



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS
Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
VALENCIA - CARABOBO



“A computational analysis of non-covalent interactions between aromatic compounds”.

(Análisis computacional de interacciones no-covalente de compuestos aromáticos)

“Estudio teórico del efecto del solvente en el equilibrio conformacional de moléculas poliaromáticas flexibles”.

“Simulación de adsorción en superficie a partir de cálculos ab initio nano-cluster de átomos de oro”.

Trabajo presentado ante el Concejo de Facultad
de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT)
por el Prof. **Luis Abel Puerta Silva**, como

Credencial de mérito para optar a la
Categoría de **Profesor Titular**

Bárbula, Agosto 2015

UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
VALENCIA – CARABOBO



**“A computational analysis of non-covalent interactions
between aromatic compounds”.**

(Análisis computacional de interacciones no-covalente de
compuestos aromáticos)

**“Estudio teórico del efecto del solvente en el equilibrio
conformacional de moléculas poliaromáticas flexibles”.**

**“Simulación de adsorción en superficie a partir de
cálculos ab initio nano-cluster de átomos de oro”.**

Trabajo presentado ante el Concejo de Facultad
de la Facultad Experimental de Ciencias y
Tecnología (FACYT) por el Prof. **Luis Abel Puerta
Silva**, como Credencial de mérito para optar
a la Categoría de Profesor Titular

Bárbula, Agosto 2015

ACTA

Nosotros, los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Ilustre Consejo de Facultad de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT) de la Universidad de Carabobo, en oficio N° CF-261-2015, de fecha 17 de julio de 2015 para estudiar y evaluar la validez cualitativa y cuantitativa de los productos consignados por el profesor Luis Puerta titular de la C.I N° 10.754.307 para ascender en el escalafón del personal docente y de investigación de la Universidad de Carabobo, a la categoría de Profesor Titular, una vez realizada la revisión de los productos citados a continuación:

- *Artículo "A computational analysis of non-covalent interactions between aromatic compounds"* publicado en la revista internacional *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, Volumen 12, páginas 353-359, año 2012 indizada en: *Mathematical Reviews* y otros, por lo que califica, según el artículo 196 del Estatuto del profesor Universitario, como **Publicación Tipo A**.
- *Artículo "Estudio teórico del efecto del solvente en el equilibrio conformacional de moléculas poliaromáticas flexibles"* publicado en la revista nacional *Revista Ingeniería UC*, Volumen 19, N°2, páginas 35-47, año 2012 indizada en *Latindex* y otros, por lo que califica, según el artículo 196 del Estatuto del profesor Universitario, como **Publicación Tipo A**.
- *Artículo "Simulación de adsorción en superficies a partir de cálculos ab initio sobre nano-clusters de átomos de oro"* publicado en la revista internacional *Revista Mexicana de Física*, Volumen 58, páginas 317-323, año 2012 indizada en: *Latindex*, *Science Citation Index* y otros, por lo que califica, según el artículo 196 del Estatuto del profesor Universitario, como **Publicación Tipo A**.

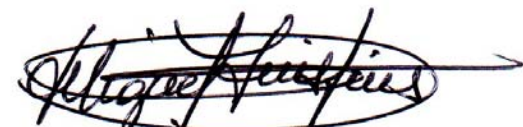
De acuerdo a lo establecido en el artículo 186 de la sección segunda y el artículo 197 párrafo cuarto, de la sección tercera capítulo II, del Estatuto del Personal Docente y de Investigación de la Universidad de Carabobo, hemos acordado por unanimidad aprobar los referidos productos como credencial de mérito a los efectos del ascenso solicitado basados en los siguientes argumentos:

1. El Profesor Luis Puerta es el autor principal de los referidos artículos.
2. Los productos presentados satisfacen los requerimientos exigidos en el artículo 196, sección tercera, capítulo II, del Estatuto del Personal Docente y de Investigación de la Universidad de Carabobo, para publicaciones tipo A

Dando fe de lo anteriormente expuesto se levanta la presente Acta, a los veintisiete días del mes de julio de 2015.



Prof. Carlos F. Linares
Coordinador-UC



Prof. Miguel A. Luis
JURADO-UC



Prof. José Guaregua
JURADO-UC

ANÁLISIS COMPUTACIONAL DE INTERACCIONES NO-COVALENTE DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

(NO-COVALENT COMPUTATIONAL ANALYSIS OF INTERACTIONS OF AROMATIC COMPOUND)

L. Puerta^a, M. Lozada^a, H. Labrador Sánchez^a, H.J. Franco^b, C. Gonzalez^c and V. Mujica^{b,d}

^aLaboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

^bEscuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Apartado, Caracas, Venezuela

^cChemical and Biochemical Reference Data Division, NIST, Gaithersburg, MD, USA

^dArizona State University, Department of Chemistry y Biochemistry, Tempe, AZ, USA.

Email: lpuerta@uc.edu.ve

Resumen

Un estudio computacional condujo a determinar la más estable geometría configuracional, y evaluar la energía de estabilización en la interacción entre diferentes compuestos aromáticos modelos. Los objetos de estudios fueron: dímeros de benceno, naftaleno y antraceno y un trímero compuesto de dos moléculas de benceno y una de antraceno. El programa químico cuántico G09 fue usado para realizar cálculos ab initio a través del método MP2 y el conjunto de funciones base 6-311 G**. El exponente para el orbital polarizado d del átomo de carbono α d(C) fue fijado a un valor de 0.8200. Tal valor fue encontrado en la optimización del dímero de benceno, para que los resultados fueran parecidos a los encontrados al del método CCSD(T). Esta metodología fue implementada para evaluar la tendencia de la energía de estabilización, a medida que se incrementa el número de anillos aromáticos en la interacción intermolecular. En todos nuestros casos de estudios el mínimo de energía fue obtenido para la conformación de moléculas paralelas desplazadas. Estos resultados sugieren que es posible obtener tal conformación en sistemas aromáticos más complejos parecidos a los sistemas considerados en este trabajo.

Palabras claves: Interacción, aromático, benceno

Introducción

La agregación de moléculas es un importante fenómeno en los diferentes campos de la ciencia, y es responsable para el desarrollo de las propiedades físicas en sistemas que es constituido por grandes moléculas capaz formar coloides y emulsiones. Las interacciones

intermoleculares no covalente son críticas en el entendimiento de la estructura y las propiedades en fase condensada de estas sustancia. Tal interacción es las responsable del calor de sublimación de los compuestos aromáticos. Muchas interacciones de esta clase; interacción anillo aromático (interacción tipo Π - Π), ha probado que es de

gran importancia en muchos campos de la ciencia.

Tantos datos experimentales como resultados obtenidos por estudios teóricos de la química cuántica, han sido encontrados para la interacción de anillos aromáticos. Los cálculos típicamente cuánticos han sido ejecutados con un conjunto de funciones bases incompletas. En el dímero el conjunto de funciones bases de una molécula puede ayudar a compensar el conjunto de funciones bases incompletas de la otra molécula y viceversa. Así, una artificial baja de energía es responsable de una sobre estimación de la fuerza de interacción intramolecular. Tal efecto es conocido como error de superposición de base (ESSB). En el límite del uso de una base completa este error es reducido a cero. Algunas técnicas han sido desarrollada para remover el ESSB. Una de las primeras es la a priori aproximación química del hamiltoniano, (AQH) [8] seguida por la teoría de perturbación adaptada por simetría (TPAS)[9,10], y la a posteriori funciones de corrección de contrapeso (FCP) de Boys a Bernadi [11] en el tercer lugar. Esta última técnica es probablemente la más reconocida como el mejor camino para reducir el ESSB debido a su simplicidad conceptual y su fácil implementación [12]. El cálculo es ejecutado con el mismo nivel de teoría para todo el sistema AB y para cada uno de los monómeros por medio de un balance de un número apropiado de un conjunto de funciones bases. Tao y colaboradores [13-15] ha empleado la distribución en el ESSB usando funciones bases en el medio del enlace para estudiar la fuerza intermolecular dispersiva.

Un interés particular ha sido mostrado para el dímero de benceno Bz_2 , documentados por Tsuzuky y colaboradores [16,17]. Todos

los estudios convergen a dos isómeros estable, uno con la geometría en forma de T y otros paralelos desplazados ("PD")[18]. En el PD, las dos moléculas están en el mismo plano, pero no en fase una con la otra Fig. 1(c).

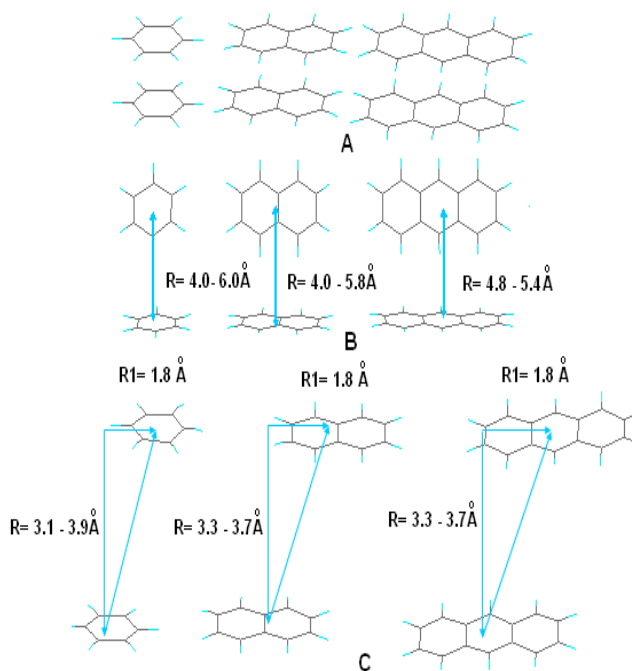


Figura 1. Geometrías de los dímeros construidos de benceno, naftaleno y antraceno. A) Paralelo, B) forma de T y C) Paralelo desplazado.

Experimentalmente algunos encuentran que la geometría de T es la mas estable (Henson y colaboradores [19] y Venturo y col. [20]) y otros la forma PD (Spirko y col. [21]). Usando cálculos ab-initio de alto nivel con grandes funciones bases, los cuales son necesario para poder tomar en cuenta la interacción dispersiva (interacción no

covalente) CCSD (T) Hobza y col. [22] se encuentran que estos dos isómeros son casi isoenergéticos, obtiene 2,167 y 2,050 Kcal/mol para la forma T y PD respectivamente. Sin embargo, es importante señalar que el empleo CCSD acompañado de grandes bases, representa uno de los mayores obstáculos para estudiar interacciones intermoleculares entre especies aromáticas debido a la alta capacidad de cálculo requerida. En otro caso, es conocido que la teoría de perturbación de Møller Plessett a un nivel de cálculo de segundo orden (MP2) es menos costoso e incluyendo la correlación electrónica. Es por eso que MP2 se ha convertido en un método opcional para el estudio de sistemas grandes que son difíciles de considerar con métodos más robustos que consideran la correlación electrónica. Sin embargo, MP2 no puede ser considerado como un método para todo uso, ya que él describe incorrectamente los estados excitados para cualquier par de electrones excitados del mismo espín. Para superar este problema Grimme [23] introduce la separación escalada del mismo y contrario espín componentes de la energía MP2 como el método espín componente escalada MP2 (ECE). Sherrill y col. [24] aplicando un procedimiento similar al de Grimme, implementa su método ab-inicio de cluster acoplado, escalando los componentes de espín (ECE-CCSD). Ellos logran obtener la energía de dispersión comparables al CCSD(T) para los dímeros de bencenos paralelos (P) y el sándwich usando el conjunto de base aug-cc-pVTZ.

Bajo una alternativa más simple, los cálculos con MP2 han sido realizados utilizando conjuntos de funciones base difusas medianas y en el que los exponentes

orbitales se ajustaron como parámetros adaptables. Los resultados son comparables a los obtenidos con un nivel más alto de cálculo, la aproximación CCSD (T) (Lee y col. [25]), Adicionalmente, cálculos realizados utilizando el método híbrido dispersión Hartree-Fock (HFD)[26,27] han demostrado ser computacionalmente eficiente y preciso para evaluar las estructuras de equilibrio de pequeñas microclusters de benceno y naftaleno. En tal método el valor calculado encontrado con campo de auto-consistente se complementa con un término de dispersión empírica de London. Los valores de energías se encuentran y la geometrías de las conformaciones más estables son esencialmente idénticos a los encontrados usando cálculos MP2 con el mismo conjunto base, en excelente acuerdo con los datos experimentales.

Además, los cálculos donde se usan Mecánica Molecular (MM) han demostrado no dar resultados satisfactorios en el estudio de los dímeros de benceno [5,28]. Por otra parte los Métodos semiempíricos han demostrado ser eficaces en la inclusión de los efectos cuánticos, sin embargo se necesita su reparametrización [3,5]. Por lo tanto, en el escenario presentado es deseable desarrollar un método rápido y con menos exigencia computacionalmente [3], basado en el algoritmo MP2 con la característica adicional de tener exponentes orbitales ajustables en los conjuntos de base que conduce a resultados aproximados comparables a los obtenidos utilizando el método CCSD (T) (Tsuzuki y col. [16]).

Para llevar a cabo nuestro estudio encontramos primeramente en el dímero-benceno benceno, el mejor valor del exponente orbital para el conjunto base polarizada, hacen que nuestro cálculo MP2 converjan cerca de la de los resultados encontrados utilizando el método de CCSD

(T) al estudiar. Para luego usar este valor óptimo del exponente en cálculos más complejos en otros dímeros y trímeros.

Metodología

Se utilizó el programa computacional Gaussian 09 [29], para realizar los cálculos ab-initio, a un nivel MP2 de la energía de interacción intermolecular de los sistemas aromáticos, teniendo en cuenta el error de superposición de base (BSSE). Inicialmente se construyeron los monómeros aislados (ver Figura 2), los cuales se le optimizó sus geometrías con el método MP2, usando la base 6-31G**, estos monómeros se utilizaron para construir posteriormente diferentes dímeros homogéneos y un trímero mixto. (Ver Figuras 1 y 3). Todas las representaciones moleculares fueron construidas usando el programa GaussView 5.0 [30]

Se establecieron diferentes geometrías (P, T y PD) para construir dímeros homogéneos, colocados los monómeros a una determinada distancia de separación intermolecular R y R_1 , la cual fue variada para encontrar la geometría mas estable (ver Figura 1). Se modificó el coeficiente del orbital d de la tradicional 6-311G**, implementadas en programa G98. Para lo cual se construyeron curvas de energía de interacción cofacial del dímero benceno-benceno a diferentes valores del coeficiente del orbital polarizado d del átomo de carbono (ver Figura 4), encontrándose

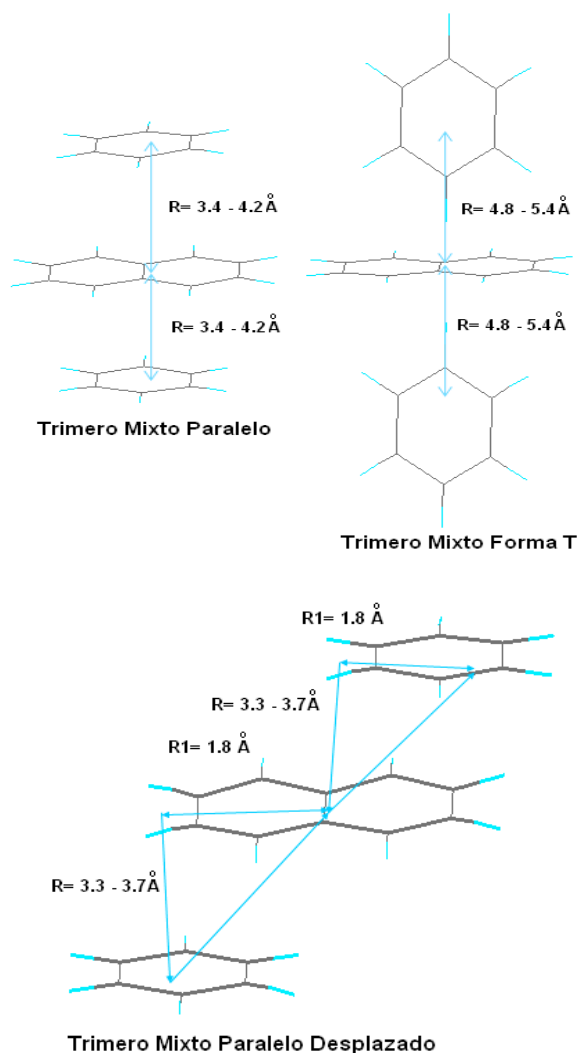


Figura 2. Geometrías del trímero mixto construido.

óptimo el coeficiente ($\alpha_d(C) = 0.8200$), que reproduce una curva de energía de interacción, con un mínimo más cercano a los reportado por Tsuzuki y colaboradores [16] (ver Tabla 1). Para la construcción de los trímeros mixto (T, P y PD) (ver Figura 3) se colocaron los monómeros optimizados a las distancias de separación intermolecular R y R_1 , la cual variaba según el tipo de geometría del trímero (ver Figura 3), determinándose la forma más estable de la macromolécula.

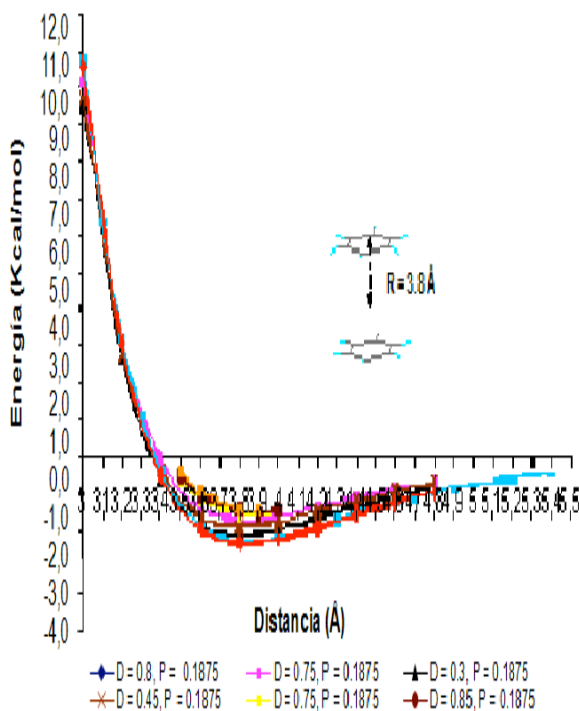


Figura 3. Energías de interacción MP2 del dímero de benceno *paralelo* variando la distancia (R) y los coeficientes $\alpha d(C)$ y $\alpha p(H)$ de la base aug(d,p) 6-311G**.

Resultados y discusión

Es bien conocido que para el estudio de complejos de van der Waals se deben emplear métodos de cálculos en donde se consideren la energía de correlación electrónica, los cuales deben estar acompañado con la aplicación da largas bases. Por lo cuál, se realizó una búsqueda de la magnitud de los coeficientes de la base 6-311G** usando el método MP2 (E_{MP2}) [29], tomando como referencia o punto de partida los valores de los coeficientes reportados por T-Suzuki y col., donde $\alpha d(C) = 0.1565$ y $\alpha p(H) = 0.1875$ [5], con la finalidad de obtener los valores de los exponentes óptimos de la base a implementar, que permitan tener una energía de interacción intermolecular igual o

aproximada a la energía de los dímeros de benceno en forma Paralela. Cabe destacar que el uso de los métodos de cálculos CCSD(T) acompañado con el uso de bases grandes, es uno de los mayores obstáculos para estudiar la interacción intermolecular entre moléculas aromáticas, por la demanda de tiempo de máquina y el requerimiento del equipo que se usa, de allí la importancia de obtener resultados de energía de interacción usando MP2, ya que al modificar los coeficientes de las bases, se pueden obtener resultados iguales o aproximados a los reportados con CCSD(T)[16], con tiempo de cálculo menores.

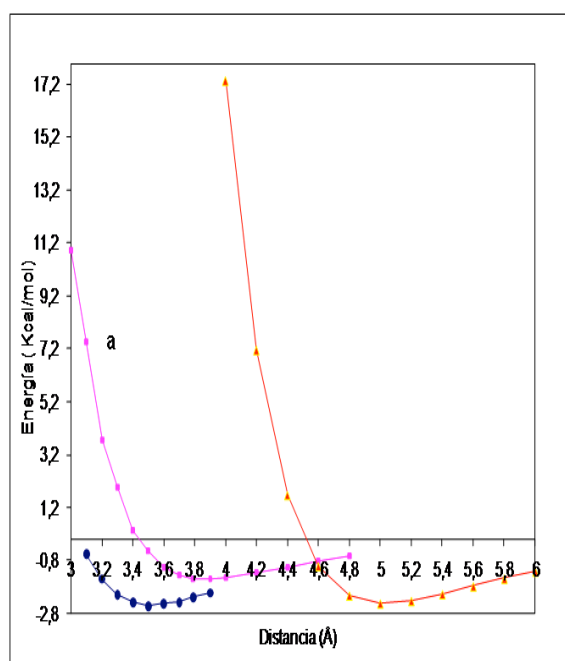


Figura 4. Energía de interacción MP2 del dímero de benceno usando la base óptima, variando la distancia intermolecular. a) Paralelo, b) forma T y c) paralelo desplazado

En la Figura 4, se muestra las diferentes curvas de energía variando la magnitud del coeficiente del orbital d,

resultando el coeficiente optimo $\alpha d(C) = 0.8200$.

Tabla 1.- Valores encontrados para los mínimos de energía, a un nivel Moller-Plessett al segundo orden (MP2) y teniendo en cuenta el error de superposición de base (BSSE), para los dímeros construidos de benceno, naftaleno y antraceno.

Dímero	Energía MP2	
	Energía (Kcal/mol)	Distancia Intermolecular Å
Benceno paralelo*	-1.48	3.8
Benceno paralelo	-1.48	3.8
Naftaleno paralelo	-4.54	3.8
Antraceno paralelo	-8.09	3.6
Benceno Forma T*	-2.46	5.0
Benceno Forma T	-2.42	5.0
Naftaleno forma T	-4.89	5.0
Antraceno forma T	-7.74	5.0
Benceno paralelo desplazado*	-2.48	R ₁ =1.8 R ₂ =3.5
Benceno paralelo desplazado	-2.52	R ₁ =1.8 R ₂ =3.5
Naftaleno paralelo desplazado	-6.52	R ₁ =1.8 R ₂ =3.3
Antraceno paralelo desplazado	-10.53	R ₁ =1.8 R ₂ =3.5

* obtenidos por Tsuzuky y col (2002)⁴

El cual produce un valor de energía semejante a los reportados por Tsuzuky y col. (16). Esta base fue señalada aug(d,p)-6-311G**, la cual se usó en los cálculos de E_{MP2} para los diferentes sistemas construidos [6]. En las Figura 5, se observa el comportamiento de la energía, E_{MP2}, para los dímeros de benceno en la configuración *Paralelo*, *Forma T* y *Paralelo Desplazado*, así como la distancia intermolecular óptima en donde es más estable el complejo. Los mínimos de energía se obtienen a una distancia de separación intermolecular (R): 3.5, 5.0 y 3.5 Å y con una E_{MP2} igual -1.48, -2.46 y -2.52 Kcal/mol respectivamente (ver Tabla 1).

Los resultados de la Tabla 1, son similares a los reportados por T-Suzuki y colaboradores, en la cual los dímeros de benceno *Forma T* y *Paralelo Desplazado* son casi isoenergéticos, lo que confirma la validez de nuestra metodología. Para nuestro caso la diferencia de energía fue de 0.1 Kcal/mol, que corresponde a un valor cinco veces mayor al obtenido por TSuzuki y colaboradores (ver tabla1), favoreciendo el paralelo desplazado. Nosotros pudimos reducir tal diferencia de energía optimizando el exponente $\alpha_p(H)$ para poder encontrar una mejor descripción de la interacción tipo antihidrógeno [4,31].

Es importante señalar que a medida que se utilizan moléculas más grandes, el comportamiento anterior no se cumple. Por ejemplo para los dímeros de antraceno es -7.74 y -10.53 Kcal/mol. El dímero de antraceno *Paralelo* tiene una energía de -8.09 Kcal/mol, lo cual nos indica que es mas estable que la *Forma T*. Es decir a medida que se aumente el número de anillos aromáticos se favorece el paralelo con respecto a la forma de T [25]

Los dímeros contruidos *Paralelo*, *Forma T* y *Desplazado* de naftaleno y antraceno, siguen el mismo comportamiento de los dímeros contruidos de benceno (ver Figura 1). Las distancias intermoleculares encontradas para los mínimos de energía de los dímeros de naftaleno *Paralelo* y *Forma T*, son parecidas a los encontrados para los dímeros de benceno. El mismo resultado se encontró para los dímeros de antraceno *Forma T* y *Paralelo Desplazado* (ver tabla 1). Aunque algunos mínimos de energía se obtuvieron a una distancia de separación intermolecular de 3.3 y 3.6 Å respectivamente, esta no es una diferencia apreciable, por lo que se puede indicar que siguen el comportamiento explicado anteriormente (Ver tabla 1).

En el trímero construido (benceno-naftaleno-benceno), en sus tres diferentes geometrías *Paralelo*, *Forma T* y *Paralelo Desplazado* (ver Figuras 3 y tabla 2) se observó el mismo comportamiento a los dímeros contruidos de benceno (ver Figura 1).

Tabla 2.- Valores encontrados para los mínimos energías a un nivel Moller Plesset al segundo orden (MP2) y teniendo en cuenta el error de superposición de base BSSE, para el trímero construido de benceno, naftaleno y antraceno

Trímero	Energía MP2	
	Energía (Kcal/mol)	Distancia Intermolecular (R) Å
Paralelo	-9.10	3.4
Forma T	-5.67	5.0
Paralelo desplazado	-14.14	3.3

Con relación a la energía de los mínimos, se encontró que el que presentó mayor estabilidad, fue el paralelo desplazado, fue dos veces mayor que para el dímero formado con el sistema naftaleno-naftaleno desplazado, por lo que se puede decir que a medida que se aumenta el número de moléculas del sistema se hace más estable la geometría *Paralelo desplazado* determinada por MP2.

Conclusiones

El uso de una base con un exponente del orbital polarizado en los átomos de carbono con un valor apropiado y empleando el método MP2 y la corrección BSSE, produjo resultados de energía de interacción intermoleculares similares a los reportados con el método CCSD (T) para el dímero benceno-benceno. Lo cual permitió realizar cálculos para sistemas más complejos usando MP2. La conformación paralela desplazada resulto ser la más estable, favoreciéndose a medida que se aumentaba el tamaño del sistema molecular. Lo cual permite establecer una posible vía de la agregación de las moléculas de asfaltenos, que no se reproduce con los métodos convencionales como mecánica molecular.

Referencias

- [1] J.B. Nicholas, B.P. Hay y D.A. Dixon, Ab Estudio de orbitales moleculares del catión- π enlace de cationes de metales alcalino y el benceno, J Phys Chem A 103 (1999), 1394–1400.
- [2] D.J. Feller, Fuerza del enlace hidrógeno entre el benceno-agua, Phys Chem A 103(38) (1999), 7558–7561.
- [3] V. Mujica, P. Nieto, L. Puerta y S. Acevedo, Atrapamiento de mólelas por Asfalteno, Un modelo para la preservación

de radicales libre en el crudo. *Energy & Fuels* 14 (2000), 632–639.

[4] C.M. Baker y G.H. Grant, La estructura del benceno líquido., *J Chem Theory Comput* 2 (2006), 947–955.

[5] J. Rezác, J. Fanfrlík, D. Salahub y P. Hobza, Método semiempírico químico cuántico PM6 extendido para dispersión y enlace-H términos de corrección para describir varios tipos de complejos no covalentes. *J Chem Theory Comput* 5 (2009), 1749–1760.

[6] C. Gonzalez y E.C. Lim, Sobre la geometría de equilibrio del trímero de antraceno y tetrámero de naftaleno: comparación del el exp-6-1 y HFD en la predicción de estructura con el experimento, *J Phys Chem A* 104 (2000), 2953.

[7] C. Gonzalez y E.C. Lim, Un estudio químico cuántico de dímero de van der waals de benceno, naftaleno, y antraceno: cruzado (D2d) y el paralelo desplazado (C2h) dímeros de energía muy similar a los policenos lineales, *J Phys Chem A* 104(13) (2000), 2953–2957.

[8] G. Halász, A. Vibók, P. Valiron y I. Mayer, BSSE-Libre algoritmo de SCF para tratar varios sistema de interacciones débiles. *J Phys Chem* 100 (1996), 6332–6335.

[9] K. Patkowski, T. Korona y B. Jezierski, Comportamiento de convergencia de la teoría de perturbación adaptada por simetría para estados sumergidos en continuo de Pauli prohibido, *J Chem Phys* 115 (2001), 1137.

[10] T. Korona, A. Hesselmann y H. Dodziuk, Teoría de perturbación adaptada por simetría aplicada en complejo de fullereno endohedral: un estudio de estabilidad H₂@C₆₀ y 2H₂@C₆₀, *J Chem Theory Comput* 5(6) (2009), 1585–1596.

[11] S.F. Boys y F. Bernardi, Cálculo de la interacción de pequeñas moléculas por diferencia de la energía total separada –

algún procedimiento con error reducido. *Mol Phys* 19 (1970), 553.

[12] C.S. Nash, Una análisis del error de superposición de base y el nivel de correlación: Iluminación de la regla de intercambio de repulsión. *J Chem Theory Comput* 1 (2005), 261–266.

[13] F.M. Tao y Y.K. Pan, Un cuidadoso calculo ab-initio para el potencial del Ne₂, *Chem Phys Lett* 194 (1992), 162–166.

[14] F.M. Tao, Notas del uso de funciones de enlaces para calculo ab-initio de energía intermolecular. *J Mol Struct (Theochem)* 337 (1995), 1.

[15] F.M. Tao, Funciones de Bond, y otros aspectos prácticos básicos establecer errores de superposición con un ab initio cálculos de potencial intermolecular. *Int Rev Phys Chem* 20 (2001), 617–643.

[16] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami y K. Tanabe, Origen de la atracción y direccionalidad de la interacción π/π : cálculos modelos químicos de la interacción del dímero benceno. *J Am Chem Soc* 124 (2002), 104–112.

[17] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Sugawara y M. Mikami, Perfil de energía de la trayectoria de interconversión entre la forma de T y el paralelo deslizados para el dímero benceno. *J Chem Phys* 117(24) (2002), 11216.

[18] K.S. Law, M. Schauer y E.R. Bernstein, Dímeros de moléculas aromáticas: (Benceno)₂, (Tolueno)₂, y benceno-tolueno, *J Chem Phys* 81 (1984), 4871–4883.

[19] B.F. Henson, G.V. Hartly, V.A. Ventura y P.M. Felker, Espectroscopia Raman vibrónica de resonancia doble del isotópicos del dímero de benceno. *J Chem Phys* 97 (1992), 2189.

[20] V.A. Ventura y P.M. Felker, and intermolecular Raman en el estado

fundamental del dímero de benceno. *J Chem Phys* 99 (1993), 748–752.

[21] V. Spirko, O. Engkvist, H. Soldan, W. Selzle y P. Hobza, Estructura y dinámica del dímero de benceno, *J Chem Phys* 111 (1999), 572–582.

[22] P. Hobza, H. Selzle y E. Schlag, Superficie de energía potencial para el dímero benceno. Resultados de ab initio CCSD(T). El resultado de los cálculos muestran dos estructuras casi isoenergéticas :forma de-T y paralelo-desplazados. *J Phys Chem* 100 (1996), 18790–18794.

[23] S. Grimme, Mejoramiento de la teoría de perturbación al segundo orden Møller–Plesset por escalar separadamente la energía de correlación de pares de los espines paralelos y antiparalelos, *J Chem Phys* 118 (2003), 9095

[24] T. Takatani, E.G. Hohenstein y C.D. Sherrill, Mejoramiento del método de cluster-acoplado simple y doble por escalamiento del componente del mismo y distinto espín de la energía de correlación de la doble excitación., *J Chem Phys* 128 (2008), 124111.

[25] N.K. Lee, P. Soonyong y S.K. Kim, Estudio ab-initio sobre complejos de van der waals de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Complejo benceno-naftaleno, *J Chem Phys* 116 (2002), 7902–7909.

[26] C. Gonzalez, T.C. Allison y E.C. Lim, Prueba del método Hartree-fock dispersión de la estructura de equilibrio de pequeños microcluster de benceno y naftaleno: comparación con la geometría obtenida por el método de Møller-Plesset, *J Phys Chem A* 105(46) (2001), 10583–10587.

[27] C. Gonzalez y E.C. Lim, Evaluación de un modelo de dispersión de Hartree-Fock (HFD) como una herramienta práctica para sondear los potenciales intermoleculares de pequeños grupos aromáticos: comparación de los HFD y

potenciales intermoleculares MP2. *J PhysChem A* 107(47) (2003), 10105–10110.

[28] M. Kamishima, M. Kojima y Y. Yoshikawa, Cálculo de geometría de apilamiento por el método MM2 modificado. *J Comput Chem* 22 (2001), 835–845.

[29] Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski y D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[30] A. Frisch, H.P. Hratchian, R.D. Dennington, T.A. Keith y J. Millam, GaussViewM 5 Reference, Gaussian, Inc., 340 Quinnipiac Street, Building 40 Wallingford, CT 06492 USA, ISBN: 978-1-935522-00-3.

[31] P. Hobza, V. Spirko, H.L. Selzle y E.W. Schlag, enlace antihidrógeno en el dímero de benceno y otros complejos de carbono con transferencia de protón. *J Phys Chem A* 102 (1998), 2501.

A computational analysis of non-covalent interactions between aromatic compounds

L. Puerta^{a,*}, M. Lozada^a, H. Labrador Sánchez^a, H.J. Franco^b, C. Gonzalez^c and V. Mujica^{b,d}

^a*Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela*

^b*Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Apartado, Caracas, Venezuela*

^c*Chemical and Biochemical Reference Data Division, NIST, Gaithersburg, MD, USA*

^d*Arizona State University, Department of Chemistry and Biochemistry, Tempe, AZ, USA*

Received 15 April 2011

Accepted / Revision 28 October 2011

Abstract. A computational study was conducted to determine the most stable configuration geometry, and to evaluate the stabilization energy in the interaction between different test aromatic compounds. Dimers of benzene, naphthalene, anthracene, and, one trimer comprised of two benzene molecules and one molecule of naphthalene, were the subjects of the study. Gaussian 09 quantum chemistry suite ab initio calculations were performed by using MP2 method and the basis set G-311G**. The exponent for the polarized d orbital of carbon α d(C) was given the value 0.8200. Such value was obtained from the benzene dimer optimization with very similar results as those reported from the CCSD(T) method. This methodology was implemented for evaluating the stabilization energy trend with increasing number of aromatic rings in the interacting molecules. Among all the cases studied the energy minimum was obtained for the one having the conformation of displaced parallel molecules. This result seems to indicate that it is also possible to obtain such stable conformation in the case of more complex aromatic systems of the same sort as the one considered here.

Keywords: Interaction, aromatic, benzene, stabilization

1. Introduction

Molecular aggregation is an important phenomenon in different science fields since it is responsible for the development of physical properties in systems that are constituted by rather big molecules capable of forming colloids and emulsions. Non-covalent intermolecular interactions are critical in understanding the structure and properties of the condensed phase of these substances. Such interactions are responsible for sublimation heat of hydrocarbon compounds. Among many interactions of this sort, aromatic ring interactions ($\pi - \pi$ type interactions or overlaps) have proved to be of great importance in many fields [1, 2].

Both experimental, and theoretical quantum chemical studies [3–7] have been performed regarding aromatic ring interactions. Typical quantum calculations are performed using incomplete basis sets. In a dimer, the basis set functions of a molecule can help to compensate the incomplete basis set of the other

*Corresponding author: L. Puerta, Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Venezuela. E-mail: lpuerta@uc.edu.ve.

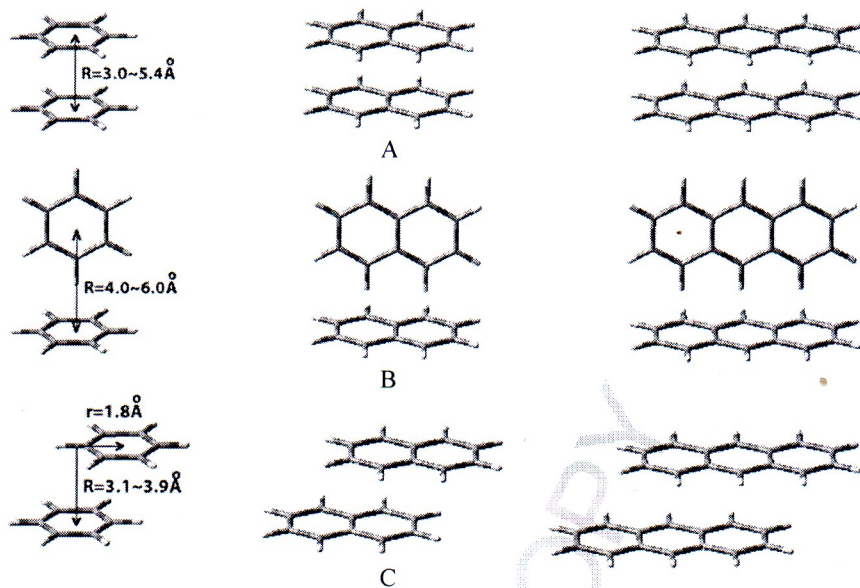


Fig. 1. Geometries for the different dimers comprised by like molecule pairs of benzene, naphthalene, and anthracene: (A) parallel; (B) T (T-shaped); (C) PD disposal.

molecule and vice versa. Therefore, an artificial lowering of energy becomes responsible of the over estimation of the intramolecular dispersion forces. Such effect is known as basis set superposition error (BSSE). In the limit of a complete basis set this error would be reduced to zero. Some techniques have been developed for removing the BSSE. The first one is the *a priori* Chemical Hamiltonian Approximation (CHA) [8] followed by the Symmetry Adapted Perturbation Theory (SAPT) [9,10], and the *a posteriori* Function Counterpoise Correction (FCP) of Boys and Bernardi [11] in the third place. This last technique is probably recognized as the best way to reduce the BSSE due to its conceptual simplicity and ease of implementation [12]. The calculation is performed at the same level of theory for the whole system AB and each monomer by means of balancing the appropriate number of basis set functions. Tao et al. [13–15] have used mid-bond functions into the basis sets for studying BSSE practical issues at calculating intermolecular dispersion forces.

Particular interest has been devoted to the benzene Bz_2 dimer as documented by Tsuzuky et al. [16, 17]. All studies converge into two stable isomers. The first isomer exhibits a transverse geometry (T) or the T-shaped, and the second one, the parallel-displaced structure (PD) [18]. In the PD configuration the molecules lay in adjacent planes but not in front of each other Fig. 1(c).

Experimentally some researchers have found such geometric configuration as the most stable (Henson et al. [19] and Ventura et al. [20]) whereas others have reported the PD geometry (Spirko et al. [21]). By performing high level *ab initio* couple cluster with single, double, and triple perturbations (CCSD(T)) calculations and by using extended basis function sets for including interactions due to non-covalent dispersion forces, it has been found that this two isomers are nearly iso-energetic compounds with energies of 2.167 and 2.050 Kcal/mol for the T and PD forms respectively (Hobza et al. [22]). It is worth mentioning that the use of method CCSD(T) in conjunction with big basis sets [5] represents one of the biggest obstacles for studying intermolecular interactions between aromatic species since high performance computing facilities are required. In the other hand, it is known that second order level of

approximation for the Møller-Plessett perturbation theory (MP2) is the least expensive wavefunction-based electronic structure method for including electron correlation. That is why MP2 has become a suitable method for studying large systems that are hard to deal with through more robust electron correlation methods. However, MP2 cannot be considered as an all-purpose method owned to the incorrect description of excited states for any pair of same-spin electrons. To overcome this problem Grimme [23] introduced the separated scaling of the same- and opposite-spin components of the MP2 energy as the spin-component-scaled MP2 method (SCS-MP2). Sherrill et al. [24] applied a similar procedure to that of Grimme to implement his *ab initio* couple cluster spin-component-scaled method (SCS-CCSD). They succeeded obtaining dispersion forces energies in comparison to the CCSD(T) for the parallel (P) or sandwich benzene dimer, using the aug-cc-pVTZ basis set.

Under an alternative simpler approach, MP2 calculations have been conducted using medium-sized diffuse basis function sets in which orbital exponents were adjusted as adaptable parameters. The results found are comparable to those obtained at the higher level of approximation of the CCSD(T) type calculations (Lee et al. [25]). Additionally, calculations done using the Hartree-Fock dispersion (HFD) hybrid method [26,27] have proved to be computationally efficient and accurate for evaluating the equilibrium structures of small microclusters of benzene and naphthalene. In such method a self-consistent field calculation is supplemented by an empirical London dispersion term. The found energies and geometries of the more stable conformations were essentially identical to those found using MP2 calculations with the same basis set, in excellent agreement with the experimental data.

Additionally, Molecular Mechanics (MM) calculations have proven not to give satisfactory results in the study of benzene dimers [5,28]. Semi-empirical methods in the other hand have been shown to be efficient in including quantum effects, however re-parameterization is needed [3,5]. Therefore, in the presented scenario it is desirable to develop a less computationally demanding [3], and fast method based on the MP2 algorithm with the additional feature of having adjustable orbital exponents in the basis sets leading to approximate results comparable to those obtained using the CCSD(T) method (Tsuzuki et al. [16]).

To carry out our study we began by finding the best orbital exponent value for the polarized basis set that makes our MP2 calculation converge close to the result found using the CCSD(T) method when studying the benzene-benzene dimer. To proceed further such optimum exponent value is used for performing more complex calculations in other dimers and trimers.

2. Methodology

The Gaussian 09 quantum chemistry suite of programs [29] was used for performing *ab initio* calculations of intermolecular interaction energies (IIE) between aromatic species, at the approximation level set by the MP2 method. Boys' FCP was used for reducing BSSE and improving accuracy.

Isolated monomers of benzene, naphthalene, and anthracene were then built up, and their geometries were optimized using the MP2 method and the Pople's basis set 6-31G**. Each of such monomers, once optimized, was used for further construction of different dimers comprised of pairs of like molecules (Fig. 1) and of a mixed trimer (Fig. 2). All model tube representations were drawn using GaussView 5.0 [30].

The three studied geometries: P, T or T-shaped, and PD are displayed in Fig. 1 for the case of the dimers. Both intermolecular distance, and the perpendicular components R and R1 were systematically varied in order to find the most stable configurations.

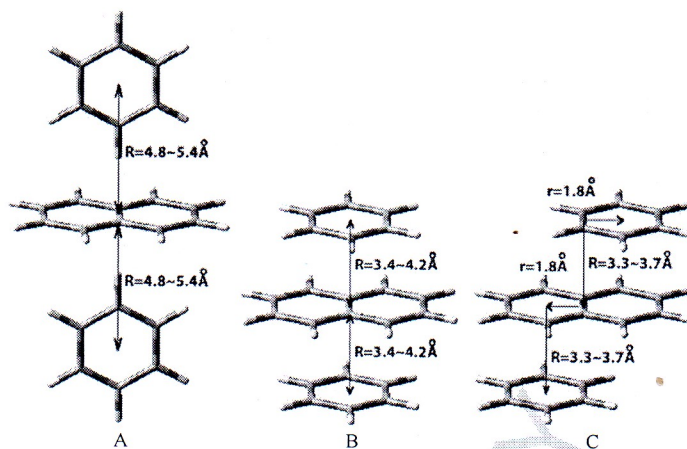


Fig. 2. Geometries for the mixed trimer comprised of two benzene molecules and a molecule of naphthalene: (A) T; (B) Parallel; (C) PD.

Once the benzene dimer was optimized, its conformation in the P geometry was used to determine the best basis set 6-311G** exponents that allowed approaching the least energy value EMP2 by means of the method MP2 [29]. The starting point exponent values were the ones reported by Tsuzuki et al. [16] i.e. $\alpha_d(C) = 0.1565$ and $\alpha_p(H) = 0.1875$. We varied only the $\alpha_d(C)$ exponents since all carbon atoms have the same sp^2 hybridization while leaving all $\alpha_p(H)$ exponents fixed. Our goal with such a variation scheme for the exponents was to achieve IIE values as close as possible to those for benzene dimers in the P conformation obtained by applying the CCSD(T) method. For constructing the mixed trimers in their P, T and PD configurations, the optimal distances for the monomers are the ones shown in Fig. 2.

3. Results and discussion

Plots of EMP2 as functions of the varying orbital $\alpha_d(C)$ exponents are shown in Fig. 3. The optimal value of the exponent was found to be $\alpha_d(C) = 0.8200$ when using the 6-311G** basis set, consistent with the energies reported by Tsuzuki et al. [16].

The behaviour of the EMP2 energy as a function of the intermolecular distance is shown in Table 1 and Fig. 4 for the benzene dimer in its three configurations: P, T and PD. The three energy minima -1.48 , -2.46 , and -2.52 Kcal/mol are found at the distances R 3.5, 5.0, and 3.9 Å respectively. Our results are similar to those reported by Tsuzuki et al. [16] for the energies of the benzene dimers T and PD, which are very close to each other, a fact that gives support to our methodology. We find an energy difference of 0.1 Kcal/mol, which is about five times the one obtained by Tsuzuki et al. (Table 1) in favour of the PD conformation. We could reduce such energy difference if we optimized the $\alpha_p(H)$ exponent to render a better description of the anti-hydrogen bond type interactions [4,31].

It is important to mention that for large molecules, there is not reason a priori to expect that the energies of the T and PD configurations would be similar as in the case on benzene. As an example we note the energies for naphthalene dimers disposals P, T and PD to be -4.54 , -4.89 , and -6.52 Kcal/mol respectively (Table 1). PD conformation is 1.68 Kcal/mol more stable than the T disposal. For anthracene such stability is 2.79 Kcal/mol. Thus the built naphthalene and anthracene P-, T-, PD-dimers follow a

Table 1

Energy minima values for the dimers. All calculations were performed at the approximation level set by the MP2 method. BSSE was taken into account

Dimer	Energy (Kcal/mol)	Intermolecular Distances (Å)
P-Benzene*	-1.48	3.8
P-Benzene	-1.48	3.8
P-Naphthalene	-4.54	3.8
P-Anthracene	-8.09	3.6
T-Benzene *	-2.46	5.0
T-Benzene	-2.42	5.0
T-Naphthalene	-4.89	5.0
T-Anthracene	-7.74	5.0
PD-Benzene *	-2.48	r = 1.8 R = 3.5
PD-Benzene	-2.52	r = 1.8 R = 3.5
PD-Naphthalene	-6.52	r = 1.8 R = 3.3
PD-Anthracene	-10.53	r = 1.8 R = 3.5

*Obtained by Tsuzuki et al. (2002).

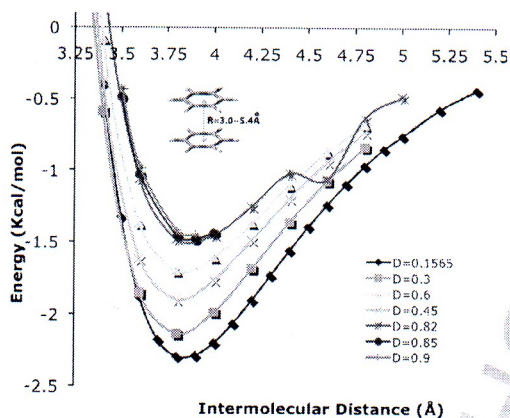


Fig. 3. MP2 interaction energy of benzene P-dimer as a function of the intermolecular distance (R), parametrized by coefficients $\langle a(C) \rangle$ y $\langle p(H) \rangle$ of basis set 6-311G**.

Table 2

Energy minima values found for the trimers of benzene, naphthalene, and anthracene molecules. All calculations were performed at the approximation level set by the MP2 method. BSSE was taken into account

Trimer	MP2 method	
	Energy (Kcal/mol)	Intermolecular Distance R(Å)
P	-9.10	3.4
T	-5.67	5.0
PD	-14.14	3.3

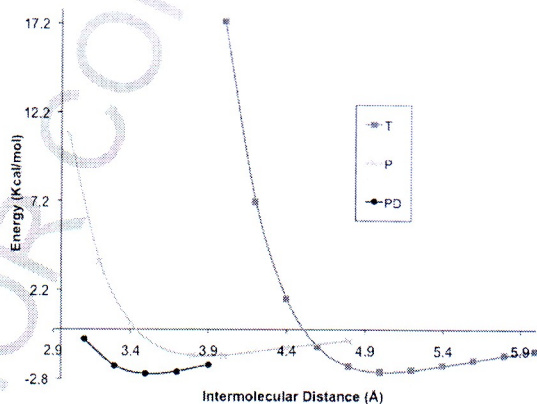


Fig. 4. Interaction MP2 energy for the benzene dimer using the optima basis sets, as a function of intermolecular distance R, (a) P-dimer; (b) T-dimer; (c) PD-dimer.

modified behaviour compared to the benzene dimer i.e. as the number of aromatic rings number is increased the PD configuration is favoured respect to the T one. Our result agrees with the expected trend stated by Lee et al. [25] due to the possible $\pi - \pi$ overlap that increases as the aromatic fused system becomes bigger.

The energy minima at the equilibrium intermolecular distance for the naphthalene P-, and T-dimers are similar to those for the benzene dimer counterparts. The same trend was evident for anthracene T-, and PD-dimers (Table 1). In spite of the fact that some energy minima were found at intermolecular distances of 3.3, and 3.6 Å, the corresponding difference in distance is not appreciable enough, so we can assume that the same trend observed in the benzene case will be preserved.

The same qualitative features of naphthalene and anthracene dimers (Table 1) were also observed for the P-, T-, and PD-benzene-naphthalene-benzene trimers (Fig. 2 and Table 2). The PD-benzene-naphthalene-benzene trimer proved to be the most stable conformation (two times) when compared to

the PD-naphthalene-naphthalene dimer. It can be inferred that as the number of molecules is increased, the PD-geometry would be energetically favoured according to the MP2 calculations. It seems that the extra stabilization in such a geometry follows from increasing the number of $\pi - \pi$ stack interactions that increases with the number of aromatic rings.

4. Conclusions

Using a Pople's basis set with a variable exponent corresponding to a polarized orbital of carbon atoms with an appropriate value, in conjunction with the MP2 method, and the BSSE correction, allowed calculation of the interaction energy between aromatic compounds that gave similar results to those obtained using the CCSD(T) method in the benzene-benzene dimer case. Such a technique allowed us to perform meaningful calculations at the MP2 level, even in the cases of more complex aromatic systems. The DP configuration proved to be the most stable of all tested. Its stability increases with the molecular size of the monomers involved. Such an extra stabilization can help to infer a path for contributions to the aggregation mechanism of asphaltene molecules that is not adequately modelled via conventional methods that use MM.

Even though our results are encouraging we not stating our procedure as an universal one since it is well known that dispersion forces calculations using low theory level truncated perturbation methods as MP2 are sensible dependent on the basis set, and do not converge with increasing Pople's basis set size. Similar behaviour is expected for BSSE. However, our procedure of variable orbital exponent can be used for balancing the adverse effects affecting calculations in a coarse way compared to Sherrill's method. So the implementation of more robust methods could be focused starting with a conceptually simple theory.

Acknowledgments

The authors wish to thank Dr. J. Murgich for his support to perform the calculations at the Molecular Spectroscopy Laboratory, at Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Venezuela.

References

- [1] J.B. Nicholas, B.P. Hay and D.A. Dixon, Ab initio molecular orbital study of cation- π binding between the alkali-metal cations and benzene, *J Phys Chem A* **103** (1999), 1394–1400.
- [2] D.J. Feller, Strength of benzene-water hydrogen bond, *Phys Chem A* **103**(38) (1999), 7558–7561.
- [3] V. Mujica, P. Nieto, L. Puerta and S. Acevedo, Caging of molecules by asphaltenes, A model for free radical preservation in crude oils, *Energy & Fuels* **14** (2000), 632–639.
- [4] C.M. Baker and G.H. Grant, The structure of liquid benzene, *J Chem Theory Comput* **2** (2006), 947–955.
- [5] J. Rezáč, J. Fantífk, D. Saláhub and P. Hobza, Semiempirical quantum chemical PM6 method augmented by dispersion and H-bonding correction terms reliably describes various types of noncovalent complexes, *J Chem Theory Comput* **5** (2009), 1749–1760.
- [6] C. González and E.C. Lim, On the equilibrium geometries of anthracene trimer and naphthalene tetramer: comparison of the exp-6-1 and HFD structure predictions with experiment, *J Phys Chem A* **104** (2000), 2953.
- [7] C. González and E.C. Lim, A quantum chemistry study of the van der waals dimers of benzene, naphthalene, and anthracene: crossed (D_{2d}) and parallel-displaced (C_{2h}) dimers of very similar energies in the linear polyacenes, *J Phys Chem A* **104**(13) (2000), 2953–2957.
- [8] G. Halász, A. Vibók, P. Valiron and I. Mayer, BSSE-Free SCF algorithm for treating several weakly interacting systems, *J Phys Chem* **100** (1996), 6332–6335.

- [9] K. Patkowski, T. Korona and B. Jeziorski, Convergence behavior of the symmetry-adapted perturbation theory for states submerged in Pauli forbidden continuum, *J Chem Phys* **115** (2001), 1137.
- [10] T. Korona, A. Hesselmann and H. Dodziuk, Symmetry-adapted perturbation theory applied to endohedral fullerene complexes: A stability study of $H_2@C_{60}$ and $2H_2@C_{60}$, *J Chem Theory Comput* **5**(6) (2009), 1585–1596.
- [11] S.F. Boys and F. Bernardi, Calculation of small molecular interactions by differences of separate total energies – some procedures with reduced errors, *Mol Phys* **19** (1970), 553.
- [12] C.S. Nash, An examination of basis set superposition error at the correlation level: illuminating the role of the exchange repulsion, *J Chem Theory Comput* **1** (2005), 261–266.
- [13] F.M. Tao and Y.K. Pan, An accurate ab initio calculation of the Ne_2 potential, *Chem Phys Lett* **194** (1992), 162–166.
- [14] F.M. Tao, Notes on the use of bond functions for ab initio intermolecular energy calculations, *J Mol Struct (Theochem)* **337** (1995), 1.
- [15] F.M. Tao, Bond functions, basis set superposition errors and other practical issues with ab initio calculations of intermolecular potentials, *Int Rev Phys Chem* **20** (2001), 617–643.
- [16] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami and K. Tanabe, Origin of attraction and directionality of the π/π interaction: model chemistry calculations of benzene dimer interaction, *J Am Chem Soc* **124** (2002), 104–112.
- [17] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Sugawara and M. Mikami, Energy profile of the interconversion path between T-Shape and Slipped-parallel benzene dimers, *J Chem Phys* **117**(24) (2002), 11216.
- [18] K.S. Law, M. Schauer and E.R. Bernstein, Dimers of aromatic molecules: (Benzene)₂, (Toluene)₂, and benzene-toluene, *J Chem Phys* **81** (1984), 4871–4883.
- [19] B.F. Henson, G.V. Hartland, V.A. Ventura and P.M. Felker, Raman vibronic double resonance spectroscopy of benzene dimer isotopomers, *J Chem Phys* **97** (1992), 2189.
- [20] V.A. Ventura and P.M. Felker, Intermolecular raman bands in the ground state of benzene dimer, *J Chem Phys* **99** (1993), 748–752.
- [21] V. Spirko, O. Engkvist, H. Soldan, W. Selzle and P. Hobza, Structure and dynamics of benzene dimer, *J Chem Phys* **111** (1999), 572–582.
- [22] P. Hobza, H. Selzle and E. Schlag, Potential energy surface for the benzene dimer. Results of ab initio CCSD(T) calculations show two nearly isoenergetic structures: T-Shaped and parallel – displaced, *J Phys Chem* **100** (1996), 18790–18794.
- [23] S. Grimme, Improved second-order møller–plesset perturbation theory by separate scaling of parallel –and antiparallel-spin pair correlation energies, *J Chem Phys* **118** (2003), 9095.
- [24] T. Takatani, E.G. Hohenstein and C.D. Sherrill, Improvement of the coupled-cluster singles and doubles method via scaling same- and opposite-spin components of the double excitation correlation energy, *J Chem Phys* **128** (2008), 124111.
- [25] N.K. Lee, P. Soonyong and S.K. Kim, Ab initio studies on the van der waals complexes of polycyclic aromatic hydrocarbons. i. benzene-naphthalene complex, *J Chem Phys* **116** (2002), 7902–7909.
- [26] C. Gonzalez, T.C. Allison and E.C. Lim, Hartree-fock dispersion probe of the equilibrium structures of small microclusters of benzene and naphthalene: comparison with second-order møller–Plesset Geometries, *J Phys Chem A* **105**(46) (2001), 10583–10587.
- [27] C. Gonzalez and E.C. Lim, Evaluation of the hartree-fock dispersion (HFD) model as a practical tool for probing intermolecular potentials of small aromatic clusters: comparison of the HFD and MP2 intermolecular potentials, *J Phys Chem A* **107**(47) (2003), 10105–10110.
- [28] M. Kamishima, M. Kojima and Y. Yoshikawa, Calculation of stacking geometries by a modified MM2 method, *J Comput Chem* **22** (2001), 835–845.
- [29] Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [30] A. Frisch, H.P. Hratchian, R.D. Dennington, T.A. Keith and J. Millam, *GaussViewM 5 Reference*, Gaussian, Inc., 340 Quinpiac Street, Building 40 Wallingford, CT 06492 USA, ISBN: 978-1-935522-00-3.
- [31] P. Hobza, V. Spirko, H.L. Selzle and E.W. Schlag, Anti-hydrogen bond in the benzene dimer and other carbon proton donor complexes, *J Phys Chem A* **102** (1998), 2501.

Estudio teórico del efecto del solvente en el equilibrio conformacional de moléculas poliaromáticas flexibles.

Luis Puerta*, Dave Gil

*Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados. Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología.
Universidad de Carabobo. Venezuela.*

Resumen.-

Los asfaltenos es una mezcla compleja de moléculas que forman parte del petróleo. En este trabajo se plantea como base principal modelos de segmentos de estructuras de asfaltenos tipo Rosario, estudiando las diferentes conformaciones espaciales que adoptan las mencionadas estructuras. Se emplean los programas HyperChem 7.5 y Materials Studio Modeling 4.2, en donde se evalúa la energía de estabilización de las conformaciones espaciales que adoptan los modelos construidos a partir de una cadena alifática, compuestas de dos, tres y cuatro átomos de carbono unidas en sus extremos a grupos aromáticos y poliaromáticas. En los cálculos en donde se incluyen interacciones dispersivas por medio de mecánica molecular, se encuentra que la conformación que adoptan los modelos en el vacío, a medida que se aumentan los átomos de carbono en la cadena alifática y los grupos poliaromáticos, es una estructura plegada. El efecto del solvente fue considerado con el método semiempíricos PM3. Con este método las estructuras no plegadas fueron estabilizadas en un mayor grado. Con excepción para el pireno con una cadena alifática igual a cuatro átomos de carbono, la estructura plegada es estabilizada en un mayor grado que la no plegada para los solventes de mayor constante dieléctrica. Por lo cual, con este nivel de aproximación, los resultados sugieren la existencia en una fracción de asfalto, de estructuras plegada que tiende a favorecerse al incrementar el tamaño, tanto de la estructura aromática como el de la cadena alifática que los une, así como para solventes de elevada constante dieléctrica.

Palabras clave: Asfaltenos, Modelos, Conformación, Programas, Solvente.

Theoretical study of solvent effect on the conformational equilibrium of flexible polyaromatic molecules.

Abstract.-

Asphaltenes are a complex mixture of molecules that are part of the oil. This paper presents models based segments structures of asphaltene inspired by the kind Rosario, paying particular attention to the study of different spatial conformations that adopt the above structures. Used computer simulation programs, HyperChem 7.5 and Materials Studio Modeling 4.2, where we evaluate the stabilization energy of the spatial conformations that adopt the models constructed from aliphatic chain, composed of two, three and four carbon atoms joined at their ends to aromatic and polyaromatic groups. In the calculations where dispersive interactions are included by molecular mechanics is that the conformation they adopt in the vacuum models, as they increase the carbon atoms in the aliphatic chain and polyaromatic groups, is a folded structure or closed. The solvent effect was seen with PM3 method semiempirical. With this method the non-folded structures were stabilized in a greater degree than folded. Except for pyrene which a chain less than four carbon atoms, the folded structure is stabilized to a greater extent than the non-folded to the higher dielectric solvents. Therefore, with this level of approximation our results it is possible existence, in an asphaltene fraction, folded structure that tends to promoted by increasing the size of both the aromatic structure such as the aliphatic chain and the join as for solvents of high dielectric constant.

Keywords: Asphaltenes, Models, Conformations, Programs, Solvent.

Recibido: 27 de mayo de 2012

Aceptado: 14 de octubre de 2012

1. Introducción.

Las estructuras de asfaltenos han sido centro de muchos estudios, con el objetivo de proporcionar factores estructurales compatibles con los conocidos mediante las propiedades físicas y químicas de los asfaltenos.

En este sentido, se han determinado, estructuras hipotéticas, para predecir su comportamiento en conformidad con la información experimental disponible.

Más allá de las ventajas, limitaciones y significado de estas estructuras, lo importante de los estudios es simular un determinado tipo de comportamiento para plantear parámetros de solubilidad.

Basado en la estructura de asfalto tipo Rosario, propuesta por Acevedo y colaboradores en publicaciones de su autoría del año 2003 [1] y 2007 [2], estructuras muy flexibles que tienen un gran número de conformeros con energías potenciales asociadas, se inspira este trabajo, el cual plantea una simulación computacional a modelos de moléculas que representen segmento de la estructura de asfalto antes mencionada, en los cuales varía el número de unidades policíclicas y el número de carbono de la cadena alifática por donde se conectan. Se presenta especial atención en el estudio de las diferentes conformaciones espaciales que adoptan las cadenas alifáticas que une los distintos grupos poliaromáticos presentes en las mencionadas estructuras.

Por lo tanto, se tiene como finalidad conocer la energía donde se estabilizan los conformeros de estas estructuras al vacío, con valores de constante dieléctrica; para conocer los conformeros estructurales que prevalecen y sugerir una tendencia de plegado.

Este trabajo ayudará a comprender cómo influyen los factores geométricos y el solvente en las diversas formas estructurales presentes en ciertas

fracciones del asfalto, que pueden influir en su fenómeno de precipitación en el crudo. De igual forma se emplearon programas de simulación computacional, como metodología, donde se evaluó la energía asociada a los conformeros, con el fin de comprender las propiedades físicas y químicas de este tipo de asfaltenos en solución.

2. Metodología.

2.1. Construcción de modelos de moléculas de asfaltenos.

Los modelos de las diferentes especies químicas fueron construidos empleando el visualizador del programa HyperChem 7.5 [3], HCh. Los modelos están compuestos por una cadena alifática unida en cada extremo con anillos aromáticos o unidades poliaromáticas, UPA. Los anillos y UPA usados fueron: Benceno, Naftaleno, Fenantreno y Pireno, unidos por cadena alifática (Figura 1).

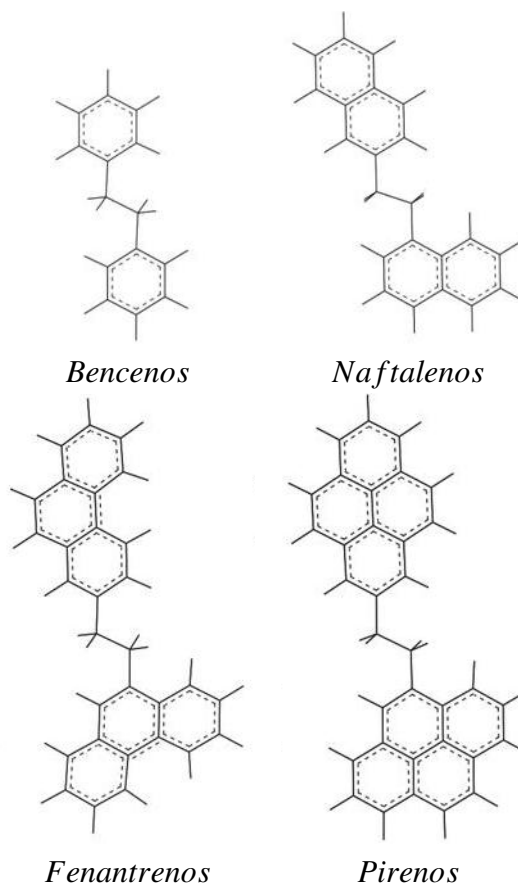


Figura 1: Modelos según el número de anillos aromáticos.

*Autor para correspondencia

Correo-e: lpuerta@uc.edu.ve (Luis Puerta)

Para los modelos construidos con las UPA de Naftalenos, Fenantrenos y Pirenos, la posición de enlace de cada UPA con la cadena alifática, se efectuó en posiciones diferentes para evitar la simetría de la molécula (Figura 1) y ajustarse un poco más al modelo de la estructura tipo rosario [2].

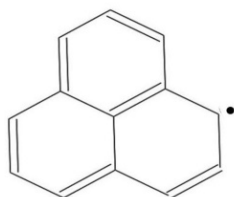


Figura 2: Modelos de anillos aromáticos que genera un anión.

Cabe destacar, que el modelo construido con seis anillos aromáticos se eligió del Fenantreno en las UPA, por ser un hidrocarburo alternante par (HAP), siendo este tipo de estructura las propuestas en los modelos de asfalteno [4]. El isómero poliaromático más condensado (Figura 2), no fue utilizado ya que tiende a formar un hidrocarburo alternante impar (HAI), el cual presenta un electrón desapareado, que puede ceder y originar una estructura de tipo catiónica o formar un anión por ganancia de otro electrón [5], por lo que estas estructuras en particular no son características para los modelos de asfalteno que se pretenden estudiar en este caso.

El número de átomos de carbono de la cadena alifática que une a cada UPA mediante enlace sencillo carbono-carbono, estuvo conformada desde dos hasta cuatro átomos. Originando tres modelos de estructuras diferentes cada grupo de anillos aromáticos (Figura 3).

Se generó un total de doce modelos de conformación plana y abierta, por lo cual los átomos de las UPA de cada modelo se encontraron ubicados en el mismo plano. Los modelos construidos se llamaron de acuerdo al número de anillos aromáticos de las UPA (a) y átomos de carbono (c) de la cadena alifática (Figura 4).

Se realiza la optimización geométrica empleando el módulo de “**Molecular Mechanis**”, método de mecánica Molecular, empleando un campo de

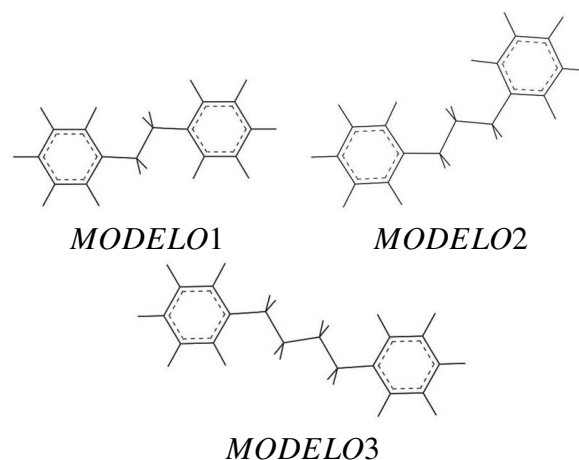


Figura 3: Modelos según la longitud de la cadena alifática para el grupo de bencenos.

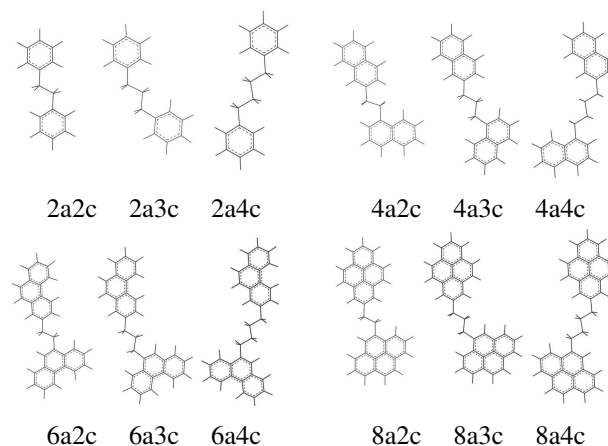


Figura 4: Modelos de estructuras nombradas de acuerdo: al número de anillos aromáticos (a) y átomos de carbono (c) de la cadena alifática.

fuerza MM+ del programa HCh, para obtener menor la energía de la conformación plana o abierta de partida, la cual llamamos *conformero p* (ver Figura 4).

2.2. Obtención de las conformaciones en el vacío.

A cada uno de los modelos determinados anteriormente se le establecen los ángulos diedros, AD, a estudiar (Figura 5). Se consideraron con especial atención en este estudio los AD de la cadena alifática por ser los orientadores principales de las conformaciones espaciales que adopten los modelos. Los valores de energía fueron obtenidos en un giro de 360° para cada AD, representados en

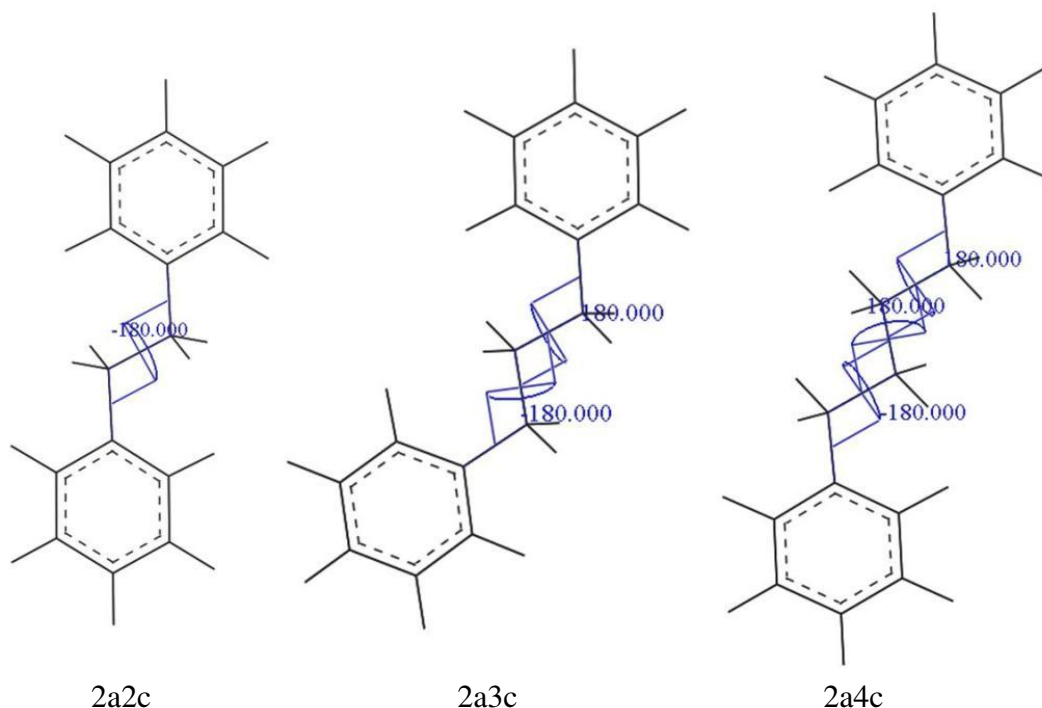


Figura 5: Selección del ángulo diedro (ad) en los modelos de estructuras.

el gráfico desde -180° hasta $+180^\circ$.

Para la obtención del gráfico de energía en función de la variación del ángulo diedro, E Vs AD, se empleó el módulo **potencial** del programa HCh, para construir una curva de E asociada con cada variación del AD, estas curvas permiten encontrar las diferentes conformaciones de los modelos en el vacío que proporcionan los conformeros de máxima y mínima energía. En este estudio los conformeros con mínima energía absoluta, se les llama conformero m y los conformeros con mínima energía relativas, se les llama conformero r.

Se aplicó un método automatizado con HCh, usando una dinámica con campo de fuerza **MM+**, ejecutando el modulo “**Conformational Search**” [3], una vez que se seleccionan los AD que giran para cada modelo a partir del conformero p, en la opción “**choose torsión**”, se definen las UPA de cada modelo en la opción “**define ring**” y se establecen los rangos de flexibilidad y torsión en la opción “**setup ranger**”, y así se construyó la tabla del valor de los AD y la energía, también se conoció la diferencia de energía entre la

conformación m y el conformero p, representado por ΔE_1 .

Un segundo método con el que se obtuvo la energía de los diferentes conformeros m y r, a partir del conformero p, de forma automatizada es a través el módulo “**Cofomers**” con “**systematic grid scan**” del programa Material Studio 4.3 [6], MS. Se seleccionan únicamente los AD y se ejecuta la dinámica empleando un campo de fuerza universal de calidad ultra fina, de este modo se construyó la tabla del valor de los AD y la energía, así como también se logró conocer la diferencia de energía entre la conformación m y el conformero p, representado por ΔE_2 .

Cabe mencionar, que para establecer una comparación entre los métodos automatizados anteriores, se emplea el módulo **Forcite** del programa MS, utilizando un campo de fuerza universal de calidad ultra fina y así conocer el valor de la energía de los conformeros p y m obtenidos a partir del programa HCh y construir la tabla para conocer la diferencia de energía entre las conformaciones, representado por ΔE_3 .

2.3. ESTIMACIÓN DE LA ENERGÍA DE LAS DISTINTAS CONFORMACIONES EMPLEANDO DIFERENTES VALORES DE LA CONSTANTE DIELECTRICA.

En el cálculo para simular el solvente se usaron diferentes valores de constante dieléctrica (ϵ) para los solventes: n-hexano, benceno, tolueno, cloroformo, piridina y nitrobenzono.

Tabla 1: Valor de la Constante Dieléctrica (ϵ).

SOLVENTES	ϵ
vacío	1
n-hexano	1.89
benceno	2.28
tolueno	2.39
cloroformo	4.8
piridina	12.3
nitrobenzono	35.7

Se calculó el valor de E a partir del programa semiempírico PM3 del módulo **VAMP** de convergencia estándar, tolerancia media y método de solvatación **COSMO** del programa MS [6], para las conformaciones p y m de cada modelo en diferentes valores de ϵ , y se obtienen las tablas y las gráficas de la curva de E en función de ϵ .

Para comparar la E entre las conformaciones p y m se mide la diferencia entre el valor de E calculado en el vacío y del solvente nitrobenzono, mayor valor ϵ aplicado en nuestro caso. Por otro lado, la conformación p la llamamos ΔE_{ϵ_p} , y para la conformación m ΔE_{ϵ_m} . La diferencia entre estos dos valores lo llamamos $d\Delta E_{\epsilon_{mp}}$.

Por consiguiente, se generan en las conformaciones p y m de cada modelo, el mapa de potencial electrostático. MPE, a partir de “**Analysis**” del módulo **VAMP**, importando “**Electron density**” y luego “**isosurface**” del módulo “**Display Style**”, donde se selecciona “**Electrostatic potential**”, **EP**, con un autovalor de $0,01 e/[1F\text{\AA}]^3$ y empleando un rango de $-0,22 \text{ V m}^{-1}$ a $0,11 \text{ V m}^{-1}$ con ocho bandas en el espectro de rojo, blanco y azul del módulo “**Color Maps**”.

3. Discusión de resultados.

Conformaciones de los modelos en el vacío.

En la Figura 6 se representa el valor de E, para el modelo 2a2c en función de AD. Obteniéndose una curva simétrica con dos mínimos, los cuales sugieren dos conformaciones para este modelo.

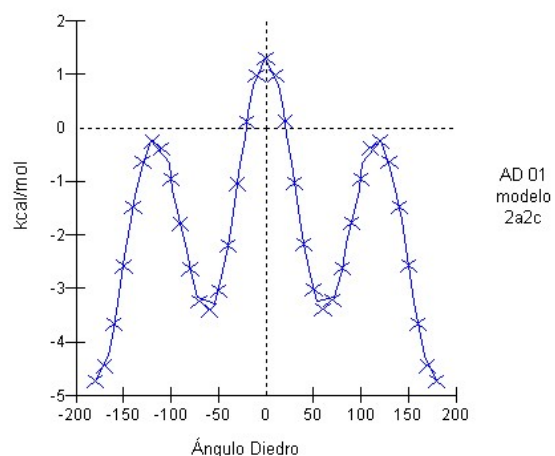


Figura 6: Energía potencial en función del ángulo diedro para el modelo 2a2c.

La primera conformación, conformero r, es obtenida en un mínimo relativo con un AD de $\pm 60^\circ$, para la segunda conformación, conformero m, obtenida en el mínimo absoluto de energía, con valores de AD iguales a $\pm 180^\circ$.

El conformero r, representa una estructura en donde los anillos aromáticos no están totalmente cofacial, sino ligeramente desplazado, la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada synclinal ($\pm$). El conformero m presentó una conformación abierta o extendida en forma de escalones, saliéndose los anillos aromáticos del plano que se encontraban para posicionarse en planos paralelos, la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada antiperiplanar ($\pm$), (Figura 7). Esta última conformación la llamaremos como conformación plana, p.

Al comparar la diferencia de energía calculada con el programa HCh, entre la conformación m de mínima energía y el conformero p, ΔE_{mpH} , en este caso fue de -2.28 Kcal/mol . Esta diferencia resultó ser -6.42 Kcal/mol , cuando fue recalculada con el programa MS (Tabla 2).

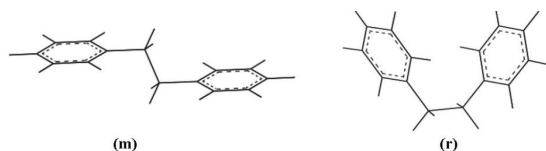


Figura 7: Confórmero m y confórmero r del modelo 2a2c.

Tabla 2: Diferencia de energía ΔE de las diferentes conformaciones obtenidas.

MODELOS	$\Delta E1$ Kcal/mol	$\Delta E2$ Kcal/mol	$\Delta E3$ Kcal/mol
2a2c	-2.2854	-7.6296	-6.4267
2a3c	-2.9080	-7.1770	-5.1196
2a4c	-2.2056	-6.3025	-6.3026
4a2c	-2.4790	-24.6899	-24.6899
4a3c	-4.7208	-27.6696	-9.5641
4a4c	-4.3420	-11.1863	-11.1863
6a2c	-2.4979	-8.2949	-7.2912
6a3c	-7.5286	-14.9894	-14.204
6a4c	-6.8039	-16.0315	-16.0315
8a2c	-2.6273	-8.9511	-8.951
8a3c	-9.1883	-17.2045	-17.2045
8a4c	-11.3939	-23.0734	-23.3132

$\Delta E1$ se usó programa HyperChem 7.5;

$\Delta E2$ el programa Material Studio 4.3 y

$\Delta E3$ las conformaciones obtenidas con el programa HyperChem 7.5 y

las ΔE calculadas a partir del programa Material Studio 4.3.

Es de notar que, el uso de una geometría obtenida por MS varía la diferencia en 1 Kcal/mol el valor anterior. Por lo que existe mayor diferencia de energía entre los confórmeros p y m que fueron calculados con el programa MS, y en cualquiera de los casos para pasar de una conformación a otra, la molécula debe alcanzar sobrepasar la barrera energética de interconversión. Lo cual se puede asociar a los distintos parámetros usados por los campos de fuerzas empleados por el programa Hch y MS.

Al realizar el estudio de las distintas conformaciones para los distintos modelos: 2a3c, 2a4c, se encuentra que para este modelo las interacciones del tipo π - π , que ocurren entre las UPA no son significativas y predomina energéticamente la conformación en la que la cadena alifática se encuentra extendida predominando los AD de

$\pm 180^\circ$.

Para el modelo 4a2c en su estudio con el programa HCh, se realizó la representación de E Vs AD. En la Figura 8, se muestra la dependencia de la energía con la variación del AD 01 en un giro en el sentido de las agujas del reloj.

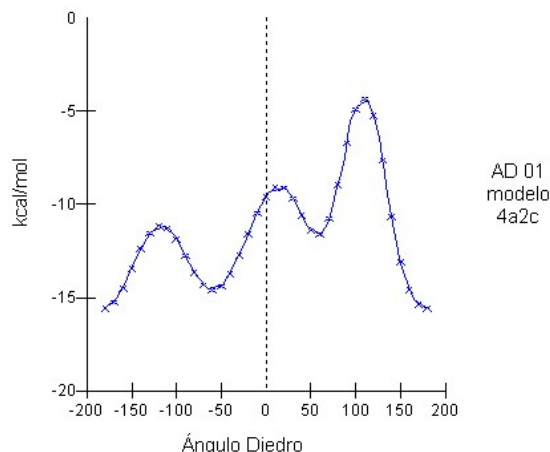


Figura 8: Energía en función del ángulo diedro para el modelo 4a2c.

En este sentido, resultó una curva con tres mínimos a iguales valores de AD, los cuales sugieren tres conformaciones para este modelo, en la Figura 9 se representan solo dos de ellos.

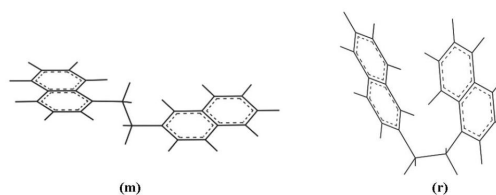


Figura 9: Confórmero m y confórmero r del modelo 4a2c.

En la primera y segunda conformación, corresponden a confórmero r, obtenidos con valores de AD de $\pm 60^\circ$, para la tercera conformación, confórmero m obtenida cuando el AD es igual a $\pm 180^\circ$. Los confórmero r, representan unas estructuras en donde las UPA no están totalmente cofacial, sino ligeramente desplazadas, la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada synclinal ($\pm$). El confórmero m presentó una conformación abierta o extendida en forma de escalones, saliéndose

las UPA del plano que se encontraban para posicionarse en planos paralelos, la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada antiperiplanar ($\pm$). Siendo ΔE_1 de -2.47 Kcal/mol.

Con el programa MS se pudo reproducir las conformaciones obtenidas y presentaron el mismo valor de los AD. Sin embargo la energía reportada difiere notablemente en su magnitud, su ΔE_3 fue de -24.68 Kcal/mol. La ΔE_3 fue de -24.68 Kcal/mol. Ver tabla 02. Por lo que existe mayor diferencia de energía entre los conformeros p y m que fueron calculados con el programa MS.

Al incrementar el tamaño de la cadena alifática 4a3c, la conformación de menor energía m, fue plegada donde las UPA están de frente una con respecto a la otra, y la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada sinclinal ($\pm$), (Figura 10).

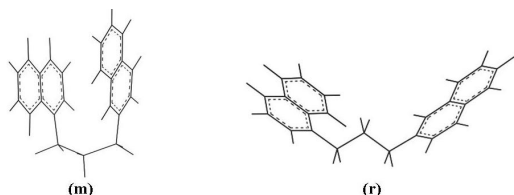


Figura 10: Conformero m y conformero r del modelo 4a3c.

Para el modelo 4a4c en su estudio con el programa HCh, al realizar la representación de E Vs AD, se encuentran curvas que sugieren tres conformaciones de mínima energía para este modelo. El conformero r_1 , es alcanzada cuando los AD 01 fue de $\pm 175^\circ$, y el AD 02 de -65° y el AD 03 de $\pm 80^\circ$, el conformero r_2 cuando los AD 01 y 03 fueron de $\pm 175^\circ$, y el AD 02 de -65° y la tercera conformación, conformero m, los AD 01 y 03 tomaron valores de $\pm 60^\circ$ y el AD 02 de $+140^\circ$.

El conformero r_1 , representa una estructura extendida en forma de espiral, saliéndose las UPA del plano que se encontraban para colocarse en planos diferentes, donde la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática fue alternada antiperiplanar ($\pm$) y alternada sinclinal ($\pm$) dos veces, El conformero r_2 , representa una estructura extendida, saliéndose las UPA del plano que se encontraban para colocarse en

planos diferentes, donde la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática fue alternada antiperiplanar ($\pm$) alternada sinclinal ($\pm$) y nuevamente alternada antiperiplanar ($\pm$). El conformero m presentó una conformación plegada donde las UPA están de frente una con respecto a la otra, la rotación de los enlaces simples carbono-carbono de la cadena alifática es alternada sinclinal ($\pm$), (Figura 11m).

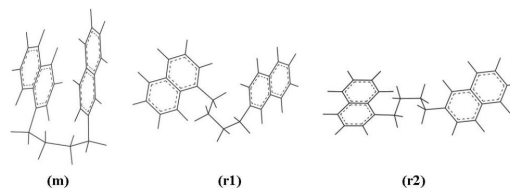


Figura 11: Conformero m conformero r_1 y conformero r_2 del modelo 4a4c.

Encontrándose un ΔE_1 -4.34 Kcal/mol. Ver tabla 02. En el conformero m obtenido con el programa MS, el valor del ángulo diedro coinciden con el encontrado con el del programa HCh. Mientras que el valor de la energía difiere notablemente, ΔE_2 fue de -11.18 Kcal/mol (Tabla 2). Sin embargo, el valor ΔE_3 es igual al valor de ΔE_2 . Es importante señalar que los valores de ΔE_2 y de ΔE_3 resultaron siempre mayores a los de ΔE_1 .

Para el modelo 6a2c se encontró con el programa HCh tres conformaciones (Figura 12). Siendo ΔE_1 de -2.49 Kcal/mol (Tabla 2).

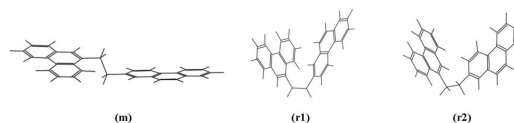


Figura 12: Conformero m conformero r_1 y conformero r_2 del modelo 6a2c.

Para los modelos 8aXc, independientemente del tamaño de la cadena, la conformación de menor energía correspondió a una conformación plegada (Figura 13m y Tabla 2)

En general, en los modelos Xa2c se encontró que los mínimos existen a valores promedio de AD $\pm 60^\circ$ y $\pm 180^\circ$, al igual que los modelos Xa3c tanto para el AD 01 y AD 02 respectivamente, mientras que para los modelos

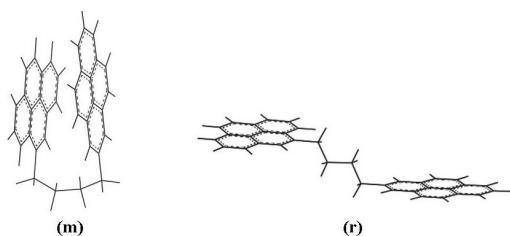


Figura 13: Conformero m y conformero r del modelo 8a4c.

Xa4c los AD 01 y 03, se comportan iguales a sus antecesores excepto al AD 02 cuyo mínimo se puntualizó alrededor de $\pm 150^\circ$, existiendo solo dos posibles torsiones para los mínimos de estos modelos, lo cual lleva a conformaciones espaciales cerradas o abiertas dependiendo de las interacciones entre las UPA de un mismo modelo, y con el medio que las rodea.

A grandes rasgos se evidencia con el empleo de los programas HCh y MS, la disminución de la energía de los modelos a mayor números de UPA y carbonos en las cadenas alifáticas, donde la energía aumenta a mayor números de UPA y carbonos en las cadenas alifáticas. Y para establecer una comparación se calcula la diferencia de energía, entre la conformación p y la conformación m (Tabla 2) apreciándose mayor variación en los casos donde la conformación m es plegada o cerrada.

Con el incremento de la cadena alifática, se facilita la interacción cofacial entre las UPA y favorece las fuerzas de van der Waals [7], estabilizando en un mayor grado esta conformación con respecto a la plana, donde no están presente este tipo de interacción cofacial.

En ausencia de solvente y a este nivel de avance de la investigación, se necesita un modelo que presente un número de UPA apreciable con una cadena alifática de tamaño apropiado, que permita una efectiva interacción cofacial, la conformación energética mas favorable será una estructura cerrada o plegada.

La energía de las distintas conformaciones de los modelos simulados empleando diferentes valores de constante dieléctrica.

En el caso del modelo 2a2c cuando se empleó el método semiempírico, para simular el efecto del

solvente, el conformero m de geometría extendida tipo escalera (Figura 14), resultó como en el caso donde

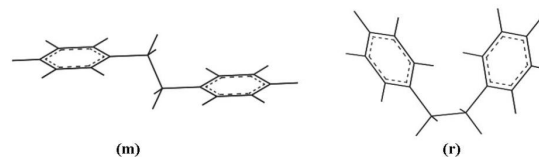


Figura 14: Conformero m y conformero r del modelo 2a2c.

se utilizó MM en el vacío (Figura 7m) de poseer la geometría más estable en todos los diferentes solventes considerados (Tabla 3 y Figura 15).

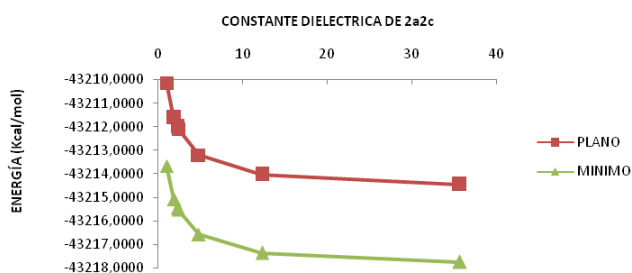


Figura 15: Energía de la constante dieléctrica de las conformaciones del modelo 2a2c.

El efecto de incrementar el valor de ϵ , originó una disminución en el valor E tanto para m, ΔE_{ϵ_m} como p, ΔE_{ϵ_p} (Tabla 3).

Tabla 3: Cálculo de la energía aplicando constante dieléctrica a las conformaciones del modelo 2a2c.

2a2c	ϵ	E_p Kcal/mol	E_m Kcal/mol
vacío	1	-43210.1347	-43213.6721
n-hexano	1.89	-43211.6244	-43215.0834
benceno	2.28	-43212.0095	-43215.4477
tolueno	2.39	-43212.0971	-43215.5307
cloroformo	4.8	-43213.2040	-43216.5777
piridina	12.3	-43214.0434	-43217.3686
nitrobenzono	35.7	-43214.4492	-43217.7514

E_p es la energía total de la conformación plana y

E_m corresponde a la energía total de la conformación encontrada en el mínimo de MM.

La variación entre ΔE_{ϵ_p} y ΔE_{ϵ_m} , correspondió a una $d\Delta E_{\epsilon_{mp}}$ de 0.24 Kcal/mol (Tabla 4). Esta

pequeña magnitud sugiere que la energía total de las conformaciones p y m, se reducen en igual magnitud por el efecto de la variación del solvente.

Lo cual se debe a que la fuerza del campo eléctrico ejercido por el solvente estabiliza por igual a ambas conformaciones (Figura 16).

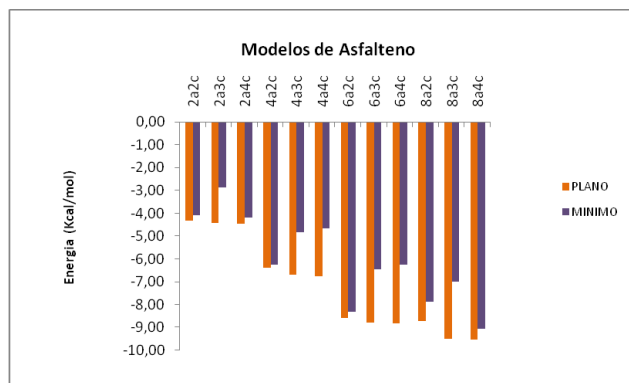


Figura 16: Diferencia de energía de la constante dieléctrica el vacío y de nitrobenzénico ΔE_{mp} para las distintas conformaciones usadas en este trabajo.

El resultado anterior fue confirmado cualitativamente al observar las variaciones de la densidad electrónica de ambas conformaciones, por medio de la variación del Potencial Electrostático (PE).

Tabla 4: Efecto de la variación de energía de la conformación plana E_p y la de mínima energía E_m al emplear un valor de la constante dieléctrica en el vacío y de nitrobenzénico.

Modelo	Tipo de Conformación	ΔE_p Kcal/mol	ΔE_m Kcal/mol	$d\Delta E_{mp}$ Kcal/mol
2a2c	abierta	-4.31	-4.08	0.24
2a3c	abierta	-4.42	-2.87	1.55
2a4c	abierta	-4.46	-4.19	0.27
4a2c	abierta	-6.37	-6.27	0.11
4a3c	abierta	-6.70	-4.83	1.87
4a4c	abierta	-6.76	-4.67	2.08
6a2c	abierta	-8.59	-8.30	0.29
6a3c	abierta	-8.78	-6.47	2.31
6a4c	abierta	-8.83	-6.25	2.58
8a2c	abierta	-8.71	-7.88	0.84
8a3c	abierta	-9.48	-6.98	2.50
8a4c	cerrada	-9.52	-9.06	0.46

Resultados Experimentales.

Donde:

$$\Delta E_p = E_{p_{\text{nitrobenzénico}}} - E_{p_{\text{vacío}}},$$

$$\Delta E_m = E_{m_{\text{nitrobenzénico}}} - E_{m_{\text{vacío}}}$$

$$d\Delta E_{mp} = \Delta E_m - \Delta E_p$$

PE se modificó ligeramente por las variaciones del solvente. El MPE ubicada en la densidad

electrónica de los anillos, adquirió una coloración ligeramente más roja en ambas conformaciones (Figura 17). Lo cual es indicio de la estabilidad de las mismas, por ser sus densidades electrónicas lo suficientemente rígidas [8].

En el caso del modelo 2a3c en todos los casos a diferentes valores de las constantes dieléctricas el conformero p, geometría extendida, correspondió a la conformación de menor energía en los diferentes solventes (Figura 18). Siendo una tendencia no acorde con el método de MM.

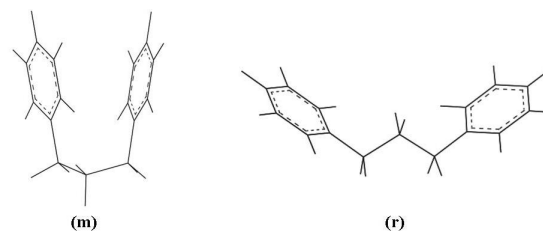


Figura 18: Conformero m y conformero r del modelo 2a3c.

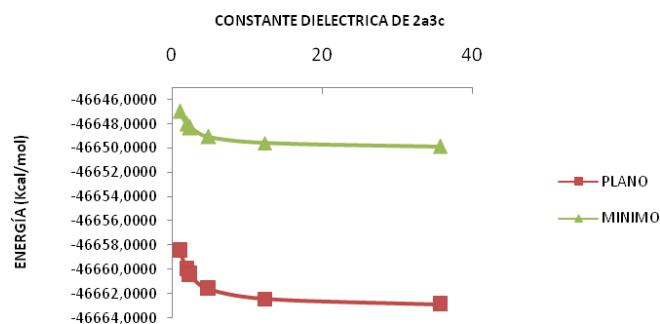


Figura 19: Energía de la constante dieléctrica de las conformaciones del modelo 2a3c.

Este comportamiento se debe a que los métodos semiempíricos, por lo general, desprecian los efectos que tienen en cuenta la estabilización por fuerzas de van der Waals [9], consideradas como parámetros en el método de MM. Encontrándose por lo cual, desestabilizada energéticamente la conformación m en donde existe interacción π - π tipo cofacial.

En este caso el método semiempírico, considera la mayor repulsión electrónica presente entre los anillos tipo cofacial (conformero m), produciendo un mayor valor de la energía con relación a la estructura en donde no esta presente dicha repulsión, conformero p.

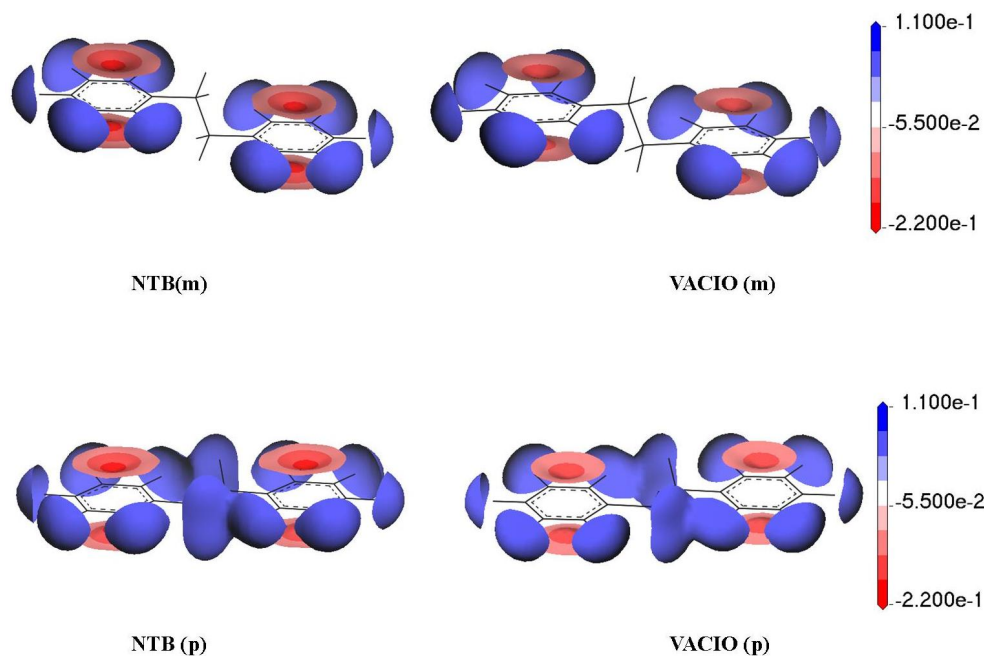


Figura 17: Mapas del potencial electrostática para el confórmero (m) y confórmero (p) del modelo 2a2c en presencia de la ϵ de Nitrobenzono (NTB) y el vacío sobre la densidad electrónica con un isovalor de $0,01e/[1F\text{\AA}]^3$.

El efecto de incrementar el valor de ϵ produce un incremento en ΔE_p muy parecido al del modelo 2a2c (Tabla 4, Figura 19). Siendo algo menor la ΔE_m . Lo cual originó un $d\Delta E_{mp}$ de 1.55 Kcal/mol, 1,31 veces mayor al caso 2a2c. Este comportamiento diferente fue ocasionado debido a que en la conformación m no es estabilizada por el campo eléctrico del solvente de igual forma como ocurre en la conformación p. Por lo cual, el incremento de la constante dieléctrica favorece energéticamente a la conformación más estable p, por ser la más parecida a la conformación r.

Al observar los MPE (Figura 20) se evidencia como el cambio del solvente afecta en un mayor grado a la conformación m, principalmente en la cadena alifática, es más polarizada que la p. Por lo cual, en el caso cuando existe repulsiones electrónicas entre los anillos aromáticos o átomos de carbonos con ángulos de enlace de mayor tensión, mayores 115° , el cambio de solvente induce arreglos electrónicos que tiende a polarizar dicha conformación. La pequeña polarización encontrada en la conformación p, al compararla con diferentes solventes, en un menor grado que en el caso 2a2c, se puede atribuir al incremento de los electrones polarizables, por el mayor número

de unidades alifáticas.

Los modelos 2a4c, 4a2c y 6a2c, poseen una conformación m similar al caso del modelo 2a2c, tipo escalera, m en Figura 15. La $d\Delta E_{mp}$ fue menor 0.8 Kcal/mol, Tabla 4. Para estos casos se mantuvo una tendencia de poca diferencia entre la energía de estabilización, por el solvente en ambas conformaciones (Tabla 4 y Figura 16). El incremento del valor de ϵ produce un rearrreglo electrónico que las estabiliza de igual manera a ambas conformaciones.

La conformación m de los modelos 4a3c, 4a4c, 6a3c, 6a4c, 8a2c y 8a3c, conformación cerrada, guardan relación con la conformación m del modelo 2a3c (Figura 15m). Para estos casos los $d\Delta E_{mp}$ son mayores que 0,8 Kcal/mol. El paso de una conformación p a m en el mismo solvente, produce una disminución del PE (Figura 21) en la cadena alifática y en los hidrógenos de las unidades aromáticas, pero el cambio de solvente mostrado en el caso con nitrobenzono, produce un ligero incremento de la polarización.

El efecto del incremento de ϵ (Figura 19), produce que la fuerza del campo eléctrico origine un menor arreglo electrónico en el confórmero p, lo cual es indicio de su mayor estabilidad

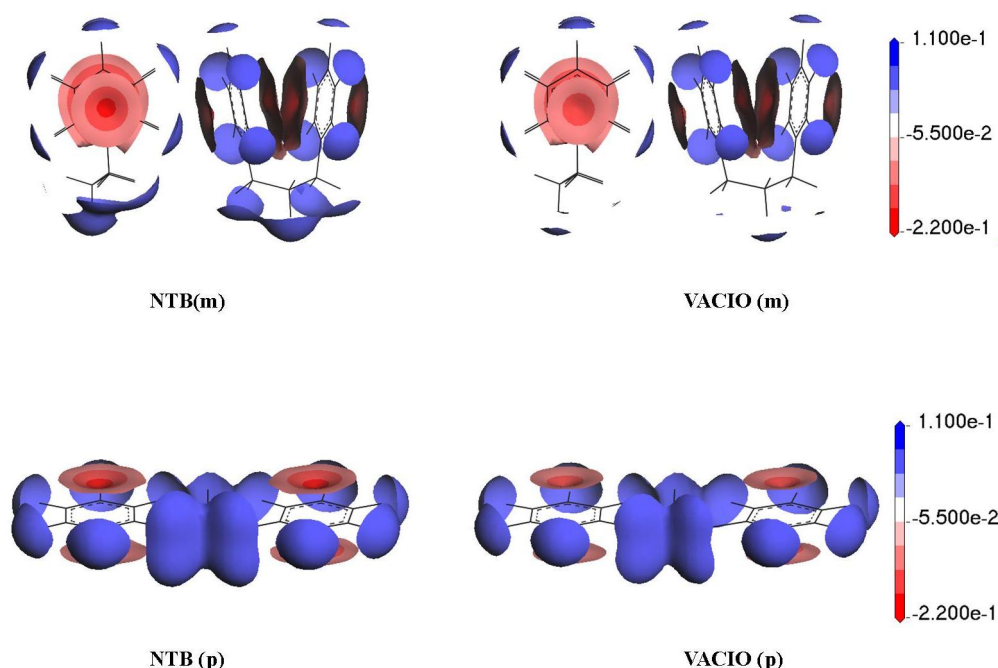


Figura 20: Mapas del potencial electrostática para el conformero (m) y conformero (p) del modelo 2a3c en presencia de la ϵ de Nitrobenceno (NTB) y el vacío sobre la densidad electrónica con un isovalor de $0,01e/[1F\text{\AA}]^3$.

electrónica con relación al m. por su condición extendida de estos modelos que estabiliza dicha conformación, en un mayor grado con relación al conformero m plegado.

El comportamiento encontrado para la conformación m, es que existen interacciones intramolecular de gran importancia, repulsiones electrostáticas de los enlaces $\pi - \pi$ de las UPA, siendo por lo tanto afectada muy poco por el solvente.

El modelo 8a4c, el conformero m encontrado con el método de MM (Figura 22), coincidió con la conformación de menor energía encontrada con el método semiempírico. Por lo cual, existe un efecto importante estimado por el método PM3, el cual se hizo evidente al incrementar número de anillos aromáticos de 6 a 8, que contribuye a la estabilidad de la configuración plegada. Dicho efecto puede ser ocasionado por las interacciones del tipo π entre los anillos aromáticos y se tiende a reforzar por el efecto solvente. En este caso el efecto del incremento de la constante dieléctrica estabiliza energéticamente muy parecido a ambas conformaciones. Los valores $d\Delta E_{emp}$ es menor a 0,8 Kcal/mol (Tabla 4 y Figura 16) que es parecida

al caso cuando el conformero más estable es una conformación tipo escalera.

La estabilidad encontrada en los sistemas 8a4c, se evidenció también, al comparar la variación del mapa del potencial electrostático en los átomos de hidrogeno de la cadena alifática de los sistemas plegado (Figura 21m y 22m) por presentar átomos de hidrógenos más neutros.

Finalmente, el paso de una conformación p a m en el mismo solvente, produce una disminución de las partes positivas del MPE, ubicadas en los átomos de hidrógenos de la cadena alifática y en las unidades aromáticas, que se acentúa para el nitrobenceno (Figura 22).

Con nuestro nivel de aproximación nuestros resultados sugieren que es posible la existencia, en una fracción de asfalteno, de estructuras plegada [2] que tiende a favorecerse al incrementar el tamaño, tanto de la estructura aromática como el de la cadena alifática que las une, así como los solventes de elevada constante dieléctrica. Aunque las estructuras propuestas para los modelos de asfaltenos son más complejas que las empleadas en este trabajo, los resultados son positivos, ya que en trabajos posteriores podemos hacer

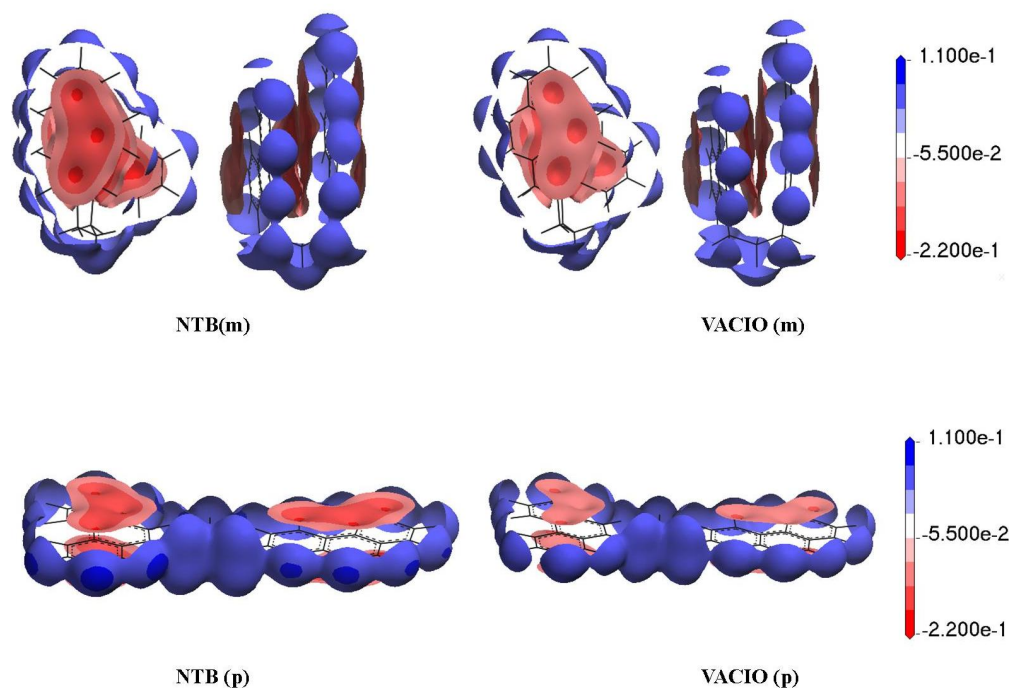


Figura 21: Mapas del potencial electrostática para el confórmero (m) y confórmero (p) del modelo 6a3c en presencia de la ϵ de Nitrobenceno (NTB) y el vacío sobre la densidad electrónica con un isovalor de $0,01e/[1F\text{\AA}]^3$.

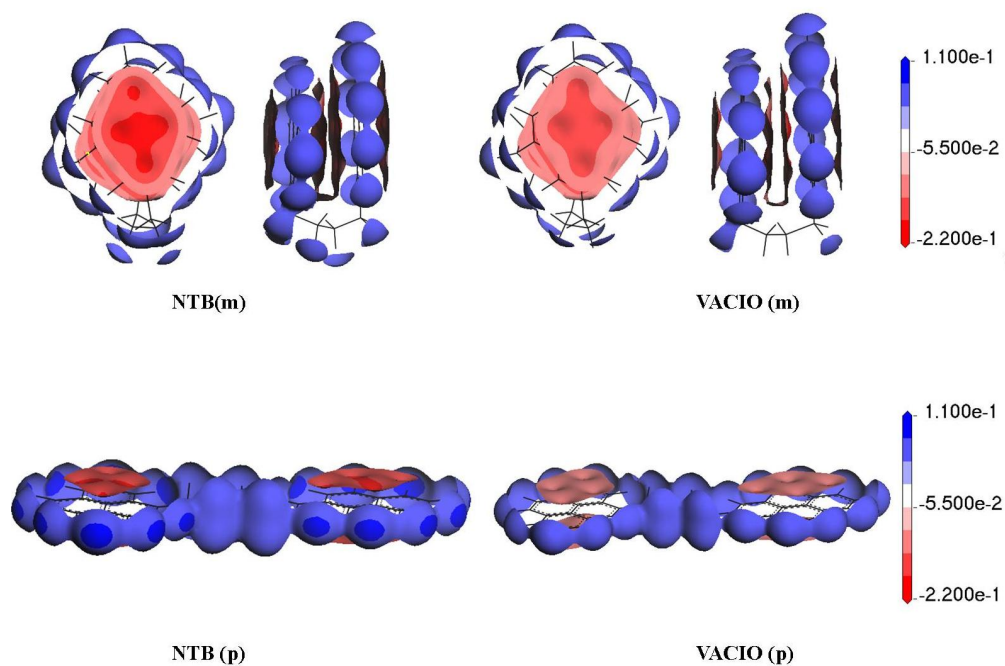


Figura 22: Mapas del potencial electrostática para el confórmero (m) y confórmero (p) del modelo 8a4c en presencia de la ϵ de Nitrobenceno (NTB) y el vacío sobre la densidad electrónica con un isovalor de $0,01e/[1F\text{\AA}]^3$.

nuestro modelo más parecido a las estructuras ya propuestas.

4. CONCLUSIONES

En ausencia de solvente, un modelo que presente un número de átomos en las UPA apreciable con una cadena alifática de tamaño apropiado, permite una efectiva interacción cofacial, y la conformación energética más favorable será una estructura cerrada.

En la simulación con los solventes, las estructuras no plegadas fueron estabilizadas en un mayor grado que la no plegada. Con excepción para los sistemas con el mayor número de anillos aromáticos pireno, con una cadena alifática igual a cuatro átomos de carbono, en presencia de solventes de elevada constante dieléctrica. Por lo cual, con este nivel de aproximación nuestros resultados sugieren que es posible la existencia, en una fracción de asfalto, de estructuras plegadas que tiende a favorecerse al incrementar el tamaño tanto de la estructura aromática como el de la cadena alifática que los une así como para solventes de elevada constante dieléctrica.

- [9] Repasky M., Chandrasekhar J., Jorgensen W., (2002) "PDDG/PM3 and PDDG/MNDO: Improved semiempirical methods". *J. Comput Chem*, 23, 1601-1622.

Referencias

- [1] Acevedo S., Escobar O., Echevarría L., Gutiérrez L., Méndez B., (2004) "Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility". *Energy & Fuels*, 18, 305-311.
- [2] Acevedo S., Castro A., Negrin J., Fernández A., Escobar G., Piscitelli V., Delolme F., Dessalces G., (2007). "Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure". *Energy & Fuels*, 21, 2165-2175.
- [3] Hyperchem Release 7.5; Autodesk, Inc.: Waterloo, Ontario, Canada, 1994.
- [4] Mujica V., Nieto P., Puerta L., Acevedo S., (2000). "Caging of Molecules by Asphaltenes. A Model for Free Radical Preservation in Crude Oils". *Energy Fuels*, 14, 632-639.
- [5] Heermann, D. W. *Computer Simulation Methods in Theoretical physics*. Berlin. Rep. 136, 1986, 153-227.
- [6] Materials Studio v4.3, Accelrys (USA).
- [7] S. Grimme. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 4330-3434.
- [8] Puerta L., Franco H., Murgich J., Gonzales C., Simon-Manso Y., Mujica V. (2008), "Dipole Orientation and Surface Cluster Size Effects on Chemisorption-Induced Magnetism: A DFT Study of the Interaction of Gold-Thiopolypeptide". *J Phys Chem A*. 112, 9771-9783.

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.

Descriptores: 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 Au₂₃ 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 θ 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 ($-\text{HNC}(\text{OCH}_2)-$), 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 $-\text{CH}_2\text{SH}$. En su configuración de “hacia arriba” es el grupo amino $-\text{NH}-$ del terminal negativo el que enlaza con el grupo $-\text{CH}_2\text{SH}$. El grupo $-\text{CH}_2\text{S}-$ 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 α o β . 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 α y DDE para electrones de espín β 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 μ_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.

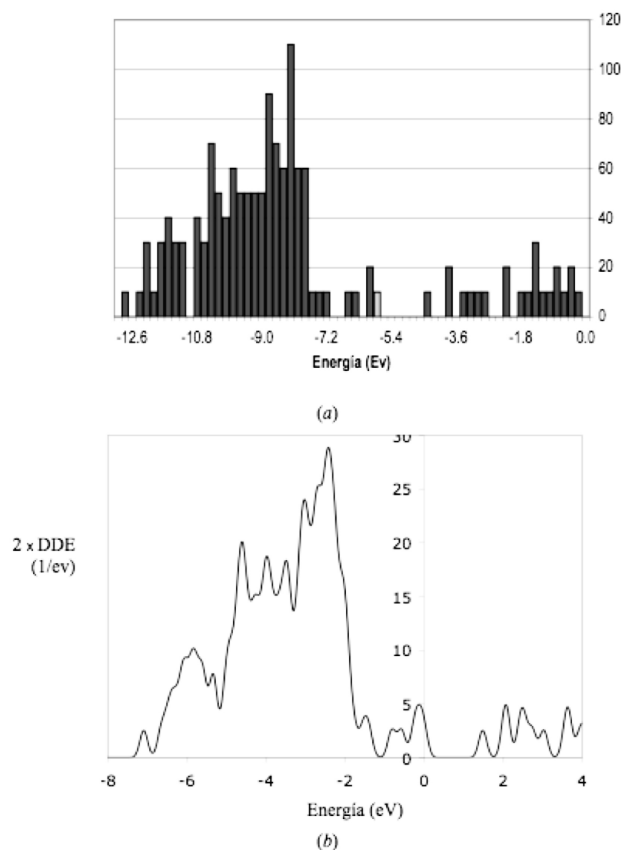


FIGURA 1. DDE calculada mediante el método DFT para la superficie metálica, la cual fue representada por un cluster constituido de 22 átomos de oro en su estado fundamental singlete: (a) método manual de conteo de estados, (b) uso de los algoritmos *densidad* y *spline*.

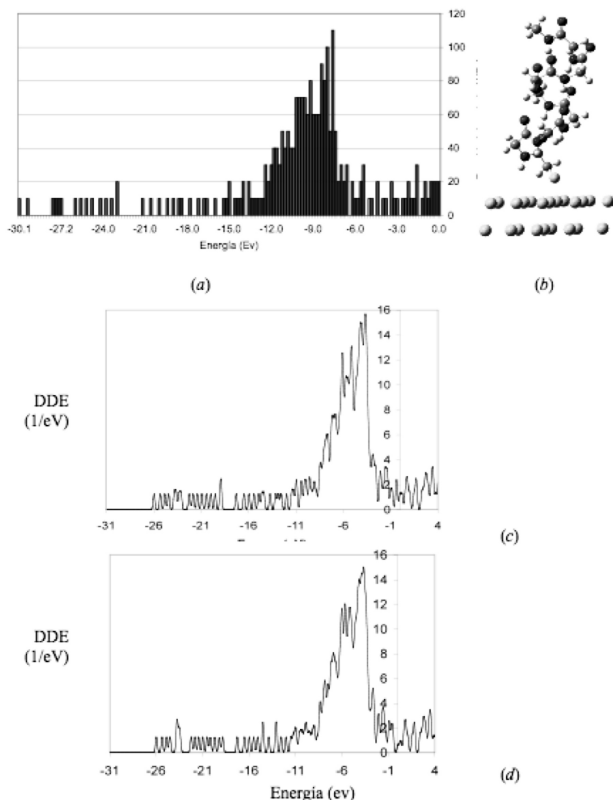


FIGURA 2. (a) DDE, evaluada mediante el método manual de conteo de estados, para el tio-polipéptido en su estado fundamental singlete, anclado sobre la superficie metálica de oro por el extremo positivo de su dipolo, (b) modelo correspondiente a la estructura descrita en (a): configuración de extremo 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-

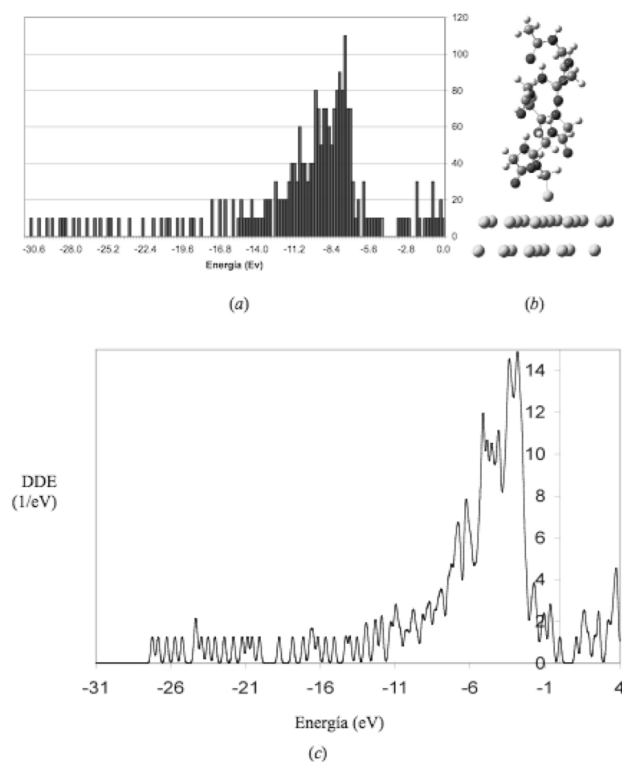


FIGURA 3. (a) DDE, evaluada mediante el método manual de conteo de estados, para el tio-polipéptido en su estado fundamental singlete, anclado sobre la superficie metálica de oro, por el extremo negativo de su dipolo, (b) modelo correspondiente a la estructura descrita en (a): configuración de extremo 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

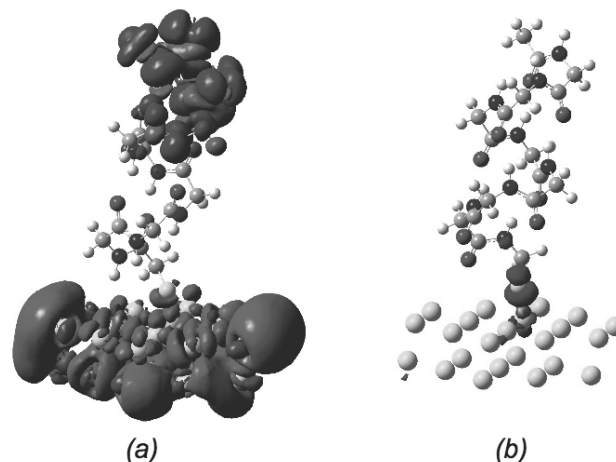


FIGURA 4. Despliegue de las superficies iso-densidad de espín, al valor de 4.0×10^{-5} ua, para el nano-sistema considerado en este estudio. (a) nano-sistema en su configuración de “hacia abajo”, para la cual, las densidades de espín α y β se localizan con preferencia en las regiones superior e inferior respectivamente, (b) nano-sistema en su configuración de “hacia arriba”, con muestra de cierta densidad de espín α 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	μ (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
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
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.31, 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 α -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. Eche-nique, *New Journal of Physics* **14** (2012) 013064.