et al.* (2009) “Enantiospecific adsorption of cysteine on a chiral Au₃₄ cluster”, *Eur. Phys. J. D.* 69, 277
- [68] López-Lozano, X. *et al* (2006). “Enantiospecific Adsorption of Chiral Molecules on Chiral Au Clusters” *Phys. Rev. Lett.* 97, 233401
- [69] Buzea, Cristina; *et al.* (2007). “Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity”. *Biointerphases.* 2 (4): MR17–MR71. arXiv:0801.3280. doi:10.1116/1.2815690. PMID 20419892
- [70] Rosa, Marta & Corni, Stefano & Di Felice, Rosa. (2014). “Van der Waals effects at molecule-metal interfaces.” *Physical Review B.* 90. 10.1103/PhysRevB.90.125448