

# Simulación de adsorción en superficies a partir de cálculos ab initio sobre nano-clusters de átomos de oro

H. Franco

*Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela,  
Apartado 47102, Venezuela.*

L. Puerta

*Departamento de Química, Laboratorio PHD, Facyt Universidad de Carabobo, Venezuela.*

J. Murgich

*Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas,  
Apartado 21827 Caracas 1041-A, Venezuela.*

V. Mujica

*Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela,  
Apartado 47102, Venezuela.*

*Arizona State University, Department of Chemistry and Biochemistry,  
P.O. Box 871604, Tempe, AZ 85287-1604, USA.*

*Center for Nanoscale Materials, Argonne National Laboratory,  
Argonne, Illinois 60439, USA.*

Recibido el 25 de julio de 2011; aceptado el 10 de abril de 2012

En la investigación sobre propiedades magnéticas de interfaces, hemos implementado una metodología que permite emplear un programa que fue desarrollado con el fin de calcular la densidad de estados para un sistema de capa cerrada, al caso de un sistema de capa abierta. Dicha metodología fue empleada en el estudio tanto del sistema que resulta de la interacción de una molécula de alto momento dipolar: un tio-polipéptido, con una superficie de oro, así como, de los sistemas que representan la superficie. Son de nuestro interés las configuraciones de la alfa hélice orientada casi perpendicularmente, con su extremo negativo o positivo del dipolo, próximo a la superficie. Se determinaron ciertas propiedades características como el momento dipolar, el espín medio, densidad de espín y población electrónica cerca del nivel de Fermi. Nuestros resultados ayudan a entender cómo es modificada la densidad de estados (DDE) en un proceso que involucra la formación de estados de altos momentos magnéticos, los factores influyentes en el transporte de espín, así como el origen del magnetismo durante la formación de monocapas auto-ensambladas, por quimisorción, de tio-polipéptidos sobre superficies de oro.

*Descriptor:* ab initio; nanosistema; magnetismo inducido; quimisorción.

We have studied a nanosystem consisting of an alpha helix thio-polypeptide of high dipole moment chemisorbed on a Au<sub>23</sub> cluster surface with sulfur as the linking atom. We have studied a particularly important geometry where the alpha helix is almost perpendicularly oriented with respect to the gold cluster surface for the two possible directions of the molecular dipole moment. We have performed an ab initio quantum chemical study of this system to determine some characteristic properties such as the electric dipole, spin density and electronic population (DOS) near the Fermi level. For the calculation of the surface DOS we have implemented a new methodology based on an algorithm developed by us to analyze the electronic density. Our results give some clues for the understanding of the changes in the DOS, and the appearance of electronic states with high magnetic moments, during the process of formation of self-assembled monolayers of thio-polypeptide molecules chemically inked to the surfaces of gold clusters. These processes are related to both chemisorption-induced magnetism and spin transport in these systems.

*Keywords:* ab initio; nanosystem; induced magnetism; chemisorption.

PACS: 68.43.-h; 31.15.E-; 75.75.Lf

## 1. Introducción

El interés en el magnetismo interfacial y de superficies se ha incrementado en los últimos años debido a las posibilidades experimentales, sin precedentes, que se han abierto en el área de la nanociencia. Uno de los fenómenos más intrigantes es la aparición de magnetismo inducido por quimisorción y la dependencia de las propiedades magnéticas en el tamaño del área interfacial. Las películas orgánicas delgadas resultantes sobre superficies metálicas se hacen cada vez más nu-

merosas por sus múltiples aplicaciones: inhibición de corrosión, catálisis, desarrollo de nuevos dispositivos (nano) electrónicos, entre otras [1,2], motivando al estudio de los fundamentos químicos y físicos involucrados en su formación [3]. Sin embargo, existen muchas interrogantes que son temas de discusión. Recientemente Namaan y colaboradores [4-7] han encontrado nuevas características, como la dispersión de electrones polarizados y propiedades magnéticas, que han aumentado el número de interrogantes relativas a tales sistemas. De gran interés tanto por su valor puramente científico

como por sus eventuales aplicaciones prácticas en espintrónica, lo es también el estudio de la influencia del magnetismo en el transporte electrónico en interfaces molécula-electrodo. Resulta impresionante entonces cómo sistemas que presentan propiedades magnéticas [5,8] se originen a partir de sistemas no magnéticos, como polipéptidos y superficies de oro sobre las cuales se auto-ensamblan. Se ha reportado la formación de dominios o regiones magnéticas con dimensiones de 0,05 a  $1\mu_b$  por molécula adsorbida [9,10]. Hay que señalar que los sistemas estudiados por Namaan son sumamente complejos, ya que vuelven pertinentes muchas interrogantes con relación al proceso de formación de la película auto-ensamblada [11], así como al transporte de electrones en los polipéptidos, temas en actual desarrollo [12,13].

Resulta entonces de gran significación la modelación de la estructura electrónica de estos sistemas a través de la Química Cuántica Computacional. Sin embargo, hay que señalar que ello constituye un verdadero reto, ya que uno de los métodos usado regularmente para simular superficie metálicas consiste en representar tales superficies como repeticiones periódicas de un *slap* o plantilla. En nuestro caso tal método no puede ser empleado directamente debido al problema de la corrección del dipolo, por trabajarse con polipéptidos de elevado momento dipolar. También se hace necesario considerar los fenómenos de transporte de electrones que proporcionan información sobre las propiedades magnéticas asociadas. Pero, realizar cálculos de estructura electrónica donde se incluyan estados excitados con varios centros metálicos no es trivial, ya que el método de la teoría funcional de densidad, uno de los métodos computacionales tradicionalmente usado para estos sistemas, encuentra un serio problema de exactitud [14]. Por lo que convendría el uso de métodos post Hartree-Fock para tener en cuenta la correlación electrónica. Sin embargo, sus aplicaciones no son sencillas en presencia de las especies metálicas, las cuales presentan un considerable número de electrones. Recientemente González y colaboradores [15] emplearon el método de la teoría de perturbación finita para mostrar que luego de la quimisorción es posible encontrar estados con rompimiento de simetría de espín, con menores energías que la del estado fundamental, de lo cual se puede concluir que, del proceso de quimisorción se pueden originar especies magnéticas. En este trabajo, uno de los primeros en relación con los sistemas magnéticos complejos estudiados por Naaman, se presenta un estudio sobre ciertas propiedades electrónicas del estado fundamental singlete capa cerrada y del estado magnético. Ello se realiza a través de cálculos químico-cuánticos basados en un método *ab initio* híbrido, aplicado a sistemas representativos simplificados con el propósito de intentar conocer sus características electrónicas. Solamente se estudia una molécula de tio-polipéptido, de alto momento dipolar, orientada casi perpendicular a la superficie, la cual se la ancla primero por su extremo negativo y luego, por su extremo positivo. Esta fase de la investigación es sólo un primer avance con el fin de verificar, junto con resultados posteriores, las hipótesis presentadas por Naaman y colaboradores. Se intenta entonces

extender el cálculo, para incluir propiedades características de sólidos a partir de una descripción a nivel molecular como la ofrecida para los nano-sistemas estudiados.

Al considerar la teoría del rompimiento de simetría propuesta por González y colaboradores [15], y al aplicar un desarrollo similar al introducido por Noodleman [16], se implementó nuestra metodología, parecida a la descrita en el manual de la suite de programas gaussian 03M [17]. En consecuencia, el método de rompimiento de simetría de espín (BS-U) incluye la correlación electrónica y no requiere mover los átomos del nano-sistema bajo estudio. Se basa en la combinación de los estados singlete  $|\psi_{\text{singlete}}\rangle$  y multiplete  $|\psi_{\text{multiplete}}\rangle$  más estables para acceder a un estado magnético de capa abierta, caracterizado por ser un singlete global pero no así, localmente. Por tal razón se encuentra densidad de espín localizada en cúmulos o regiones del nano-sistema de manera tal que el momento de espín neto en cierta dirección, sea igual a cero. La combinación resultante de estados

$$|\Psi_{\text{abierto}}^{\text{BS-U}}\rangle$$

puede expresarse de la forma [18]:

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{abierto}}^{\text{BS-U}}\rangle = & \cos^2 \theta |\psi_{\text{singlete}}\psi_{\text{singlete}}^*\rangle \\ & - \sin^2 \theta |\psi_{\text{multiplete}}\psi_{\text{multiplete}}^*\rangle_{M_s=0} \\ & + 2^{1/2} \cos \theta \sin \theta |\psi_{\text{singlete}}\psi_{\text{multiplete}}^*\rangle_{M_s=0} ; \end{aligned} \quad (1)$$

en donde  $\theta$  se determina al minimizar la integral variacional del cálculo para los coeficientes de mezcla de estados. Esta ecuación es prácticamente la misma que se encuentra bajo el método UHF en los casos de posible ruptura de enlaces químicos. En la práctica, se emplean funciones primitivas de tipo gaussiano y se consideran sólo aquellas funciones base resultantes cuyas sumas de números cuánticos de espín  $M_s$ , sean iguales a cero. Ello será consistente con un estado magnético cuya componente, digamos en la dirección del eje  $z$  para el momento angular de espín, sea igual a cero.

## 2. Metodología

El software destinado a la realización de cálculos relativos a la estructura electrónica no está diseñado para encontrar estados de espín con simetría rota, por lo tanto es necesario implementar metodologías prácticas para acceder a ellos. En esta tarea es vital preservar la *contaminación de espín* aportada por los estados excitados que se combinen. Bajo este enfoque del problema, se realizaron cálculos de estructura electrónica al nivel de teoría DFT (Teoría del funcional de la densidad electrónica), empleándose la suite de programas gaussian 03M, el método híbrido UPBE1PBE DFT con el pseudo-potencial LANL2, la base de funciones LanL2MB para los átomos de oro y una base de funciones 3-21G\* para los elementos livianos [20,21].

Se elaboraron modelos moleculares de capas electrónicas cerrada y abierta, representativos del sistema tio-polipéptido-oro en sus dos orientaciones (véanse las Figs. 2b y 3b).

Con este fin se empleó la interface de usuario que brinda al aplicación GaussViewM [19]. Se construyó la estructura de un tio-polipéptido, de ocho unidades peptídicas de L-glicina (-HNC(=O)CH<sub>2</sub>-), con alto momento dipolar (superior a 35 D) en su configuración de alfa hélice y se le permitió interactuar con una superficie metálica, la cual fue representada por un cluster constituido de veintitrés (23) átomos de oro, resultante del corte de una superficie de oro en su cara (1,1,1), considerándose sólo dos capas: 14 átomos en la capa superior y 9 átomos en la inferior. Un cluster de sólo dos capas atómicas como el sugerido, puede ser considerado, en principio, como mala elección para representar la superficie metálica de nuestro interés. Sin embargo, el empleo de clusters modelo semejantes, ha ofrecido resultados satisfactorios en la determinación del potencial característico de la quimisorción de alcano-tioles para la realización posterior de simulaciones de mecánica molecular (MM) y de dinámica molecular (DM) [22]. En nuestro caso, la conformación de mínima energía se logró con el empleo de un método de bajo costo computacional: fijar la posición de los átomos de oro y azufre a los valores reportados en la literatura y encontrar la de los demás a través de una optimización geométrica mediante MM. La orientación de la alfa hélice resultó casi perpendicular, a 85° aproximadamente.

Para la construcción de los sistemas aislados, el tio-polipéptido fue llevado a su forma de mercaptano bajo dos configuraciones. En su configuración de “hacia abajo”, el carbono carbonílico ubicado en el terminal positivo, se enlaza al grupo -CH<sub>2</sub>SH. En su configuración de “hacia arriba” es el grupo amino -NH- del terminal negativo el que enlaza con el grupo -CH<sub>2</sub>SH. El grupo -CH<sub>2</sub>S- une con la superficie metálica mediante enlace covalente al azufre. Por otro lado, el cluster de oro a emplear, resultó de la eliminación de un átomo de su capa inferior, disposición que garantiza un estado singlete como el más estable. Los estados magnéticos fueron determinados por medio del método (BS)-UDFT para el logro del rompimiento de la simetría de espín [16,23-26]. Es digno de mención que, para obtener el estado

$$|\Psi_{\text{abierto}}^{\text{BS-U}}\rangle$$

de acuerdo con la Ec. 1, se incluyó el estado triplete más estable, cuando se pudo haber considerado estados con multiplicidades mayores. Despliegues gráficos de las iso-superficies de la densidad de espín, fueron logrados con GaussViewM [19].

A fin de estimar el momento magnético resultante, se recurre a calcular el número de estados magnéticos y suponer una ocupación uniforme por parte de los fermiones. Con tal propósito, se precisa de la densidad de estados, cuya obtención se explica seguidamente. La densidad de estados (DDE/DOS) fue obtenida inicialmente contando manualmente los estados (o autovalores) presentes en intervalos de energía, comprendidos entre 0,01 eV y 0,1 eV. El valor de dicho intervalo fue usado según el caso. En el caso de autovalores de energía muy cercanos, se usó el intervalo de 0,01 eV y para autovalores más separados, se optó por el intervalo

mayor. En las gráficas de la densidad de estados, el nivel de Fermi se fijó al correspondiente del autovalor del orbital más elevado HOMO y se le señaló con una barra en color gris claro. La segunda manera de obtener la DDE fue posible con el empleo de un programa implementado para su cálculo en sistemas de capa cerrada. El algoritmo de dicho programa *densidad*, se basa en la hipótesis de que cada autovalor o nivel de energía encontrado, es representable por una distribución gaussiana de estados, con un ancho de 0,1 eV. Nosotros, para poder aplicar el referido algoritmo al caso del sistema capa abierta, operamos bajo el siguiente procedimiento:

- Se obtienen dos copias del archivo de salida gaussian 03M \*.log para un cálculo no restringido. La primera corresponderá a los espines alfa y la segunda, a los espines beta. Cada una de estas salidas se completa con la eliminación total de las componentes correspondientes al espín contrario. Así, cuando se prepara la salida del espín *alfa*, se elimina en el archivo todo lo relacionado con el espín *beta*, de manera que cada salida-espín quede lo más parecida a cualquier típica salida de un cálculo para sistema de capa cerrada que haya finalizado exitosamente. A partir de estas salidas modificadas se puede obtener entonces la densidad de espín.
- Se calcula por separado la densidad de estados de espín tanto para los electrones alfa, como para los beta. Se emplea el par de salidas modificadas como archivos de entrada de datos para el programa *densidad*. Este proporciona listados de la DDE como función de la energía  $\rho_x(E)$  en donde  $x$  indica electrones de espín tipo  $\alpha$  o  $\beta$ . La DDE total para el sistema extendido será entonces la suma de ambas contribuciones:  $\rho(E) = \rho_\alpha(E) + \rho_\beta(E)$  [26].
- Se consigue que ambos conjuntos de puntos, en donde se han evaluado las densidades de estados alfa y beta, sean iguales correspondiendo a los mismos valores de abscisas. Para ello, bajo el algoritmo spline [27], se interpolan los diferentes valores de energía en cada una de las salidas modificadas obtenidas. De este modo, tendrán los mismos valores de abscisa en común. El nivel de Fermi se fija arbitrariamente como el origen en el eje de las abscisas para las gráficas de la DDE.
- El número neto de estados de espín se evalúa como la diferencia de las áreas bajo las curvas DDE para electrones de espín  $\alpha$  y DDE para electrones de espín  $\beta$  en el intervalo de -31,0 eV hasta el nivel de Fermi situado a 0,0 eV. Finalmente, el momento magnético se evalúa con la conocida ecuación:

$$\mu_s = -g_S \mu_b \sqrt{s(s+1)}, \quad (2)$$

en donde  $g_S$  es la constante giromagnética del electrón ( $\approx 2,002319$ ) y  $\mu_b$  es el magnetón de Bohr. El número neto de estados magnéticos resultante, es entonces

la degeneración  $s(s+1)$  que se introduce en la ecuación para el momento magnético del sistema extendido. Ella, a la luz de lo ya expresado, vendrá dada de la forma:

$$s(s+1) = \int_{-\infty}^{E_{\text{Fermi}}} \rho_{\alpha}(E) dE + \int_{E_{\text{Fermi}}}^{+\infty} \rho_{\alpha}(E) dE - \left\{ \int_{-\infty}^{E_{\text{Fermi}}} \rho_{\beta}(E) dE + \int_{E_{\text{Fermi}}}^{+\infty} \rho_{\beta}(E) dE \right\}; \quad (3)$$

en donde el límite de integración evaluado a  $-31,0$  eV es, para nuestros efectos prácticos, equivalente al límite fijado en  $-\infty$ . Otros grados de aproximación se obtienen al considerar estados excitados por encima del nivel de Fermi, con la posibilidad de extender prácticamente el límite de integración hasta  $+\infty$ . Fijar un límite superior cercano al nivel de Fermi permite intentar corregir la incertidumbre por habersele fijado arbitrariamente al nivel HOMO. La integración numérica se realizó también con el algoritmo spline.

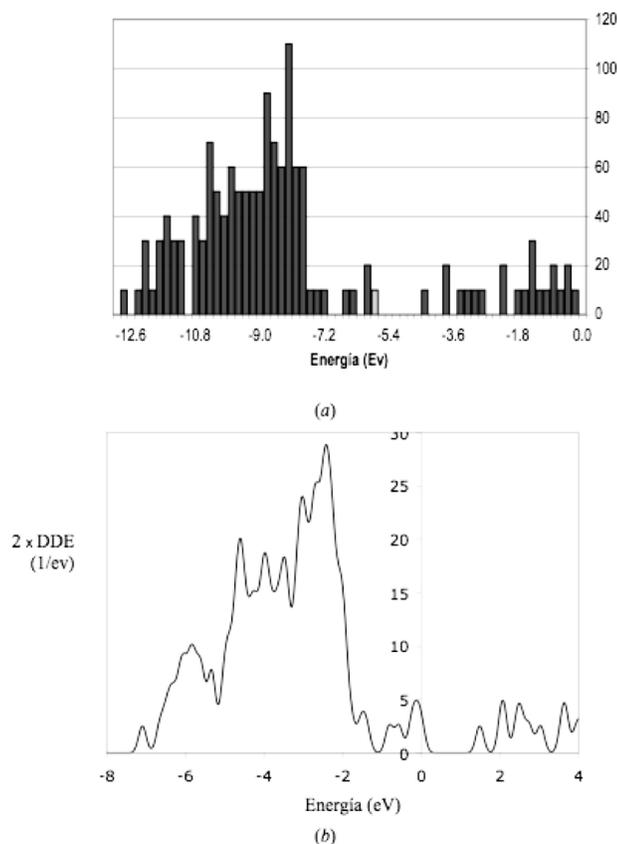


FIGURA 1. DDE calculada mediante el método DFT para la superficie metálica, la cual fue representada por un cluster constituido de 22 átomos de oro en su estado fundamental singlete: (a) método manual de conteo de estados, (b) uso de los algoritmos *densidad* y *spline*.

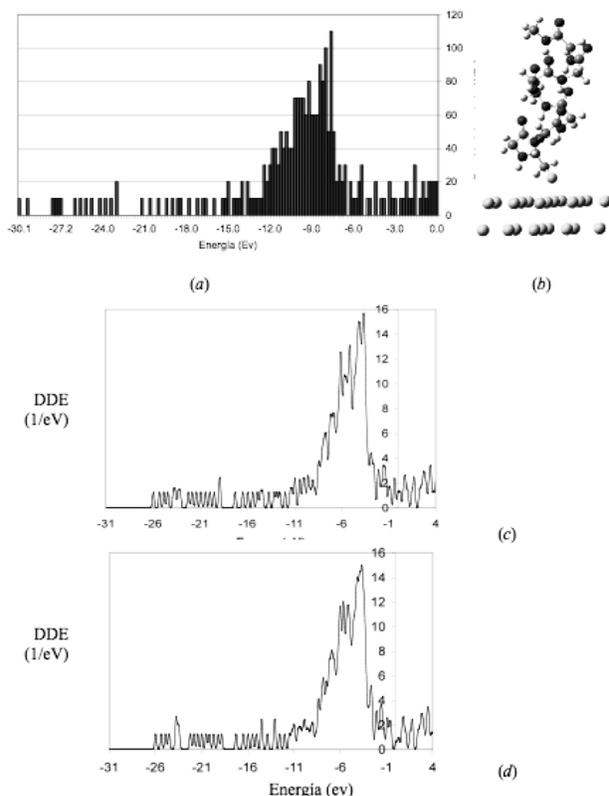


FIGURA 2. (a) DDE, evaluada mediante el método manual de conteo de estados, para el tio-polipéptido en su estado fundamental singlete, anclado sobre la superficie metálica de oro por el extremo positivo de su dipolo, (b) modelo correspondiente a la estructura descrita en (a): configuración de extremo positivo “hacia abajo”, (c) igual que en (a) pero con el uso de los algoritmos *densidad* y *spline*, (d) DDE para el estado magnético, evaluada con el uso de los algoritmos *densidad* y *spline*.

### 3. Resultados y discusión

Se puede observar de las Figs. 1-3 que existe gran similitud entre las formas de las curvas obtenidas para la DDE por medio del programa *densidad*, con aquellas obtenidas mediante conteo manual de estados. Esto sucede con los dos sistemas moleculares estudiados, lo cual nos permite confiar en los resultados obtenidos con el programa *densidad*.

La forma de la densidad de estados, cerca del nivel de Fermi, cambia apreciablemente cuando hay un proceso de adsorción que involucre una transferencia de carga entre el adsorbato y la superficie del sustrato (compárense las Figs. 2c y 2d para la configuración de “hacia abajo”), lo cual se puede evidenciar con la variación observada en el momento dipolar (por el orden del  $-14,03\%$  respecto al estado singlete) cuando se alcanza el estado magnético con mayor magnitud de su promedio para el número cuántico  $S$  (véase la Tabla I). El estado magnético, tanto para el cluster como para la superficie (en sistema extendido), fue caracterizado mediante su valor para  $\langle S^2 \rangle$  en la salida gaussian 03M. En el caso de la configuración de “hacia arriba” se puede evidenciar que el valor para  $\langle S^2 \rangle$  es cuatro veces menor comparado con el valor encontra-

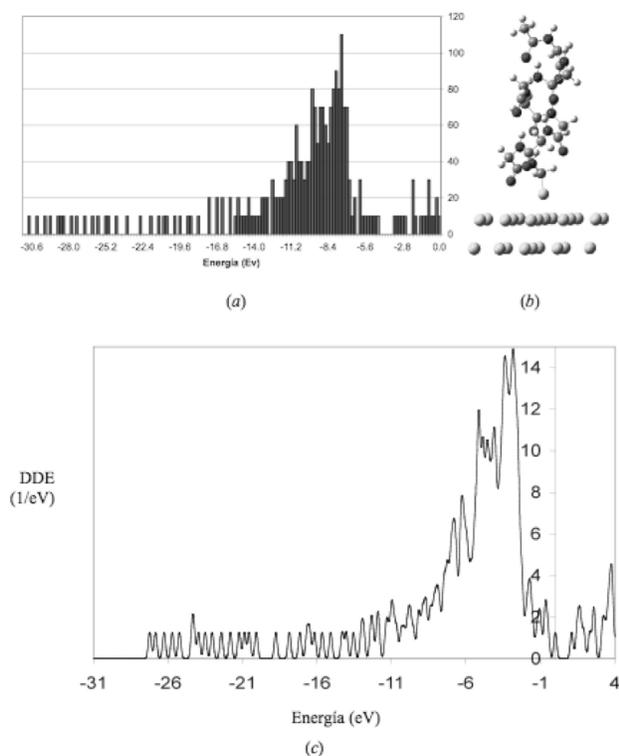


FIGURA 3. (a) DDE, evaluada mediante el método manual de conteo de estados, para el tio-polipéptido en su estado fundamental singlete, anclado sobre la superficie metálica de oro, por el extremo negativo de su dipolo, (b) modelo correspondiente a la estructura descrita en (a): configuración de extremo positivo “hacia arriba”, (c) DDE, evaluada con el uso de los algoritmos *densidad y spline* para el estado magnético. Esta curva resulta ser la misma en el caso del estado singlete.

do mediante nuestra metodología, el cual a su vez, es muy cercano a resultados experimentales reportados en la literatura para superficies [9,10]. Esto es de esperarse ya que con nuestra metodología se apunta a evaluar ciertas magnitudes características del sistema extendido para simular la superficie, cuando por el contrario, mediante los resultados entregados por la suite gaussian 03M se estima el magnetismo propio de un sistema molecular o nano-sistema antiferromagnético libre. La variación en el momento dipolar respecto al estado singlete, es de 0,027 %.

En la Tabla I también se observa que para el caso de la configuración de “hacia abajo” ocurre que el valor para  $\langle S^2 \rangle$  encontrado usando gaussian 03M, es aproximadamente 68 veces mayor que el encontrado para la configuración de “hacia arriba”. En este caso de estudio, la magnitud de la variación en el momento dipolar es más grande en comparación con la configuración de “hacia arriba”, lo cual ocasiona una mayor variación en el número de estados cercanos al nivel de Fermi (véanse las Figs. 2d y 3c) que conduce a una mayor densidad de espín (véase la Fig. 4). El valor para  $\langle S^2 \rangle$  ofrecido del cálculo con gaussian 03M es entonces aún menor comparado con el ofrecido por nuestra metodología debido a las razones de tratar con sistemas diferentes: un sistema

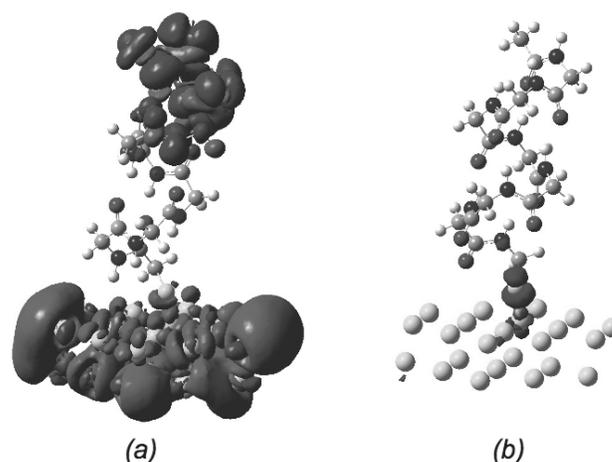


FIGURA 4. Despliegue de las superficies iso-densidad de espín, al valor de  $4.0 \times 10^{-5}$  ua, para el nano-sistema considerado en este estudio. (a) nano-sistema en su configuración de “hacia abajo”, para la cual, las densidades de espín  $\alpha$  y  $\beta$  se localizan con preferencia en las regiones superior e inferior respectivamente, (b) nano-sistema en su configuración de “hacia arriba”, con muestra de cierta densidad de espín  $\alpha$  localizada en la región interfacial.

*extendido* con el que se intentan modelar propiedades asociadas con una superficie, frente a un sistema *molecular* libre.

En la Fig. 4 se observan los despliegues de las iso-superficies para la densidad de espín en los casos de las dos configuraciones estudiadas. Se nota que la configuración de “hacia abajo”, presenta mayor densidad de espín en su estado magnético, alcanzado luego de la chemisorción. Nótese nuevamente al observar la Tabla I, que esta última configuración es la que ha mostrado mayor variación en su momento dipolar por consecuencia de mayores cambios en su densidad electrónica durante la quimisorción. En estas circunstancias serían entonces posibles procesos de transporte, así como de reubicación de densidad de carga.

La presencia de cúmulos o dominios magnéticos, asociados con transferencia de carga, parece ser una característica común en ciertos casos de quimisorción de adsorbatos con fragmentos orgánicos sobre nanopartículas metálicas, enlazados a la superficie mediante un heteroátomo que le sirve de puente; cuando el estado fundamental exhibe propiedades magnéticas, resultantes del acoplamiento de un estado singlete con estados excitados con elevada multiplicidad de espín. Ejemplos en los casos de clusters pequeños (de hasta seis átomos) han sido reportados por Ayuela *et al.* [28] en un reciente estudio acerca del efecto de la presencia de capas abiertas debido al incremento en el número de átomos de oro en las nanopartículas. Para dichos ejemplos esperamos acoplamientos diferentes entre estados, al comparar con los nuestros según la Ec. 1. En nuestro caso, hemos incluido el recubrimiento en sistemas más grandes con la consideración del sistema extendido. En cuanto a la orientación, sin inversión del dipolo para el adsorbato, Ayuela *et al.* observan una dependencia del momento de espín con el número de enlaces químicos al cluster. Nosotros por otro lado, con invertir el dipolo (desde la configuración de “hacia abajo” a la de “hacia arriba”), hemos

TABLE I. Momentos dipolares y valores del cuadrado promedio del número cuántico S para los estados fundamental singlete y magnético en las configuraciones señaladas del nano-sistema

Método DFT Nano-sistema	$\mu$ (Debye)		$\langle S^2 \rangle$	
	Singlete	Magnético	Gaussian 03M	Nuestro método
Tio-polipéptido con su extremo positivo cercano a la superficie de oro. Configuración “ <i>hacia abajo</i> ” (Fig. 2)	26,09	22,43	0,2025	0,2103
Tio-polipéptido con su extremo negativo cercano a la superficie de oro. Configuración “ <i>hacia arriba</i> ” (Fig. 3)	37,06	37,07	0,0030	0,0124

cambiado la dinámica del proceso que adicionalmente involucra transferencia de carga, a la de uno que aparentemente sólo admite reubicación de la misma. Ello puede ser inferido de la semejanza observada entre las DDEs de los estados singlete y magnético (Fig. 3).

Este fenómeno del magnetismo inducido por quimisorción no sólo está reservado al azufre como puente de enlace. González *et al.*, [15] realizaron cálculos con sustituyentes arílicos sobre clusters de trece átomos de oro, considerando además al nitrógeno como fragmento enlazante. Adicionalmente, evidencias de que la teoría predice propiedades magnéticas en nano-sistemas dentro de un intervalo amplio de número de átomos en el cluster, se desprenden de los trabajos de Ayuela *et al.*, [28], González *et al.*, [15] y Puerta *et al.*, [21]. Finalmente, al observar los niveles de teoría considerados para la realización de los últimos estudios citados, es aparente que el magnetismo por quimisorción no es un artificio matemático, sino una característica del sistema, que ha ofrecido evidencia experimental y es reproducida a través de los cálculos computacionales.

#### 4. Conclusiones

Hemos implementado una metodología para calcular la densidad de estados en nano-sistemas del tipo capa abierta, con el fin de extender los cálculos frecuentemente realizados para estudiar moléculas, al caso de la simulación de propiedades en sistemas extendidos típicos para describir superficies. Con esta metodología hemos observado que existe una relación directa entre la modificación de la densidad de estados cerca del nivel de Fermi y los procesos químicos que involucran transferencia de carga y de espín en magnitudes apreciables, lo cual fue evidenciando por una variación en el momento dipolar de aproximadamente 4 D para el caso de la configuración de extremo positivo del dipolo “*hacia abajo*”.

Con esto, se ha observado una dependencia de las propiedades magnéticas y eléctricas, con la orientación del momento dipolar del adsorbato respecto a la superficie del sustrato. Sin embargo, hemos encontrado que el momento magnético de espín molecular del cluster de oro anclado, no describe adecuadamente al momento magnético del sistema para el caso de la referida configuración de extremo positivo del dipolo “*hacia abajo*”.

Finalmente a manera de síntesis, parece evidente que se establece un acoplamiento significativo entre el estado singlete fundamental y los primeros estados excitados al alcanzarse el estado magnético. Ello es sugerido al observarse la localización de cierta densidad de espín sobre el adsorbato en el caso de la configuración de extremo positivo del dipolo “*hacia abajo*”, acompañada de variaciones apreciables en el momento dipolar del nano-sistema. Es entonces razonable considerar que ambos factores, *i.e.* la localización de dominios de espín y variaciones de momento dipolar, junto a la orientación del adsorbato (por la ubicación del átomo de azufre), desempeñarían un papel importante en el origen del magnetismo inducido por quimisorción, durante la formación de películas auto-ensambladas de tio-polipéptidos, de altos momentos dipolares, sobre superficies de oro.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. B. Gómez por hacer disponible la fuente Fortran77 *densidad* para el cálculo de las densidades de estados. También agradecen al Dr. C. González (Chemical and Biochemical Reference Data Division, NIST, Gaithersburg, Maryland 20899, USA) por su participación durante las sesiones de discusión. Este trabajo ha recibido el apoyo del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH/UCV), a través del proyecto CDCH/UCV 03-00-6384-2006.

1. *Nanotecnología* (noticias mayo 2005). [http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/noticias/2005/mayo/nanotecnologia\\_noticias\\_05.htm](http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/noticias/2005/mayo/nanotecnologia_noticias_05.htm)
2. Informe sobre la situación de la nanociencia y de la nanotecnología en España y propuesta de acción estratégica dentro del Plan Nacional de I+D+I (2004–2007), Red española de nanotecnología (nanospain) [http://nanospain.org/files/Informe\\_MCyT\\_PN.pdf](http://nanospain.org/files/Informe_MCyT_PN.pdf)
3. F. V. Héctor Julio; *Simulación de adsorción en superficies a partir de cálculos ab initio sobre nano-clusters de átomos de oro*, artículo publicado en *VIII Congreso Venezolano de Química y Encuentro Nacional de Química Analítica*, (Caracas, Venezuela junio 2007).
4. Z. Vager, I. Carmeli, G. Leituss, S. Reich, y R. Naaman, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 713–717.
5. I. Carmeli, V. Skakalova, R. Naaman and Z. Vager, *Angewandte Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 761.
6. Z. Vager y R. Naaman; *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 087205–1.
7. D. Cahen, R. Naaman, Z. Vager, *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 1571–1578.
8. I. Carmeli, Z. Gefen, Z. Vager, y R. Naaman, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 115418–1.
9. P. Crespo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 087204.
10. T. Ichii, T. Fukuma, K. Kobayashi, H. Yamada, y K. Matsushige, *Applied Surface Science* **210** (2003) 99–104.
11. I. Carmeli, G. Leituss, R. Naaman, S. Reich, and Z. Vager, *Israel J. Chem.* **43** (2003) 399–403.
12. I. Carmeli, Z. Gefen, Z. Vager, and R. Naaman, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 115418.
13. R. Naaman and Z. Vager, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 2217–2224
14. R. Zeller, NIC Series, Vol.131, ISBN 3-00-017350, pp. (2006) 419–445.
15. C. González, Y. Simón–Manso, M. Marquez and V. Mujica, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 687.
16. Noodleman L., Peng C., Case D., Mouesca J.; *Coord. Chem Rev.* **144** (1995) 199.
17. Gaussian 03M, Revision B.04, M.J. Frisch *et al.*, *Gaussian* (Inc., Pittsburgh PA, 2003).
18. F.V. Héctor Julio, *Relación entre transferencia de carga y magnetismo en la quimisorción de un tiopolipéptido  $\alpha$ -hélice sobre clusters de oro*, Trabajo de ascenso al cargo de Profesor Asistente. Finalizado en abril del 2009 y presentado en diciembre 14.
19. GaussViewM 3.0.9, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6, (Carnegie Pittsburgh PA 15106, 2003).
20. L. Puerta, H. Franco and V. Mujica, *Study of the Interaction Between a High Dipolar Moment Thio-polypeptide and a Gold Surface*, (XXXI Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina QUITEL, Isla de Margarita, Venezuela, 2005).
21. L. Puerta, H.J. Franco, J. Murgich, C. Gonzalez, Y. Simón–Manso, and V. Mujica, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 9771–9783.
22. L. Zhang, W.A. Goddard III y S. Jiang, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 7342–7349.
23. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvares, y P. Alemany, *J. Comp. Chem.* **20** (1999) 1391–1400.
24. H. Isobe, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Takano, T. Kawakami, Y. Yoshioka, y K. Yamaguchi, *Int. J. Quantum Chem* **85** (2001) 34.
25. J. Grafenstein, E. Kraka, M. Filatov, y D. Cremer, *Int. J. Mol. Sci.* **3** (2002) 360–394.
26. T.D. Crawford, E. Kraka, J.F. Stanton, y D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 24.
27. W.H. Press, B.P. Flannery, y S.A. Teukolsky, Vetterling, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, 1990).
28. A. Ayuela, P. Crespo, M.A. García, A. Hernando, y P.M. Echehique, *New Journal of Physics* **14** (2012) 013064.