

00571  
1ej.  
1

EFFECTOS NO-ADITIVOS EN EL SISTEMA  $H_2S-(H_2O)_2$

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS  
(FISICOQUIMICA) PRESENTA MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

MEXICO D.F.

1984

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

I	Introducción	1
II	Efectos no-aditivos	4
III	Efectos no-aditivos en moléculas poliatómicas	9
	-cúmulos de agua	10
	-trímeros de metanol y agua	17
	-trímeros de amoníaco	18
	-trímeros de metano	20
	-efectos no-aditivos en la hidratación de cationes metálicos	22
	-el sistema $H_2O-Li^+-Cl^-$	32
	-resumen	33
IV	El sistema $H_2S-(H_2O)_2$	35
	-método	36
	-resultados	39
	-conclusiones	45
V	Bibliografía	47
	Figuras	
	Tablas	
	Apéndice	

## I INTRODUCCION

La mayoría de los estudios que analizan la interacción en sistemas con un número de partículas elevado, utilizan la aproximación aditiva. Es decir que las interacciones se modelan a partir de un potencial por pares, despreciando cualquier efecto de tres o más cuerpos. Sin embargo, el conocimiento de los Efectos No-Aditivos (ENA) permite establecer un criterio para estimar la confiabilidad de dicho modelo, y corregirlo consecuentemente introduciendo un desarrollo de muchos cuerpos para la interacción.

Un ejemplo de lo anterior lo constituyen los ENA en los cúmulos de gases nobles, en donde se ha concluido que las desviaciones del análisis aditivo no son importantes a las distancias de interés físico (1). En cúmulos de berilio y litio, la situación es opuesta a la anterior, ya que la estabilidad relativa de los diferentes cúmulos que se forman se puede explicar con base en un análisis detallado de los ENA (2).

El concepto de no-aditividad ha sido aplicado en el estudio de efectos del disolvente (3), utilizando el hecho de que cada molécula del medio en que se encuentra el soluto se comporta como un tercer cuerpo que modifica el potencial de interacción entre una molécula de soluto y otra de disolvente. Entonces, el potencial efectivo del disolvente se modela a través de un promedio sobre todos los ENA de tres cuerpos.

Uno de los problemas al que se enfrentan los estudios de adsorción en una superficie metálica es el que se refiere a la elección del cúmulo que represente adecuadamente al sólido. Esto significa encontrar un cúmulo donde las propiedades de adsorción

no cambien apreciablemente con un incremento en el número de partículas; de lo contrario, se determinarían energías de adsorción erróneas (2).

Existe un método, basado en los ENA, que permite escoger el cúmulo óptimo (2,4) y se basa en la idea siguiente: en el sólido cada partícula interactúa cooperativamente con las restantes, de modo que las interacciones de muchos cuerpos están totalmente "saturadas". Por otra parte, en un cúmulo finito, dichas interacciones tienen un cierto "grado de saturación" y una manera de estimar ese efecto se basa en el cálculo de los ENA: a medida que los ENA crecen, aumenta la saturación. Si se estudia la interacción de un cúmulo con ENA pequeños y una especie química cualquiera, se detectará una quimisorción artificial ya que el cúmulo se estabilizará debido a la presencia del agente externo.

Los ejemplos mencionados son una muestra de las aplicaciones del concepto de no-aditividad en la resolución de algunos problemas físicos y químicos. El objetivo de este trabajo consiste en el estudio de los ENA en el sistema  $H_2S-(H_2O)_2$  con la finalidad de responder algunas interrogantes surgidas del proceso de producción de agua pesada conocido como Gildier-Sulphide (GS) (5). Este proceso se utiliza para el enriquecimiento inicial, que eleva el porcentaje de deuterio en el agua desde el 0.0125% original hasta el 15% necesario para iniciar la destilación, que es la que finalmente produce el agua pesada con un 99.8% de pureza. El fundamento fisicoquímico del proceso GS consiste en el cambio que provoca la temperatura en el equilibrio isotópico del

ácido sulfhídrico con el agua: a temperaturas altas se favorece el paso de deuterio hacia el ácido; la tendencia es contraria a temperaturas bajas. Así pues, el proceso consiste en burbujear el  $H_2S$  en agua caliente y fría en forma alternada. La eficiencia se favorece a medida que baja la temperatura del proceso en frío. Sin embargo, existe una cota inferior a la temperatura impuesta, debido a la formación de un hidrato sólido (clatrato) de  $H_2S$  (6) que solidifica a temperaturas mayores que el agua pura.

En el proceso GS existen dos situaciones en donde los ENA podrían modificar las conclusiones obtenidas con un modelo aditivo. Por un lado, es interesante saber si los ENA pueden inducir la formación del hidrato de manera similar a como ocurre en la formación de capas de hidratación en los cationes metálicos (7). Esto es importante porque ayudaría a entender, desde un punto de vista molecular, la razón por la cual los clatratos cristalizan a una temperatura mayor que el agua pura. Por otra parte también resulta interesante analizar la influencia de los ENA en la transferencia del protón durante el intercambio isotópico.

Además, existe la pregunta de si el  $H_2O$  modificará sensiblemente el enlace de hidrógeno entre  $H_2S$  y  $H_2O$  por medio de los ENA de tres cuerpos.

Con la idea de ubicar este trabajo dentro del contexto de los ENA en moléculas poliatómicas, se da una visión general de lo que se ha encontrado en algunos sistemas donde se han analizado los ENA.

## 11 EFECTOS NO ADITIVOS

La energía de interacción de un sistema de  $N$  cuerpos puede interpretarse, en una primera aproximación, como una suma de las interacciones de todos los posibles dímeros inscritos en el sistema. Esta suposición se conoce como hipótesis aditiva. Sin embargo, este modelo sobreestima, evidentemente, la importancia de los dímeros y no toma en cuenta los efectos cooperativos. Estos últimos juegan un papel muy importante en sistemas con  $N$  grande.

Una de las formas de introducir los efectos de más de dos cuerpos consiste en descomponer la energía de  $N$  partículas en la forma de un desarrollo en cúmulos:

$$E_{A,B,\dots,N} = \sum_I^N E_I + \sum_{I<J}^N V_{IJ} + \sum_{I<J<K}^N V_{IJK} + \dots \quad 11.1$$

donde  $E_I$  es la energía de la partícula aislada  $I$ ;  $V_{IJ}$  es la energía de interacción de las partículas  $J$  e  $I$ ; y

$\sum_{I_1 < I_2 < \dots < I_M}^N V_{I_1 I_2 \dots I_M}$   
 es la contribución no aditiva de  $M$  cuerpos a la energía de interacción de  $N$  cuerpos.

En esa forma, la expresión para la energía de interacción, referida al límite de partículas infinitamente separadas, queda:

$$E_{int} = \sum_{I<J}^N V_{IJ} + \sum_{I<J<K}^N V_{IJK} + \dots + \sum_{I_1 < I_2 < \dots < I_N}^N V_{I_1 I_2 \dots I_N} \quad 11.2$$

El primer término corresponde a la aproximación aditiva y los

siguientes son contribuciones no-aditivas de tres cuerpos, cuatro cuerpos, etc. . Utilizando notación compacta la ecuación anterior se escribe como:

$$E = E(2,N) + E(3,N) + \dots + E(N,N) \quad 11.3$$

Los efectos no-aditivos (ENA) se definen por la ecuación de arriba:

$$E(N,N) = E - (E(2,N) + E(3,N) + \dots + E(N-1,N)) \quad 11.4$$

Una forma alternativa de escribir la energía de interacción es la siguiente:

$$E = E(2,N) (1 + e(3,N) + e(4,N) + \dots) \quad 11.5$$

donde  $e(M,N) = E(M,N) / E(2,N)$  .

El método que se sigue para calcular los diferentes términos del desarrollo es el de calcular las energías de interacción por medio del método de Hartree-Fock (HF) en la aproximación de orbitales moleculares expresados como una combinación lineal de orbitales atómicos (SCF-LCAO-MO) . Entre las limitaciones que se presentan dentro del método de cálculo descrito anteriormente se encuentran las siguientes: el empleo de bases con flexibilidades limitadas; trabajar dentro del contexto de la aproximación de Hartree-Fock (HF), la cual no incluye a la correlación; utilizar una parte restringida de la superficie de potencial; y cortar el desarrollo en cúmulos en la contribución de tercer orden, cuando se estudian agregados con  $N > 3$  .

Como se verá en el capítulo III, los tipos de bases empleadas en esta clase de estudios varían desde bases mínimas hasta bases con mayor flexibilidad a una doble- $\zeta$  y que incluyen funciones de



polarización.

De los trabajos de Clementi, Kolos, Lie y Ranghino (8) y de Kolos (9) se concluyó que el uso de una base mínima con corrección de CounterPoise (CP) (10) (\*) produce resultados equivalentes a una base extendida. Esto ha permitido utilizar bases mínimas cuyos Errores de Sobreposición de la Base (ESB) son pequeños y, gracias a ello, se ha logrado tener una visión cualitativa del comportamiento de los ENA en sistemas en los cuales resultaría muy costoso el empleo de bases muy flexibles. Así pues, la limitación que implica el uso de bases poco flexibles se puede compensar si se conoce el ESB o bien si se tiene una idea de la dirección en la que modifica el valor de los ENA.

Es necesario hacer una estimación de la correlación en todo cálculo de energías no-aditivas, porque esta contribución puede cambiar las conclusiones provenientes de la aproximación de HF. Es común en estos trabajos hacer dicha estimación con base en el cálculo de la energía de dispersión (ver apéndice A). Este modelo, aunque burdo, permite asegurar una mayor confiabilidad en los resultados corregidos por medio de él.

---

(\*) El ESB se debe al hecho de que las bases utilizadas no son completas. Es decir, que si en el cálculo SCF de A-B se utilizan bases incompletas para A y B. Entonces, durante el proceso autoconsistente, la base de A se utiliza para mejorar la función de onda de B y viceversa. Por lo tanto la energía de A-B no es la suma de las energías de A, B y la correspondiente energía de interacción, sino más bien, la suma de las energías de A y B, "mejoradas" por la presencia en A-B de una base mayor, más la energía de interacción.  
En el método de CP se calculan las energías de los subsistemas utilizando la base completa del agregado.

Cuando se estudian los ENA en agregados de moléculas poliatómicas, es necesario introducir restricciones ya que esto disminuye apreciablemente el tiempo de cómputo. Estas restricciones se introducen por dos caminos distintos. Por un lado, se conservan las coordenadas intramoleculares fijas durante los cálculos y se supone que las modificaciones que provoca el relajamiento de esas coordenadas son pequeñas. Por otra parte, en este tipo de estudios sólo se evalúan los ENA en geometrías que tienen importancia desde el punto de vista químico o físico (ej: estructuras que se han encontrado experimentalmente en el sólido).

Cuando se estudian cúmulos con  $N \geq 3$ , en general se utiliza el desarrollo en cúmulos hasta tercer orden y, no obstante que se conoce poco de los ENA de más de tres cuerpos en agregados de moléculas poliatómicas, se puede decir que es una buena aproximación ya que, como se apreciara en el capítulo siguiente, en los pocos casos conocidos se observa una preponderancia de los ENA de tres cuerpos sobre los de cuatro. Desde luego que es necesario ser cauteloso en este terreno porque no sólo importa el orden de magnitud de los términos sino también el número de ellos en el cúmulo.

Para tratar de analizar cuándo los ENA son importantes, es necesario establecer qué orden de magnitud de éstos es significativo en una situación física dada. Contribuciones pequeñas, irrelevantes en un líquido a temperatura ambiente, pueden volverse determinantes para entender el comportamiento del sistema a bajas temperaturas. Tal es el caso de los trímeros de amoníaco, en

donde los ENA son del orden de una o dos Kcal/mol pero son esenciales para entender los datos experimentales de colisiones de moléculas de amoníaco a bajas temperaturas (11). Aún en el caso de sistemas en donde la interacción es muy débil, como en los agregados de helio, los ENA afectan la descripción del líquido a bajas temperaturas (12).

Por otra parte, cuando las contribuciones no-aditivas son grandes y, al promediarse sobre diferentes orientaciones, resultan ser del orden de magnitud de la energía térmica de las moléculas y comparables a las contribuciones aditivas, entonces pueden volverse determinantes en la descripción de sistemas a temperatura ambiente. Un ejemplo de lo anterior lo constituyen los ENA en la hidratación de los iones calcio y magnesio (7).

No obstante que el sistema de evaluación de los efectos de muchos cuerpos, expresado en la ecuación 11.3, presenta las limitaciones mencionadas en los párrafos anteriores, dicho sistema permite, como ya se mencionó en la introducción, estimar la confiabilidad de la hipótesis aditiva. Esto significa, por un lado, que si el orden de magnitud de los ENA es pequeño comparado con las energías aditivas, entonces la energía de interacción de un cúmulo con  $N$  grande puede aproximarse por medio de un potencial por pares. Por otro lado, si la introducción de los ENA modifica los resultados que provienen de la aproximación aditiva, entonces es necesario tomar en cuenta, al menos, los efectos de tres cuerpos en el estudio de la interacción de agregados con  $N > 3$ .

### III . EFECTOS NO-ADITIVOS EN MOLECULAS POLIATOMICAS

## EFFECTOS NO-ADITIVOS EN CUMULOS DE AGUA

Es en este sistema donde se han estudiado con más detenimiento los efectos no-aditivos en moléculas poliatómicas.

Diversos autores han encontrado, usando bases de diferente calidad, que la estructura más estable para el trímero corresponde a una geometría cíclica (8,13,14,15) (ver la notación de las geometrías en la figura 1). Sin embargo, Lenz y Scheraga (16) encontraron, utilizando una base muy flexible, que el trímero secuencial (ver figura 1) era el más estable.

Hankins, Moskowitz y Stillinger (HMS) (17) estudiaron las geometrías que involucran Doble Donador de proton (DD), Doble Aceptor (DA) y también una estructura SEcuencial (SEC) que contiene una molécula que acepta y dona proton (ver figura 1). Utilizaron una base con buena flexibilidad  $(10,5,1/4,1)$  con una contracción  $(5,3,1/2,1)^*$ . Encontraron que los efectos no-aditivos en las estructuras DD y DA, son desestabilizadores (positivos) alrededor de la distancia de separación en el hielo (2.76 Å). También se obtiene de sus resultados que los valores del cociente  $e(3,3) = E(3,3) / E(2,3)$  para las estructuras DD y DA son, respectivamente,  $-0.2271$  y  $-0.0993$ . Esto implica que la energía no-aditiva representa, en el caso menos favorable un 10% de la contribución aditiva. Por otro lado, para esa misma distancia de separación, el trímero secuencial tiene una contribución no-aditiva de atracción que representa el 25% del término aditivo.

---

(\* )  $(k,l,m/p,q)$  significa una base construida de  $k$  funciones  $s$ ,  $l$  funciones  $p$  y  $m$  funciones  $d$  en el oxígeno; y  $p$  funciones  $s$  y  $q$  funciones  $p$  en el hidrógeno.

Al girar, en la geometría SEC, el donador que se encuentra en el extremo del trímero,  $180^\circ$  alrededor del enlace de hidrógeno, encontraron variaciones pequeñas en los términos aditivos y no-aditivos:  $-0.573$  Kcal/mol y  $0.062$  Kcal/mol respectivamente. Esto permite suponer que los efectos no-aditivos son insensibles a ese tipo de rotación.

Es interesante notar que para las estructuras DD y DA los efectos no-aditivos se tornan cada vez más atractivos en la medida en que la distancia O-O se incrementa (ver tabla 1). Esto concuerda con los resultados de Del Bene y Pople (14) quienes encontraron que los trímeros DA y DD son los más estables a distancias mayores de la encontrada en el dímero. Sin embargo, en las estructuras secuencial y cíclica, los efectos no-aditivos tienen un comportamiento opuesto.

Lenz y Scheraga realizaron cálculos (16) en el trímero cíclico con distancias O-O de  $2.96^\circ \text{A}$  para dos de los lados del triángulo formado por los átomos de oxígeno y  $2.97^\circ \text{A}$  para el restante. Los resultados muestran que la energía no-aditiva, al igual que la aditiva, es de atracción y su valor es  $-1.13$  Kcal/mol. Además, se encuentra que la energía no-aditiva es, aproximadamente, el 9% de la aditiva.

Existen dos trabajos en la literatura (8,14) en donde se aborda, de una manera sistemática, el estudio del efecto de la base en la descripción de las contribuciones no-aditivas en agregados de agua. Del Bene y Pople (14) utilizaron tres bases distintas: dos bases mínimas (una optimizada con las energías atómicas (LENA-4G) y otra que se obtiene ajustando, por mínimos

cuadrados, 4 funciones gaussianas a una función de Slater(STO-4G) ) y una base del tipo 4-31G. La descripción cualitativa de los efectos no-aditivos, obtenida con las tres bases, fue similar a la encontrada por Hankins, Moskowitz y Stillinger (17) para las geometrías DD, DA y SEC. Esto quiere decir que los efectos no-aditivos en las geometrías DD y DA fueron repulsivos y en el agregado secuencial tuvieron carácter atractivo. En la geometría cíclica se encontró que las contribuciones no-aditivas eran atractivas.

No obstante que a nivel cualitativo los efectos no-aditivos se describen de manera similar con cualquier base, la magnitud de aquéllos depende de éstas. Por ejemplo, en la geometría cíclica los efectos no-aditivos van desde -8.53 Kcal/mol para la base STO-4G hasta -1.60 Kcal/mol para la base LENA-4G (14).

Posteriormente Clementi, Kolos, Lie y Ranghino (8) realizaron un estudio más detallado de los efectos de la base en las energías de interacción y en las contribuciones no-aditivas. Ellos utilizaron cuatro bases distintas:

TIPO DE BASE	SIN CONTRAER	CONTRAIDA
I	(7,3,/3)	(2,1;1)
II	(7,3,1/4,1)	(2,1,1;2,1)
III	(9,5/5)	(4,2;2)
IV	(13,8,1/7,1)	(7,4,1;3,1)

La base I es una base mínima, la II es una mínima que incluye polarización d para oxígeno y p para hidrógeno, la III es una base doble- $\zeta$  y finalmente la base IV es una base más flexible que una doble- $\zeta$  e incluye polarización d y p. El tiempo de máquina(CPU) empleado en un cálculo de  $(H_2O)_3$  con las bases

I, II, III y IV sigue una relación aproximada de 1:25:8:250. Estos autores calcularon, en 29 geometrías, la energía de interacción y los términos aditivos y no-aditivos de ésta. Utilizaron para ello las bases I y IV. Además, calcularon esas magnitudes corrigiendo el efecto de superposición de la base (ESB) por medio de la corrección de counterpoise (CP) (10). Las conclusiones generales, obtenidas al analizar los resultados en las 29 configuraciones, fueron las siguientes:

a).- Las energías de interacción calculadas con la base mínima (I) difieren notablemente de las obtenidas con la base extendida (IV). Sin embargo, al introducir la corrección de CP, la discrepancia es mucho menor. Esto significa que la base mínima produce resultados equivalentes a la base extendida cuando se corrige por el método de CP.

b).- En el caso de las energías no-aditivas, se observa que la correlación entre los valores obtenidos con la base mínima y los calculados con la base IV es menor que la obtenida en el inciso a). También se nota un acercamiento en los valores al usar el método de CP en la base mínima. Sin embargo, este acercamiento no es tan bueno como en las energías de interacción.

Clementi, Kolos, Lie y Ranghino (8) también analizaron el comportamiento de los términos no-aditivos en relación a las cuatro bases utilizadas, empleando para ello dos geometrías de las 29 usadas en el estudio anterior. Una de ellas es la geometría cíclica más estable de la muestra de 29 (A); la otra, es una estructura repulsiva (R) (ver figura 2). Dentro de la muestra, estas geometrías tienen contribuciones no-aditivas relativamente



grandes en magnitud. Los resultados se encuentran en la tabla 2. Analizando los datos de la tabla para la geometría A, se puede decir que la base mínima que incluye polarización (II) presenta un ESB mayor; además, no da buenos resultados si se compara con la base extendida (IV). Ellos propusieron que ese comportamiento se debe, probablemente, a la mala distribución de carga que produce la base en cuestión, como puede concluirse de la siguiente tabla:

TABLA 3

TIPO DE BASE	CARGA EN EL OXIGENO EN $H_2O$
I	-0.664
II	-0.745
III	-0.804
IV	-0.682

La base doble- $\zeta$  (III) es más flexible que I y por ello su ESB es menor. Sin embargo, aún con esta base, la distribución de carga no es comparable con la obtenida mediante el uso de la base extendida (IV) (ver tabla 3). Lo anterior provoca que las energías de interacción calculadas con la base doble- $\zeta$  no se asemejen a las que provienen de la base IV. La base I produce una distribución de carga más cercana a los cálculos hechos con la base IV, y si se corrige el ESB se obtienen energías de interacción muy cercanas a las obtenidas con la base más flexible.

En la geometría R se encuentra un panorama esencialmente distinto. Por un lado, las contribuciones aditivas son siempre de

repulsión al igual que las no-aditivas (con la excepción de la base I) y los resultados de las bases poco flexibles son muy diferentes de los que provienen de la base extendida. Por otro lado, de las bases poco flexibles, la base III es la que da la mejor descripción. Los mismos autores (8) atribuyeron las diferencias entre las geometrías A y R a que para A la interacción electrostática es muy importante y en R predominan los efectos debidos al traslape y para apoyar lo anterior, calcularon la energía electrostática utilizando las cargas obtenidas con la base mínima. Los resultados mostraron que en la geometría repulsiva, la energía electrostática representa el 4% de la energía de interacción y en la geometría A el 78%. Esto significa que en la estructura repulsiva, la flexibilidad de la base y su capacidad para reproducir correctamente los efectos de la superposición son más importantes que una buena descripción de la distribución de carga.

Por lo que respecta a las energías no-aditivas, también encontraron una diferencia entre A y R. Para la primera, las contribuciones no-aditivas obtenidas con las bases menos flexibles (I,II,III) fueron parecidas a las que se obtuvieron con IV. Además, en esta geometría, la corrección de CP modificó los valores en una dirección tal que los resultados mejoraron. De ese modo, los valores de los efectos no-aditivos calculados con las bases I,II y III y que incluyen la corrección de CP, fueron muy cercanos a los obtenidos con la base extendida. Inclusive, el valor más aproximado fué el que provino de la base mínima.

En la geometría repulsiva, por el contrario, los valores obtenidos con las diferentes bases no fueron comparables entre

sí. Y, debido a que la corrección de CP actuó en la dirección no favorable, los valores que provenían de las bases menos flexibles se alejaron notablemente de los resultados de la base extendida.

Si se comparan los valores del cociente  $e(3,3) = \text{Energía No-aditiva} / \text{Energía aditiva}$  en la geometría A, es muy notorio que éste es similar en todas las bases inclusive sin el uso de la corrección de CP. La magnitud de dicho cociente indica que la contribución no-aditiva representa, aproximadamente, el 10% de la aditiva. Nuevamente el comportamiento de la geometría R es distinto: el cociente que se obtiene de los resultados obtenidos con bases poco flexibles no es comparable con el que se obtiene con la base extendida; el más cercano se obtiene con la base más cercana en flexibilidad a la base IV.

Otro resultado interesante obtenido por estos autores (8) tiene que ver con la energía de inducción. Utilizaron un modelo que emplea polarizabilidades de enlace y cargas puntuales (ver apéndice A). Estimaron la energía de inducción no-aditiva en las 29 estructuras. La desviación estándar de los valores obtenidos con este modelo, relativa a los valores calculados con la base extendida, fue de 0.20 Kcal/mol. Es muy sorprendente que las estimaciones de un modelo tan simple coincidan con los resultados obtenidos con una base extendida.

Es interesante la diferencia en el orden de magnitud entre los efectos de tres y cuatro cuerpos encontrados por Lenz y Scheraga (16) (ver tabla 4). Los primeros representan al menos un 8% de la energía aditiva mientras que los segundos tan sólo alcanzan un 1% de ésta. Además, los efectos no aditivos de tres cuerpos en el mínimo son el 19% de la contribución aditiva.

Debido al carácter atractivo de las contribuciones aditiva y no-aditiva, se produce una disminución en la distancia O-O: las distancias en el mínimo para el dímero, el trímero y el tetramero son, respectivamente, 3.02, 2.9 y 2.88 Å (16).

#### TRIMEROS DE METANOL Y AGUA

Del Bene estudió algunas estructuras que contienen a estas moléculas (18). Utilizó una base mínima (STO-3G) y las geometrías que seleccionó fueron del tipo secuencial. En ellas consideró al metanol como una molécula de agua con un grupo metilo en lugar de un hidrógeno. Visto de esa forma, la nomenclatura para denotar a las distintas estructuras es muy sencilla: se utiliza la letra A para el agua y M para el metanol; un trímero se especifica por medio de tres letras en donde la primera, de izquierda a derecha, indica a la molécula donadora situada en el extremo; la letra intermedia se refiere a la molécula que acepta un protón de la anterior y, a su vez, dona uno a la siguiente; finalmente, la última letra indica a la molécula aceptora situada en el extremo. (Ejemplo: AAM es una estructura en donde una molécula de agua cede un protón a otra similar y esta última dona, a su vez, un protón al metanol).

Los resultados que obtuvo esta autora (18) se resumen en la tabla 5. En ella se nota que las energías de interacción varían de -12.7 Kcal/mol a -4.7 Kcal/mol y que los efectos no-aditivos se encuentran en el intervalo de -1.5 a -2.1 Kcal/mol. También es evidente que estos últimos representan, cuando menos, el 14% de la contribución aditiva. El hecho de que las contribuciones no-aditivas sean de atracción en todos los casos indica que

también en este sistema, al igual que en el agua, existe un fenómeno cooperativo en la formación de enlaces de hidrógeno en estructuras secuenciales. Es interesante apuntar que la estructura más estable es la que tiene asociada una contribución no-aditiva mayor. De manera similar la estructura menos estable corresponde al menor término no-aditivo.

#### TRIMEROS DE AMONIACO

En este sistema Novaro, Cruz, Castillo, Kolos y Les (NCCKL) analizaron trómeros que incluyen estructuras de doble donador, doble aceptor, secuenciales y cíclicas (11). La primera contiene dos enlaces de hidrógeno que parten de la molécula central hacia las restantes; en la siguiente se localizan dos enlaces de ese tipo, con la molécula central como aceptora; la secuencial presenta una serie de enlaces de hidrógeno entre moléculas de amoníaco adyacentes; finalmente, la geometría cíclica se puede describir como un triángulo equilátero con un nitrógeno en cada vértice y enlaces de hidrógeno alternados.

Las geometrías DD y DA son importantes en la estructura cristalina del amoníaco que se obtiene por rayos-X (19) ya que, en la celda cúbica, se ha encontrado que la molécula central actúa como triple donadora y triple aceptora en relación a los seis vecinos más próximos. Por otra parte, las geometrías restantes, fueron las propuestas por Odutola, Haward y Muentner (20) como las estructuras más estables del trómero de amoníaco.

En la tabla 6 se encuentran los resultados obtenidos para las diferentes geometrías a la distancia de separación N-N del sólido ( $3.4 \text{ \AA}$ ). Las energías no-aditivas en las geometrías DD y DA son

repulsivas y compensan, respectivamente, el 7% y el 71% de la contribución aditiva. Esto es interesante porque, como ya se mencionó, estas estructuras están presentes en el sólido (19) y como consecuencia, en éste, los términos no-aditivos serán repulsivos. Duquette, Ellis, Scoles y Walts (21) encontraron un resultado similar puesto que la energía de red que obtuvieron fue menos profunda (un 10%) que la obtenida con la hipótesis aditiva. Las estructuras cíclica y secuencial, por el contrario, presentan términos no-aditivos de atracción y son, además, las geometrías más estables. Esto concuerda con los resultados de la referencia 20; sin embargo, ahí también se encontró que la estructura más estable es la cíclica y los resultados de la tabla 6 muestran lo contrario. Esta discrepancia se debe a que los resultados experimentales (20) indican que los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de amoníaco no son lineales y los cálculos SCF se hicieron con ese supuesto. Los mismos autores (11) realizaron cálculos variando el ángulo que hace el enlace N-H con el lado del triángulo formado por los átomos de nitrógeno. Los resultados se ilustran en la figura 3. En ella se observa que tanto el mínimo de la energía de interacción  $E(3)$  como el de las contribuciones no-aditivas  $E(3,3)$  se encuentran en  $\alpha = 14^\circ$ . La geometría correspondiente a estos mínimos coincide con la deducida de los experimentos (20). Novaro, Cruz, Castillo, Kolos y Les (11) también variaron la distancia intermolecular conservando la geometría del mínimo; los resultados se muestran en la figura 4. Ahí se puede ver que existe un mínimo en la energía de interacción a la distancia de  $3.0^\circ \text{ \AA}$ . Este se debe a los efectos no-aditivos puesto que la energía aditiva  $E(2,3)$

tiene el mínimo a una distancia mayor. En el mínimo, los efectos no-aditivos contribuyen apreciablemente a la energía de interacción. Su valor es de  $E(3,3)=-2.22$  Kcal/mol y  $e(3,3)=0.268$ . Esto implica que en la estructura más estable los ENA representan el 26.8% de la energía aditiva.

Es muy importante notar la equivalencia entre los resultados SCF y los experimentales, y también que los efectos no-aditivos contribuyen a lograr esa concordancia.

Otro resultado interesante obtenido por estos autores (11) consistió en calcular la energía de inducción no-aditiva de acuerdo al modelo mencionado en el caso del agua (ver apéndice A). Se encontró que las interacciones de inducción se asemejan a los resultados SCF en el signo, pero difieren notablemente en magnitud. Esto permite concluir que en el trímero de amoníaco los efectos debidos a la superposición son los que dominan las contribuciones no-aditivas.

#### TRIMEROS DE METANO

En el estudio de trímeros de metano, Novaro, Castillo, Kolos y Les seleccionaron dos geometrías (22): una lineal que en esencia representa una serie de "enlaces de hidrógeno" sobre una línea recta; la segunda se construyó sobre un triángulo equilátero donde los átomos de carbono se encuentran en los vértices. Sobre esta última geometría estudiaron el cambio en las contribuciones no-aditivas al realizar una rotación sincronizada de las moléculas, alrededor de los vértices del triángulo. La base que se empleó fue del tipo STO-4G. Estos autores (22) encontraron el máximo de la energía no-aditiva en la estructura en que cada una

de las moléculas de metano contiene un hidrógeno en la dirección del centro del triángulo. Naturalmente, en esta geometría los protones están demasiado cercanos y la energía total es repulsiva pero la corrección no-aditiva compensa 15% de esa repulsión.

El resultado más importante en el sistema  $(CH_4)_3$  es la similitud que existe entre el comportamiento de los efectos de tres cuerpos en este sistema y el que se ha encontrado en los gases nobles (23). Esto se ejemplifica en la figura 5, donde se traza la gráfica de la energía no-aditiva contra la distancia C-C, para las geometrías estudiadas. El comportamiento de estas curvas es parecido al que se encuentra en los sistemas  $Ar_3$ ,  $Ne_3$  y  $He_3$  (ver referencia 23): la energía de tres cuerpos es de atracción para la geometría triangular y de repulsión para la lineal; además, el valor absoluto de dicha energía es mucho menor (aproximadamente dos órdenes de magnitud) para esta última geometría.

Debido a que el sistema presenta una ligera polarizabilidad, existe una contribución debida a los términos de inducción a segundo orden, en la energía no-aditiva. Aunque esta contribución no es muy grande, tiende a volverse dominante a medida que las separaciones intermoleculares se incrementan. Sin embargo, para esas distancias las energías no-aditivas son tan pequeñas que se vuelven irrelevantes. Por el contrario, a distancias cortas, donde la energía no-aditiva es importante, la parte de la no-aditividad que corresponde a la inducción no es muy grande y por consiguiente la contribución debida al traslape es la que domina en los efectos no-aditivos. Lo dicho anteriormente, implica que



los términos de inducción no-aditiva son irrelevantes a las distancias que tienen importancia física o química.

#### EFFECTOS NO ADITIVOS EN LA HIDRATACION DE CATIONES METALICOS

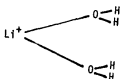
Uno de los primeros sistemas en donde se analizó la contribución no-aditiva en agregados que contienen un catión y varias moléculas de agua, fue el sistema  $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3^{++}$  (24). La geometría que utilizaron Kollman y Kuntz (KK) fue la que se ilustra en la figura 6. En ella las distancias Be-O se fijaron en el valor encontrado como óptimo en el dímero ( $1.5 \text{ \AA}$ ) (24). La base utilizada fue de calidad doble- $\zeta$ .

Los valores de las energías aditiva y no-aditivas de tres y cuatro cuerpos fueron, respectivamente, -396.4, +70.8 y -4.5 en Kcal/mol. El orden de magnitud de estos valores indica la preponderancia de los efectos no-aditivos de tres cuerpos sobre los de cuatro. Dicho en otra forma, los primeros compensan en un 18% a la contribución aditiva mientras que los segundos, no obstante que contribuyen a la estabilidad del agregado, sólo representan el 1% de la energía aditiva y el 6% de la no-aditiva de tres cuerpos. Lo anterior permite suponer que los iones hidratados con más de tres moléculas de agua pueden estudiarse incluyendo solamente efectos de tres cuerpos.

Existen varios trabajos en donde se han estudiado los efectos no-aditivos en la interacción del ión litio con moléculas de agua (24,25,26). Inicialmente, KK (24) estudiaron, utilizando una base doble- $\zeta$  que incluía polarización d en el oxígeno y p en el hidrógeno, el trímero  $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  con una geometría que incluía al dímero más estable  $\text{Li}^+\text{H}_2\text{O}$  y la segunda molécula de agua formando un enlace de hidrógeno con la primera. Demostraron que la

distancia O-O se acorta de  $3.0^0 \text{ \AA}$  , en el dímero aislado, a  $2.7^0 \text{ \AA}$  en el trímero. Además, encontraron que  $E(2,3)=-47.9 \text{ Kcal/mol}$  y  $E(3,3)=-4.5 \text{ Kcal/mol}$ , con lo cual concluyeron que los efectos no-aditivos incrementan la fuerza del enlace de hidrógeno. En un estudio posterior (25), los mismos autores aplicaron la aproximación que incluye solamente efectos de tres cuerpos en el estudio de cúmulos que contienen hasta seis moléculas de agua. Sus resultados muestran que para el sistema  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6^+$  la geometría más estable es la que contiene una primera capa de hidratación con la geometría de un tetraedro y dos moléculas en la segunda capa. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos-X (27) y contrasta con los resultados provenientes de la hipótesis aditiva, los cuales predicen un número de coordinación de seis (25). En la referencia 25 también se realizaron cálculos en la geometría que se muestra en la siguiente figura :

FIGURA 7



Se efectuaron dos cálculos: para  $\theta = 90$  y  $\theta = 180$  . En el primer caso, la repulsión entre las moléculas de agua es de  $4.10 \text{ Kcal/mol}$  mientras que la energía no-aditiva tiene un valor de  $8.2 \text{ Kcal/mol}$ . Para  $\theta = 180$  , la repulsión aditiva entre las

moléculas de agua es de 1.84 Kcal/mol y la energía no-aditiva es de 3.66 Kcal/mol. Esto implica que, por un lado, las energías no-aditivas son del orden de magnitud de las repulsiones entre las moléculas de agua y, por el otro, la contribución no-aditiva depende del ángulo  $\theta$ . Posteriormente, Clementi, Kistenmacher, Kolos y Romano estudiaron con detalle la superficie de potencial para el sistema de la figura anterior (26). Encontraron que la corrección no-aditiva de tres cuerpos no era del todo irrelevante y, en algunos casos llegaba hasta el 15% de la energía de interacción total. En la referencia 26 también se evaluó la energía de inducción aditiva y no-aditiva, por medio de un modelo que considera al agua, en el agregado, como dos enlaces polarizados debido a la acción de las cargas puntuales de la otra molécula de agua y del ión  $\text{Li}^+$ . En este modelo se considera que dicho ion no es polarizable. Los resultados indican que el modelo predice razonablemente las regiones lejana e intermedia del potencial, pero falla a distancias cortas. Utilizando el potencial que se obtiene del modelo anterior y que incluye las correcciones no-aditivas, se realizaron cálculos tipo Monte-Carlo y se obtuvieron los valores de energía de cohesión para agregados que contienen hasta seis moléculas de agua. En la tabla 7 se encuentran dichos valores y se incluyen, además, los resultados que provienen de la aproximación aditiva y los experimentales. Es notable el acercamiento logrado, en relación al valor experimental, al incluir las correcciones no-aditivas.

En lo referente a las contribuciones no-aditivas de más de tres cuerpos, se han estudiado éstas en estructuras cíclicas que, por su simetría, facilitan el cálculo (28). En la tabla 8 se

encuentran las contribuciones no-aditivas hasta de cinco cuerpos, las aditivas y las relaciones entre ellas. Es muy notorio el decremento de las diferentes contribuciones a la energía de estabilización: para  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3^+$  los efectos de tres cuerpos son el 7.5% de la energía aditiva y los de cuatro cuerpos apenas el 0.8%; en el  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , las contribuciones de tres cuerpos son el 10% de la aditiva, las de cuatro el 2.2% y las de cinco el 1.6%. Como se puede ver, desarrollo en cúmulos muestra una clara tendencia convergente. Es muy importante apuntar que las contribuciones de tres cuerpos que provienen de los trímeros agua-ion-agua, en la estructura  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , representan el 85% de la no-aditividad y debido a su carácter repulsivo provocan que la contribución no-aditiva total sea repulsiva. Sin embargo, la situación debe cambiar si se incluyen trímeros del tipo ion-agua-agua puesto que, en este caso, los efectos no-aditivos son de atracción. Otras conclusiones importantes de este trabajo (28), se obtuvieron al calcular las energías de cohesión, tanto por la aproximación aditiva como incluyendo efectos de tres cuerpos. La primera aproximación sobreestima la energía de interacción en un 10% y al incluir los efectos de tres cuerpos la energía que se obtiene es muy cercana al valor exacto (en  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  el valor que incluye correcciones de tres cuerpos difiere del exacto en un 0.5%).

Existe un trabajo realizado por Ortega-Blake, Novaro, Les y Rybak (7) en donde se analizan los efectos no-aditivos en la hidratación de los cationes divalentes de calcio y magnesio. En él se utiliza el método de pseudopotenciales, desarrollado por

Barthelat et al (29), para obtener los distintos términos de la energía de interacción. En este contexto se utilizaron dos tipos de base: una base mínima y una base extendida. Además se corrigieron los resultados de la base mínima por el método de counterpoise.

Paralelamente a los cálculos con pseudopotenciales (PS), estos autores (7) obtuvieron resultados con un modelo llamado electrostático, similar al descrito en otros sistemas (ver apéndice A). Además, realizaron cálculos con un modelo que se denomina simple; en el que utilizaron, para el potencial ion-agua, un ajuste analítico a los valores que obtuvieron con el método de PS utilizando la base extendida; para el potencial agua-agua hicieron un ajuste a los valores obtenidos por el método de interacción de configuraciones (30); finalmente, los términos no-aditivos los obtuvieron por el modelo electrostático. Utilizaron dos geometrías como base: una de ellas se ilustra en la figura 8 y la otra consiste en el ion rodeado de un cúmulo de moléculas de agua con simetría cúbica. La primera se utilizó para construir los agregados que contienen de dos a seis moléculas de agua, mientras que la segunda se empleó para el que contenía ocho.

Debido a que el estudio sólo analiza efectos de tres cuerpos, se estudiaron los diferentes trímeros circunscritos en la geometría de un octaedro (1-2-7 y 1-2-3 en la nomenclatura de la figura 8). En la tabla 9 sólo están los resultados obtenidos con la base extendida. Sin embargo, se pueden agregar algunos comentarios en relación a los resultados obtenidos con la base mínima y el modelo electrostático. Las energías de interacción

de dos cuerpos, obtenidas con la base mínima, son parecidas a las obtenidas con la base extendida y, por otra parte, no son sensibles a la corrección de counterpoise. A diferencia de las contribuciones aditivas, las no-aditivas que se obtienen con la base mínima son, sistemáticamente, menores a las que se calcularon con la base extendida. También es interesante apuntar que el modelo electrostático predice, en la región de distancias intermedias, efectos no-aditivos muy cercanos a los encontrados con la base extendida. Esta misma situación se encuentra en el sistema  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  (26). Esto indica una gran sensibilidad de los ENA respecto de la base y que el uso de bases mínimas no garantiza, en este caso, un buen resultado aunque se incluya la corrección de CP.

En la tabla 9 se observa que los efectos de tres cuerpos son relativamente grandes; de atracción para distancias cortas ion-agua; y repulsivos para distancias mayores que el mínimo de la curva de interacción entre esas dos especies químicas. También de la tabla 9 se puede extraer la misma dependencia angular de los efectos no-aditivos encontrada para trímeros similares con el ion litio (25). Esto último se puede entender mejor si se introduce el ángulo  $\theta$  utilizado para los trímeros de litio y se observa que el trímero 1-2-3 corresponde a  $\theta = 90^\circ$  y el 1-2-7 a  $\theta = 180^\circ$ .

Analizando las tablas I y II de la referencia 7 se encuentra que (al igual que en los trímeros de litio de la referencia 25) las repulsiones debidas a la interacción agua-agua son del mismo orden de magnitud que las repulsiones no-aditivas e incluso

menores.

Otro de los trímeros que se estudió fue el 1-2-8, el cual está relacionado con la segunda capa de hidratación (ver figura 8). En la tabla 10 se encuentran los resultados obtenidos al variar la distancia entre las dos moléculas de agua, manteniendo constante la distancia ion-agua (3.75 u.a. para magnesio y 4.5 u.a. para calcio). Como se puede ver, en esta geometría los efectos no-aditivos son atractivos y, por lo tanto, contribuyen a la estabilidad del agregado. En la distancia de equilibrio son más importantes que los encontrados en las geometrías analizadas con anterioridad. Esto se cumple no sólo en el valor absoluto, sino también se observa en e(3,3). Evidentemente, los efectos de tres cuerpos aumentan a medida que la distancia es menor, pero lo más notable es que existe una contribución importante de éstos a la energía de interacción total en la posición de equilibrio. Como consecuencia de lo anterior, la distancia O-O se acorta, pasando de la distancia del dímero ( $3.0^{\circ}\text{A}$ ) a la distancia de  $2.4^{\circ}\text{A}$  para  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  y  $2.7^{\circ}\text{A}$  para  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ . En la misma tabla 10 se enlistan los valores de no-aditividad calculados por el modelo electrostático. En este caso las discrepancias entre estos valores y los que se obtienen por el método SCF son grandes a distancias cortas y decrecen a distancias largas. Esto mismo se encontró para una estructura equivalente en la referencia 26. El comportamiento de los efectos no-aditivos en la geometría 1-2-8 implica que son determinantes en la construcción de la segunda capa de hidratación. Recientemente se ha estudiado este hecho con más detalle. Utilizando el mismo método de PS Ortega-Blake, Hernández y Novaro (31) obtuvieron la superficie de energía no-aditiva de tres

cuerpos para trímeros del tipo 1-2-8.

En las figuras 9 y 10 se muestran estas superficies para  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  respectivamente. Para construirlas, se movió la molécula de la segunda capa de hidratación, de tal forma que el plano que contenía a la molécula de agua de la primera capa bisecara al de la segunda.

En las figuras se observa que para ambos cationes, la no-aditividad es apreciable y la forma de las superficies similar; aunque la magnitud de los ENA es diferente. Se distinguen dos regiones bien definidas: una de atracción y otra de repulsión. Conforme se desplaza la segunda molécula hacia la derecha (en la figura), la no-aditividad decrece, se vuelve de atracción y alrededor de la región donde se forma el enlace de hidrógeno se vuelve muy atractiva; después de la región anterior, decrece con una pendiente muy grande. Tanto la barrera repulsiva como la atractiva disminuyen a medida que el perfil se aleja del ion. En la región de atracción el valor de los ENA es similar o mayor en magnitud que el enlace de hidrógeno que se forma.

Los mismos autores analizaron (31) agregados con tres moléculas de agua. Para ello, se consideró un trímero del tipo 1-2-3 con las dos moléculas de agua en el mismo plano y se introdujo una tercera molécula de agua que se movía en línea recta, formando enlace de hidrógeno con la molécula 2, o bien, en forma radial al ion, generando ángulos de  $18^{\circ}$  y  $26^{\circ}$  respecto a la bisectriz de la molécula de agua de la primera capa de hidratación con la cual forma enlace de hidrógeno.

En las figuras 11 y 12 se encuentran los perfiles que se obtuvieron. Ahí se muestran, conjuntamente, los resultados obte-



nidos dentro de la aproximación aditiva y los corregidos por no-aditividad. Es notoria la modificación que sufren las curvas al incluirse la corrección por no-aditividad. En esencia, los ENA tienen un caracter estabilizador en la región de enlace de hidrógeno y, por ello, las curvas son más profundas y las distancias en el mínimo más cortas. Esto provoca una contracción en la segunda capa de hidratación debida a los efectos de tres cuerpos. Dicha contracción es más pronunciada en  $\text{Ca}^{2+}$  y muy ligera en  $\text{Mg}^{2+}$ .

No obstante que los ENA tienen un valor apreciable y un efecto muy claro en la superficie de potencial, las modificaciones a esta última son sorprendentemente pequeñas, considerando el valor absoluto de las correcciones de tres cuerpos. Esta situación se debe a una cancelación fortuita (para la geometría utilizada) entre los ENA de tres cuerpos del trímero ion-agua1-agua2 de la primera capa de hidratación y los que provienen del trímero ion-agua2-agua3 (31).

La diferencia que existe entre los ENA en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  es básicamente cuantitativa. Pero es en esa diferencia numérica donde reside la importancia de los ENA: en la segunda capa de hidratación los términos aditivos son muy parecidos en ambos cationes y, por lo tanto, las diferencias entre las segundas capas de hidratación de estos cationes se pueden atribuir a los ENA.

Ortega-Blake, Novaro, Les y Rybak también emplearon los resultados de los trímeros para calcular las energías de interacción de los agregados con un número de moléculas de agua entre dos y ocho (7). Estos cálculos se hicieron tanto en la aproximación aditiva como en la que incluye efectos de tres

cuerpos. En la primera aproximación, tres de los métodos empleados por ellos (base mínima, base mínima con la corrección de CP y el modelo simple) predicen una estabilidad similar para los agregados de magnesio con seis y ocho moléculas de agua, mientras que, usando una base extendida, la estructura favorecida es la que tiene un número de coordinación de ocho. Al mismo nivel de aproximación, los cuatro métodos predicen al calcio rodeado de ocho moléculas de agua. Si se incluyen los efectos de tres cuerpos la situación cambia: el calcio sigue siendo una estructura con ocho moléculas de agua, aunque la distancia de equilibrio ion-agua se incrementa; por otra parte, la estructura más estable para magnesio es la de número de coordinación de seis y, nuevamente, la distancia ion-agua se incrementa. Los resultados anteriores implican, por un lado, que los cuatro métodos utilizados dan una descripción cualitativa equivalente y, por el otro, que se debe tener cuidado al utilizar potenciales aditivos en el estudio de iones hidratados, ya que el uso de efectos no-aditivos modifica notablemente la descripción de las diferentes capas de hidratación. En la tabla 11 están las diferentes contribuciones a la energía de cohesión de los agregados más estables: el de calcio con ocho moléculas de agua y el de magnesio con seis. Obviamente, la contribución más importante proviene del término de dos cuerpos ion-agua. Existen, además, dos contribuciones repulsivas que compensan en un 30% el término anterior: la de dos cuerpos agua-agua y la de tres cuerpos ion-agua-agua. La interacción agua-agua-agua es atractiva, pero relativamente pequeña, puesto que sólo representa del 1 al 2% de la atracción ion-agua.

Los diferentes métodos empleados varían en su descripción cuantitativa, aunque cualitativamente son equivalentes. De ahí que la razón de la energía no-aditiva a la aditiva para  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  varíe de un 20% a un 30%, dependiendo del método utilizado. Esa misma razón varía del 12% al 15% para el complejo de calcio que tiene la geometría de un octaedro.

De los resultados obtenidos para los cationes  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  las conclusiones más importantes son las siguientes. Por un lado, para  $Mg(H_2O)_6^{2+}$ , se observa que los efectos no-aditivos juegan papeles distintos en la primera y la segunda capas de hidratación. En la primera, dichos efectos representan del 10 al 30% de la energía aditiva y son, de hecho, una contribución repulsiva; además, son determinantes en el tipo de estructura que presenta el agregado. En la segunda, las contribuciones no-aditivas son atractivas, comparables en tamaño a la interacción ion-agua y tres o cuatro veces más grandes en magnitud que la interacción agua-agua.

#### TRIMEROS CONSTITUIDOS POR UNA MOLECULA DE AGUA Y LOS IONES LITIO Y FLUORURO.

El único trabajo donde se analizan los ENA en un sistema que contiene un catión y un anión interactuando con la molécula de agua es el de Kress, Clementi, Kozak y Schwartz (32). En él se utilizó una base con las siguientes características: para litio (11,3) con una contracción (7,3); para flúor (13,10) con contracción (7,6); para oxígeno (11,4) y la contracción (4,5); finalmente, para hidrógeno (6,3) y (2,3).

Se calcularon los efectos no aditivos para un gran número de

conformaciones (250 que por simetría representan alrededor de 600).

No obstante que para la mayor parte de las estructuras los ENA son pequeños comparados con la energía de estabilización total, existen casos en donde estos efectos son comparables a la energía de estabilización agua-agua ( 5 Kcal/mol). Esto implica que en el estudio del dímero litio-flúor en agua, las correcciones de tres cuerpos pueden ser de importancia y no se deben despreciar sin un estudio crítico. En la figura 13 se ilustran algunas de las estructuras más estables y significativas, y en la tabla 12 se enlistan las distintas contribuciones a la energía de interacción para cada una de ellas. De la tabla se hace evidente que la interacción dominante es la ion-ion, ya que además de ser la de magnitud mayor, existe una correlación directa entre la estabilidad relativa de las estructuras y el valor de esa interacción.

Es interesante notar que la energía no-aditiva es atractiva en las geometrías que tienen a la molécula de agua en la posición central (A,E) y además es en estas geometrías en donde el peso relativo de las contribuciones no-aditivas es mayor ( del orden de 7%). En las geometrías restantes los ENA son un poco menores y repulsivos.

#### RESUMEN

Existe un claro efecto cooperativo en estructuras secuenciales ya que, en todos los casos, incluyendo la hidratación de cationes, se observa que los ENA son de atracción para las estructuras de ese tipo. El mismo efecto se observa en la geometría cíclica en agua, amoníaco y metano, aunque en este

último no exista un enlace de hidrógeno formal. Por el contrario, en las estructuras de doble donador y doble aceptor, los ENA son repulsivos.

La dependencia de los ENA respecto del tipo de base utilizada, induce a tener cierta cautela en cuanto a la elección de la misma, puesto que una base mínima bien balanceada puede producir mejores resultados que una base intermedia si se toma en cuenta el error de superposición de la base. Lo que sí se describe de manera similar, al menos en los trímeros de agua, con las diferentes bases es el cociente  $e(3,3)$ .

En general, para las moléculas que interactúan por puentes de hidrógeno, los ENA de tres cuerpos representan alrededor del 10% de la energía aditiva, aunque existen algunos casos en donde el porcentaje es mayor.

Existen algunos ejemplos en los cuales los ENA juegan un papel relevante: al incluir los ENA de tres cuerpos se ha encontrado una gran concordancia entre las geometrías predichas por el método SCF y las encontradas en experimentos a bajas temperaturas; también es interesante la correspondencia que existe entre las predicciones hechas con cálculos SCF que incluyen efectos de tres cuerpos, y los datos experimentales de rayos-X y difracción de neutrones en relación a la primera y segunda capas de hidratación de Ca y Mg; un resultado adicional en esta dirección lo constituye la mejora lograda, en las energías de cohesión por molécula obtenidas por el método de Monte Carlo, al incluir potenciales corregidos por no-aditividad en la hidratación de Lito.

#### IV EL SISTEMA $\text{H}_2\text{S}-(\text{H}_2\text{O})_2$

## METODO

La obtención de los ENA en el sistema  $H_2S - (H_2O)_2$  se basó en la ecuación II.3. Debido a que se estudiaron solamente trímeros, el desarrollo se corta en el segundo término, indicando con ello que se están evaluando los ENA de tres cuerpos de acuerdo a la expresión:

$$E(3,3) = E(3) - E(2,3)$$

donde  $E(3)$  es la energía de interacción del trímero referida a los monómeros y

$$E(2,3) = \sum_{\substack{I < J \\ I < J}}^N V_{IJ}$$

siendo  $V_{IJ}$  la energía de interacción entre  $I$  y  $J$ ; el símbolo  $\sum_{\substack{I < J \\ I < J}}^N$  indica la doble suma con la restricción de que  $I$  sea mayor que  $J$ . La evaluación de los términos  $V_{IJ}$  y  $E(3)$ , para los diferentes trímeros estudiados, se realizó por medio del método SCF-LCAO-MO. El programa empleado fue el GAUSS 70 (33) adaptado a la computadora Bouroughs 7800 del Centro Universitario de Cómputo de la UNAM.

Debido a que se están calculando energías de interacción sin incluir los efectos de correlación es necesario tener una estimación de ésta para lograr una mayor confiabilidad en los resultados que se obtengan.

Una manera de estimar la correlación consiste en evaluar la energía de dispersión que es una parte importante de la correlación. Para calcular la dispersión, en los dímeros analizados, se empleó la ecuación A.II.3. Desde luego que los valores calculados con ella son una aproximación a los reales. Sin embargo, dicha

aproximación predice correctamente el orden de magnitud y el comportamiento cualitativo de la dispersión. Lo anterior se puede deducir de los resultados que produce dicha fórmula para el dímero de agua, si se comparan con los obtenidos en forma precisa por Jeziorski y van Hemert (34) y con los obtenidos por Kolos mediante la fórmula A.II.4 (9). En la tabla 13 se hace dicha comparación y es notorio que en la posición de equilibrio ( $\approx 5.7$  u.a.) la dispersión calculada con la fórmula A.II.3 representa, aproximadamente, el 50% de la energía de dispersión exacta. Además, la diferencia entre los valores calculados con ambas fórmulas es pequeña, y, a distancias grandes, nula.

Para calcular la dispersión en los dímeros de  $H_2S - H_2O$  se utilizó la fórmula A.II.3 donde  $C_6$  se calculó por medio de la regla de combinación (35):

$$C_6^{ab} = 2\alpha_a \alpha_b C_6^a C_6^b / (\alpha_b^2 C_6^a + \alpha_a^2 C_6^b)$$

donde  $\alpha_a$  y  $\alpha_b$  son las polarizabilidades isotrópicas y  $C_6^i$  los valores correspondientes del coeficiente para cada substancia.

En el dímero de agua el valor de  $C_6$  que se utilizó fue el que obtuvieron Zeiss et al (36) ( $C_6 = 45.37$  u.a.) y para el dímero de  $H_2S$  se calculó utilizando la fórmula A.II.3 :

$$C_6 = (3/4) \alpha^2 U$$

donde los valores de  $\alpha = 25.5$  u.a. y  $U = 0.3837$  u.a. se tomaron de las referencias 37 y 38 respectivamente.

Las correcciones por dispersión a las energías no-aditivas de tres cuerpos se calcularon por medio de la fórmula A.II.6.



$C_{abb}$  se estimó por medio de la regla de combinación ( $C_{abb}=699$  u.a.) (35):

$$C_{abb} = C_6^a C_6^b (T_a + 2T_b) / \alpha_a (1_a + T_b)^2$$

donde  $\alpha_a$  es la polarizabilidad isotrópica de la especie A ;  $C_6^a$  es el coeficiente  $C_6$  para la interacción entre moléculas del tipo A y

$$T_a = C_6^a / \alpha_a^2$$

En el estudio de los trímeros se utilizó la base 4-31G del programa GAUSS 70 (33); ésta consiste en una base mínima para los orbitales del "core" y doble- $\zeta$  en la capa de valencia. Se incluyen también algunos resultados obtenidos para los monómeros, con una base una mínima (STO-3G) y con una base 4-31G que contiene polarización p en el hidrógeno y d en el oxígeno. Los dímeros se estudiaron por medio de las bases 4-31G Y STO-3G.

## RESULTADOS

En las tablas 14 y 15 están los resultados obtenidos con las diferentes bases para las moléculas aisladas de  $H_2O$  y  $H_2S$ . Para comparar se incluyen resultados de la literatura, obtenidos con bases extendidas.

En las tablas se observa que la base STO-3G produce valores muy alejados del límite de HF. También se observa que la descripción que se obtiene con la base 4-31G de los distintos niveles energéticos de ambas moléculas es relativamente buena. Al incluir funciones de polarización los resultados que se obtienen no mejoran apreciablemente, comparados con los que se obtienen con la base 4-31G.

El momento dipolar se sobreestima tanto con la base 4-31G como con la base extendida y, de hecho, ni aún en el límite de HF se describe correctamente esa magnitud física (41). Por lo anterior, es sorprendente que la base STO-3G produzca una mejor estimación del momento dipolar, pero es muy posible que se deba a una compensación de errores.

Como una consecuencia de la sobreestimación del momento dipolar por la base 4-31G es de esperarse que se exagere la polaridad de los sistemas a estudiar con ella y, por ende, se produzca una sobreestimación de los valores de energías de interacción aditivas y no-aditivas. Un ejemplo de lo anterior se encuentra al comparar el valor de la energía de interacción para el dímero de agua, en el mínimo de la curva de potencial (-3.87 Kcal/mol), con los valores provenientes de los cálculos con bases STO-3G, 4-31G y 4-31G con polarización; los valores respectivos son -4.54, -7.37 y -5.65 Kcal/mol. Esto significa que los resultados

obtenidos con la base 4-31G sobreestiman la energía de interacción en un factor de dos. Como consecuencia de ello, se espera también una sobreestimación de las contribuciones no-aditivas.

No obstante que todos los cálculos se realizaron sin efectuar la corrección de counterpoise, existen algunas evidencias de que al corregir el ESB no se modificará el orden de magnitud de los ENA ni su signo. En primer lugar se pueden mencionar los resultados obtenidos por Clementi y colaboradores (8) en su estudio de trímeros de agua quienes determinaron que el orden de magnitud y el signo de los ENA no cambian cuando se utilizan bases diferentes (ver tabla 2). Esta situación existe aún en el caso en el cual el ESB en los dímeros es del orden de 3.4 Kcal/mol y en el trímero de 10 Kcal/mol (base II de la tabla 2). Por otra parte Kollman, Mckelvey, Johansson y Rothenberg (42), encontraron que el ESB en el sistema  $(H_2O)_2$  era muy parecido al que se obtiene en  $(H_2S)_2$  cuando se utiliza la base 4-31G, y de un orden de magnitud similar e incluso menor al encontrado por Clementi et al en los trímeros de agua (8) (en el  $(H_2O)_2$  el ESB es de 0.7 Kcal/mol y en el  $(H_2S)_2$  de 0.8 Kcal/mol).

Como un primer paso se estudió el dímero y se encontró que la base 4-31G produce resultados equivalentes, desde un punto de vista cualitativo, a los obtenidos con una base doble- $\zeta$  por Del Conde y Novaro (43). Esto significa que las dos estructuras posibles para formar enlace de hidrógeno entre  $H_2O$  y  $H_2S$  no son equivalentes; aquélla en donde  $H_2S$  actúa como donador de protón, presenta un mínimo más profundo en el potencial de interacción y

la distancia de equilibrio es menor que la encontrada en el otro caso; además, presenta una transferencia de carga del agua hacia el ácido sulfhídrico. Esta "asimetría" entre los enlaces de hidrógeno se puede ver en las figuras 14 y 15 donde se muestran las curvas de interacción para los dímeros y el análisis de población obtenidos con la base 4-31G. Estos resultados contrastan con los obtenidos por Kollman, McKelvey, Johansson y Rothenberg (42) quienes encontraron distancias de equilibrio y energías de interacción similares para ambos dímeros utilizando la misma base. Sin embargo, debe de haber algún error en sus resultados ya que de los 36 dímeros que analizaron (todos ellos constituidos por hidruros de las primeras dos filas de la tabla periódica), solamente los que contienen  $H_2S$  y  $H_2O$  presentan esa "simetría". Además, como ya se mencionó anteriormente, existe una gran similitud entre los resultados obtenidos con la base 4-31G en este trabajo y los que se encontraron con una base más flexible (43).

En las figuras 16 y 17 están trazadas las curvas de interacción para los dímeros, obtenidas con las bases 4-31G, ST0-4G y extendida (43). Naturalmente, la base mínima produce curvas menos profundas en ambas estructuras. Por otra parte, la base 4-31G da energías de interacción similares a las de la base extendida.

Aunque la base 4-31G produce resultados similares, a un nivel cualitativo, a los que se obtienen con una base doble- $\zeta$ , es necesario puntualizar que las energías de interacción, incluyendo las contribuciones no-aditivas, son sobreestimadas por dicha base.

Otro de los aspectos que se analizó en los dímeros fue la dependencia angular del enlace de hidrógeno. Para hacerlo se varió el ángulo que hace el enlace O-H (o S-H) con la línea que une a oxígeno y azufre. Los resultados se encuentran en la figura 18. En la configuración donde  $H_2O$  actúa como donador, la geometría más estable es aquella donde los dos enlaces O-H interactúan simétricamente con el azufre. En la otra estructura, la posición preferencial del  $H_2S$  presenta alguno de los enlaces S-H muy cerca de la línea que une al azufre con el oxígeno (ver figura 18). En ambos casos los cambios de energía que se observan son relativamente pequeños: se observa una variación de aproximadamente media kilocaloría por mol ante una variación de  $100^\circ$  en el ángulo (ver figura 18). Esto apunta hacia una falta de direccionalidad en el enlace de hidrógeno en ambos dímeros, de manera similar a lo sugerido por Pecul (44) en el dímero de  $H_2S$ .

Las estructuras que se utilizaron en el estudio de los trímeros  $H_2S-(H_2O)_2$  se encuentran en la figura 19 y son geometrías similares a las propuestas anteriormente para el estudio de trímeros de agua por Hankins, Moskowitz y Stillinger (17) y que posteriormente emplearon Novaro, Cruz, Castillo, Kolos y Les en el estudio de trímeros de amoníaco (11). Como se puede ver en la figura, las geometrías son del tipo de doble donador y secuenciales.

En la tabla 16 se encuentran para las distintas geometrías, los valores de energía de interacción total y las contribuciones aditiva y no-aditiva de tres cuerpos obtenidas por el método SCF-LCAO-MO con la base 4-31G. Al igual que en el caso de trímeros de

agua y amoníaco, se encuentra que la estructura más estable es una de tipo secuencial (III). La situación también es similar en relación a los efectos no-aditivos: en concordancia con lo descrito en el capítulo anterior para trímeros de agua y amoníaco, las tres estructuras secuenciales (I, III y IV) tienen contribuciones no-aditivas de atracción y las de doble donador (I y V) de repulsión.

En la estructura I, donde el  $H_2S$  es el doble donador, la repulsión es muy importante y, de hecho, esta geometría es la menos estable de todas a pesar de que el  $H_2S$  es un donador de protón eficiente cuando interactúa con el agua y de que, por ello, forma un enlace de hidrógeno más fuerte que el que se obtiene cuando el agua es la donadora de protón. Por otra parte, la estructura V (también del tipo de doble donador) es relativamente estable a pesar de la repulsión no-aditiva.

De las estructuras secuenciales la que tiene al ácido sulfhídrico en la posición intermedia (II) es la menos estable, pero tiene un término no-aditivo comparable al que se obtiene en la estructura donde esta especie química se encuentra en la posición terminal (V). De cualquier forma, las estructuras más estables son las que contienen dentro de su estructura al dímero de agua (III, IV y V). La estructura III es la más estable y la que, además, se relaciona con la interacción soluto-disolvente ya que contiene una molécula de agua que simula a la segunda capa de hidratación. Sin embargo, en este caso, los efectos no-aditivos no modifican apreciablemente la interacción agua-agua debido a que sólo representan el 7% de la energía aditiva. Esto contrasta con la situación que se presenta en los cationes divalentes como

se analizó en el capítulo precedente.

Pecul (44) concluyó en su estudio del dímero  $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{S}$ , que las correcciones por dispersión predominan sobre los valores que se obtienen por los cálculos Hartree-Fock. Sin embargo la situación cambia para los dímeros que son importantes en este estudio (agua y ácido sulfhídrico-agua) ya que, como se puede ver en la tabla 17, las contribuciones por dispersión en el dímero  $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{S}$  son significativamente mayores que las obtenidas para los otros dímeros. Además, aunque las energías de interacción se sobreestiman en el cálculo SCF y las correcciones por dispersión se subestiman al usar fórmulas del tipo de London se puede decir que las energías de interacción obtenidas por el método SCF dominan, especialmente a las distancias de equilibrio.

En la tabla 18 se listan los resultados de las correcciones por dispersión a las energías no-aditivas de tres cuerpos. Como en el caso de trímeros de amoníaco (11) los valores de dispersión no-aditiva representan una fracción muy pequeña de los términos SCF. De hecho, son dos órdenes de magnitud menores que los reportados en la tabla 16. No obstante lo anterior, se encuentra que el comportamiento de ambos términos (SCF y dispersión) es similar: las geometrías de doble donador presentan efectos no-aditivos de repulsión mientras que las estructuras secuenciales los presentan de atracción. Esto es muy interesante considerando que el modelo empleado para calcular la dispersión no contiene información estructural sobre los monómeros.

## CONCLUSIONES

Los ENA en los trímeros estudiados presentan la misma tendencia observada en algunos sistemas estudiados con anterioridad: trímeros de agua y de amoníaco. Esto incluye la cooperatividad observada en estructuras secuenciales y el carácter repulsivo de los ENA en estructuras de doble donador y doble aceptor.

De los valores de  $e(3,3)$ , se puede decir que la no-aditividad en este sistema alcanza, en la estructura donde este efecto es más pronunciado, el 12% de la energía aditiva.

Por otra parte, los efectos de dispersión sobre los potenciales de interacción en ambos dímeros son irrelevantes. Lo mismo ocurre con los valores de dispersión de tres cuerpos.

De manera similar a lo observado en la hidratación de cationes metálicos, se presenta un efecto de tres cuerpos de atracción en la estructura donde el  $H_2S$  interactúa con dos moléculas de agua que simulan la primera y la segunda capas de hidratación. Sin embargo, aunque esta estructura (III) es la que tiene los ENA mayores, estos sólo alcanzan un valor aproximado de 1 Kcal/mol y difícilmente inducirían la formación de la estructura del hidrato cristalino de  $H_2S$  y con ello su solidificación.

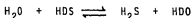
Existen algunas propiedades del clatrato de  $H_2S$  que se pueden entender con base en los resultados obtenidos: forma una estructura similar a la del hielo, donde cada molécula de agua está unida por enlace de hidrógeno a las cuatro moléculas más cercanas (6); además contiene cavidades dentro de su estructura que le permiten ocluir moléculas "huespedes" que presentan gran movilidad (6).



Ya que el  $H_2S$  no induce cambios apreciables en el potencial de  $H_2O-H_2O$ , sólo provocará cambios ligeros en la estructura original del hielo: en el hidrato de  $H_2S$  el ángulo O-O-O es 3.7° mayor al ángulo que se encuentra en el hielo y la distancia promedio O-O es de 2.79 Å (en el hielo la distancia es de 2.76 Å) (6).

Debido a que en el clatrato el  $H_2S$  está rodeado de moléculas de agua y la interacción con ellas está condicionada por las curvas de las figuras 14 y 18, la molécula huésped podrá tener prácticamente cualquier posición dentro de la cavidad.

Si los ENA de tres cuerpos son irrelevantes en la formación de los clatratos, serán aún menos importantes, en el proceso de transferencia protón-deuterio. Esto significa que las constantes de velocidad para la reacción



obtenidas por Dave, Gosh y Sadukhan (45) no se modificarán si se incluyen efectos de tres cuerpos ya que la única forma en que los ENA podrían alterar los valores sería modificando las frecuencias vibracionales de las diferentes especies involucradas. Pero la magnitud de los ENA hace evidente que sería muy difícil que la presencia de una molécula de agua adicional modificara dichas frecuencias. Esto no es muy sorprendente si se considera que el valor de la constante de equilibrio calculada en un sistema gas-gas no se modifica al calcularla en el sistema líquido-gas (45), que es el que se emplea en el proceso GS. En el primer caso la reacción ocurre entre moléculas aisladas y en el segundo en presencia de un disolvente.

## V BIBLIOGRAFIA

- 1.- O. Novaro, Kinam 2, 175 (1980).
- 2.- O. Novaro y W. Kolos, J. Chem. Phys. 67, 5066 (1977); J. García-Prieto, G. del Conde, M. Galván y O. Novaro, Phys. Rev. B en prensa; J. García-Prieto, W.L. Feng y O. Novaro, en preparación.
- 3.- E. Blaisten-Barojas, O. Novaro y L. W. Bruch, Mol. Phys. 37, 599 (1979).
- 4.- J. P. Daudey, O. Novaro, W. Kolos y M. Berrondo, J. Chem. Phys. 71, 4297 (1979).
- 5.- J.F. Proctor y V.R. Thayer, Chem. Eng. Progr. 58, 58 (1962).
- 6.- Ver por ejemplo: D.W. Davidson, Clathrate Hydrates. en Water: A Comprehensive Treatise. Volumen II. Ed. F. Franks. Plenum Press. New York 1973.
- 7.- I. Ortega-Blake, O. Novaro, A. Lés y S. Rybak, J. Chem. Phys. 76, 5405 (1982).
- 8.- E. Clementi, W. Kolos, G.C. Lie y G. Ranghino, Int. J. Quant. Chem. 17, 377 (1980).
- 9.- W. Kolos, Theor. Chim. Acta, 51, 219 (1979).
- 10.- S.F. Boys y F. Bernardi, Mol. Phys. 19, 553 (1970).
- 11.- O. Novaro, S. Cruz, S. Castillo, W. Kolos y A. Les, J. Chem. Phys. 74, 1118 (1981).
- 12.- E. Blaisten, O. Novaro y O. Sinanoglu, Mol. Phys. 31, 1941 (1976); Ibid. 37, 599 (1979).
- 13.- J. Del Bene y J.A. Pople, J. Chem. Phys. 52, 4858 (1970).
- 14.- J. Del Bene y J.A. Pople, J. Chem. Phys. 58, 3605 (1973).

- 15.- H. Kistenmacher, G.C. Lie, H. Popkie y E. Clementi, J. Chem. Phys. 61, 546 (1974).
- 16.- B.R. Lentz y H.A. Scheraga, J. Chem. Phys. 58, 5296 (1973).
- 17.- D. Hankins, J.W. Moskowitz y F.H. Stillinger, J. Chem. Phys. 53, 4544 (1970).
- 18.- J. Del Bene, J. Chem. Phys. 55, 4633 (1971).
- 19.- I. Olovsson y D.H. Templeton, Acta Crystallogr. 12, 832 (1959).
- 20.- J.A. Odutola, T.R. Dyke, B.J. Haward y J.S. Muentner, J. Chem. Phys. 70, 4884 (1979).
- 21.- G. Duquette, T.H. Ellis, G. Scoles y R.O. Watts, J. Chem. Phys. 68, 2544 (1978).
- 22.- O. Novaro, S. Castillo, W. Kolos y A. Les, Int. J. Quant. Chem. 19, 637 (1981).
- 23.- a) O. Novaro y V. Beltran-Lopez, J. Chem. Phys. 56, 815 (1972); O. Novaro y F. Yanez, Chem. Phys. Lett. 30, 60 (1975); J. P. Daudey, O. Novaro y M. Berrondo, Ibid. 62, 26 (1979).  
b) O. Novaro y F. Nieves, J. Chem. Phys. 65, 1109 (1976).
- 24.- P.A. Kollman, I.D. Kuntz, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9236 (1972).
- 25.- P.A. Kollman e I.D. Kuntz, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4766 (1974).
- 26.- E. Clementi, H. Kistenmacher, W. Kolos y S. Romano, Theoret. Chim. Acta 55, 257 (1980).

- 27.- J. E. Enderby y G. W. Neilson, X-Ray and Neutron Scattering by Aqueous Solutions of Electrolytes. En Water: A Comprehensive Treatise. Vol. VI. Editor F. Franks. Plenum Press. New York 1979.
- 28.- H. Kistenmacher, H. Popkie y E. Clementi, J. Chem. Phys. 61, 799 (1974).
- 29.- J.C. Barthelat, Ph. Durand y A. Serafini, Mol. Phys. 33, 181 (1977); Ch. Teichtell, J.P. Malrieu y J.C. Barthelat, *ibid.* 33, 159 (1977); A. Serafini, J.C. Barthelat y Ph. Durand, *ibid.* 36, 1341 (1978).
- 30.- O. Matsuoka, E. Clementi y M. Yoshimine, J. Chem. Phys. 64, 1351 (1976).
- 31.- I. Ortega-Blake, J. Hernandez y O. Novaro. aceptado para su publicacion en J. Chem. Phys.
- 32.- J.K. Kress, E. Clementi, J.J. Kozak y M.E. Schwartz, J. Chem. Phys. 63, 3907 (1975).
- 33.- W. J. Hehre, R. F. Stewart y J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).
- 34.- B. Jeziorski y M. van Hemert, Mol. Phys. 31, 713 (1976).
- 35.- D. J. Margoliash, T. R. Proctor, G. D. Zeiss y W. J. Meath, Mol. Phys. 35, 747 (1978).
- 36.- G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. Donald y D.J. Dawson, Mol. Phys. 39, 1055 (1980).
- 37.- Y. K. Syrkin, M. E. Dyatkina en "Structure of Molecules and The Chemical Bound". Butterworths Scientific Publications. London 1950.
- 38.- K. Watanabe, J. Chem. Phys. 26, 542 (1957).
- 39.- E. Clementi, H. J. Popkie, J. Chem. Phys. 57, 1077 (1972).

- 40.- B. .. Roos, P. Siegbahn, Theor. Chim. Acta.(Berl) 17,  
199 (1970).
- 41.- T. H. Dunning, R. M. Pitzer, S. J. Aung, J. Chem. Phys. 57,  
5044 (1972).
- 42.- P. Kollman, J. McKelvey, A. Johansson y S. Rothenberg, J.  
Amer. Chem. Soc. 97, 955 (1975).
- 43.- G. Del Conde y O. Novaro, Theoret. Chim. Acta(Berlin) 51,  
79 (1979).
- 44.- K. Pecul, Theoret. Chim. Acta(Berlin) 44, 77 (1977).
- 45.- S. M. Dave, S. K. Gosh y H. K. Sadhukhan, Indian J. Chem.  
20A, 329 (1981).

## PIES DE FIGURA

- FIGURA 1. Estructuras de doble donador (DD), doble aceptor (DA), secuencial (SEC) y cíclica (C) para los trímeros de agua.
- FIGURA 2. Geometrías atractiva (A) y repulsiva (R) para el trímero de agua. Tomada de la Referencia (TR) 8.
- FIGURA 3. Comportamiento de la energía de interacción  $E(3)$ , de la energía aditiva  $E(2,3)$  y de la contribución no-aditiva  $E(3,3)$  con respecto al ángulo  $\alpha$ , en el trímero de amoníaco. TR 11.
- FIGURA 4. Gráfica de la energía de interacción y las contribuciones aditiva y no-aditiva como función de la distancia intermolecular; la geometría del trímero de amoníaco que se utilizó en la variación fue la triangular. TR 11.
- FIGURA 5. Comparación del comportamiento de los ENA en trímeros de metano y de neón en dos de sus estructuras: triángulo equilátero y lineal.  
a) Metano TR 22 b) Neón TR 23b.
- FIGURA 6. Geometría utilizada en el estudio de la hidratación de berilio. TR 24.
- FIGURA 8. Estructura utilizada durante el estudio de la hidratación de los iones divalentes de calcio y magnesio. Las moléculas de agua de la 2 a la 7 pertenecen a la primera capa de hidratación y la número 8 a la segunda. TR 7.
- FIGURA 9. Superficie de energía no-aditiva para la segunda capa de hidratación del ión  $Mg^{2+}$ . TR 31.
- FIGURA 10. Superficie de energía no-aditiva para la segunda capa de hidratación del ión  $Ca^{2+}$ . TR 31.

- FIGURA 11. Perfiles de energía potencial para la interacción del ión  $Mg^{2+}$ , en presencia de dos moléculas de la primera capa de hidratación, con una molécula de la segunda. La línea llena corresponde a la aproximación aditiva y la punteada incluye efectos de tres cuerpos. TR 31.
- FIGURA 12. Perfiles equivalentes a los de la figura 11, para el ión  $Ca^{2+}$ . TR 31.
- FIGURA 13. Geometrías analizadas en el trímero agua-ión litio-ión fluoruro.
- FIGURA 14. Energías de interacción para los dímeros A y B (en la nomenclatura de la referencia 42) obtenidas con la base 4-31G.
- FIGURA 15. Cambios en las cargas atómicas y en los órdenes de enlace, referidos a los monómeros aislados, para las estructuras A y B; obtenidos por medio del análisis de población de Mulliken que se obtiene con la base 4-31G. También se presenta la población total por molécula utilizando paréntesis cuadrados.
- FIGURA 16. Energías de interacción en términos de la distancia intermolecular obtenidas con diferentes bases para la estructura A. (xxx = STO-4G, ... = 4.31G y ooo = base extendida de la referencia 42).
- FIGURA 17. Energías de interacción similares a las de la figura anterior para el dímero tipo B.
- FIGURA 18. Curvas de energía de interacción en términos del ángulo  $\theta$ .
- FIGURA 19. Geometrías de los cinco trímeros estudiados.

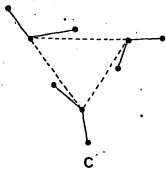
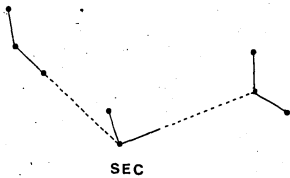
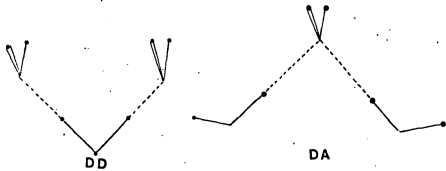


FIGURA 1



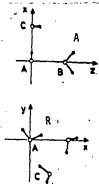


FIGURA 2

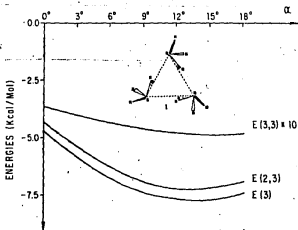


FIGURA 3

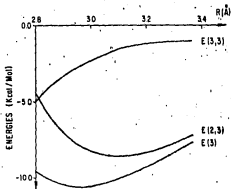


FIGURA 4

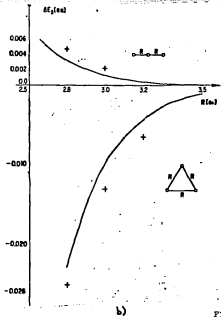


FIGURA 5

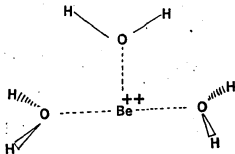
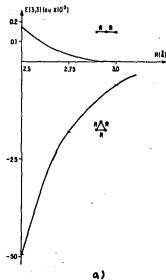


FIGURA 6

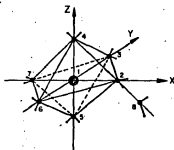


FIGURA 8

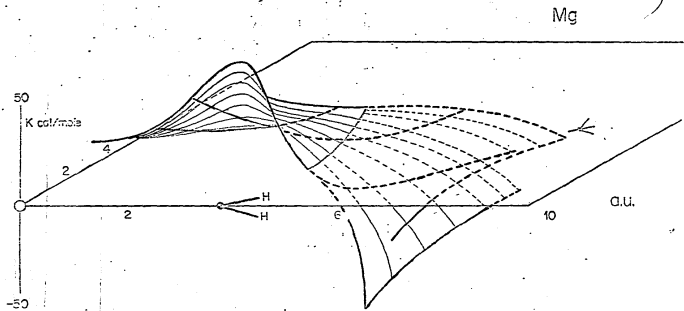


FIGURA 9

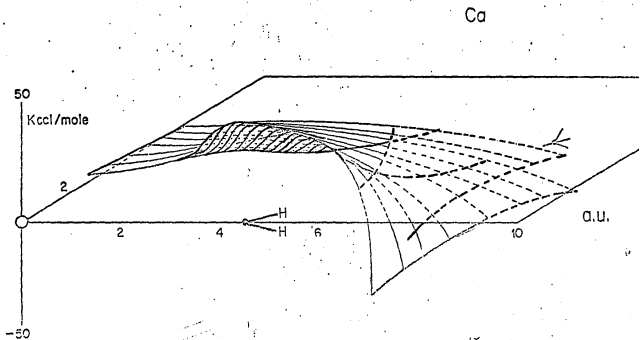


FIGURA 10

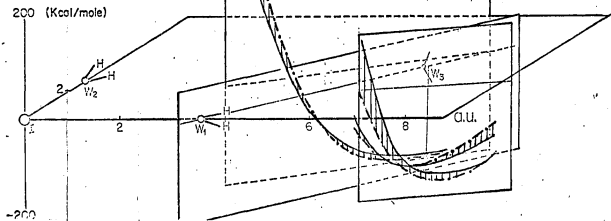


FIGURA 11

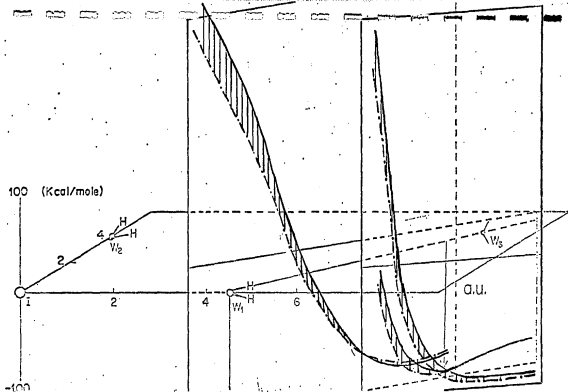


FIGURA 12

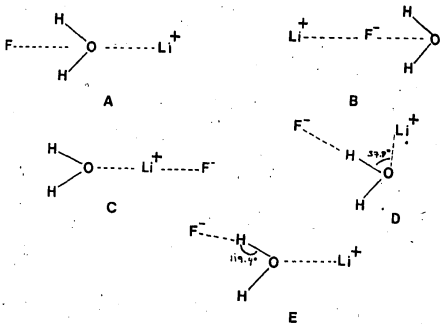
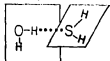


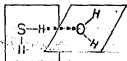
FIGURA 13

$\Delta E$  (Kcal/mol)

Structure A



Structure B



-2.5

-3.5

6.0

6.5

7.0

7.5

$R_{S-O}$  (a.u.)

FIGURA 14



FIGURA 15

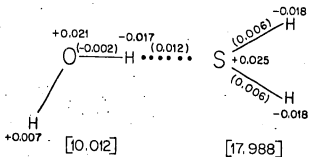
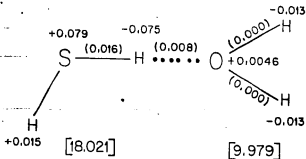
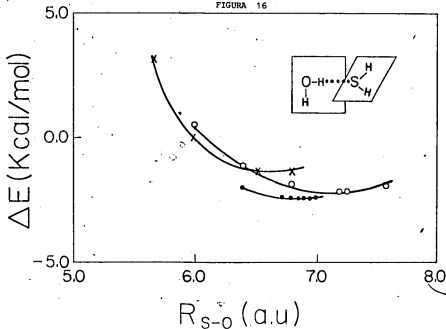


FIGURA 16



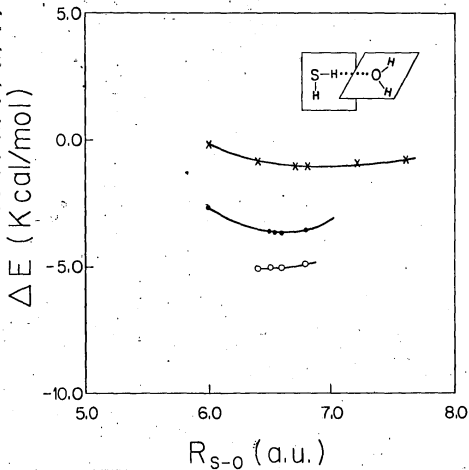


FIGURA 17

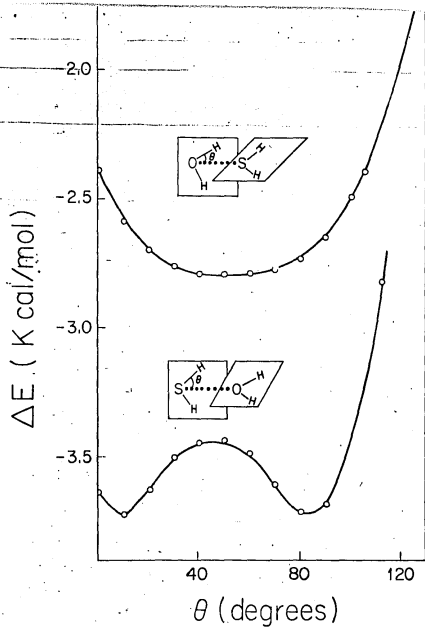
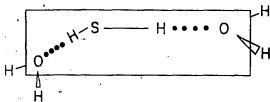
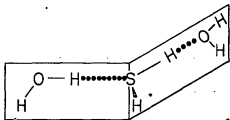


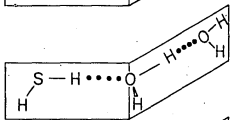
FIGURA 18



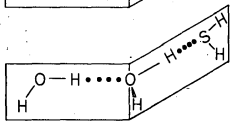
I



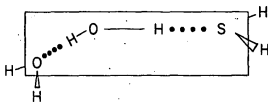
II



III



IV



V

FIGURA 19

$R_{O-O}^o$ (Å)	Doble <sup>a)</sup> donador	Doble <sup>b)</sup> aceptor	Secuencia <sup>a)</sup>	Cíclica <sup>b)</sup>
2.56	-	-	-	-3.66
2.76	0.874	0.346	-1.363	
2.81	-	-	-	-1.51
2.90	-	0.109	-	-
3.00	0.184	-0.048	-0.994	-0.84
3.15	-0.048	-0.184	-0.863	-
3.25	-	-	-	-0.46
3.39	-	-0.319	-	-

Tabla 1. Energías no-aditivas en Kcal/mol como función de la distancia O-O, para las distintas geometrías del trimero de agua.

a) Referencia 17.

b) Referencia 16.

Base	<u>Geometría Atractiva (A)</u>			<u>Geometría Repulsiva (R)</u>		
	E <sub>int</sub>	E(3,3)	e(3,3)	E <sub>int</sub>	E(3,3)	e(3,3)
I	-19.83	-1.27	0.068	3.64	0.11	0.031
I*	-12.96	-1.16	0.098	9.13	-0.02	0.002
II	-21.29	-1.56	0.079	2.46	0.32	0.150
II*	-11.42	-1.00	0.096	10.27	0.03	0.003
III	-20.12	-1.64	0.089	7.02	0.18	0.026
III*	-16.05	-1.47	0.101	10.49	0.13	0.013
IV	-13.57	-1.00	0.080	11.19	0.49	0.046
IV*	-12.73	-1.24	0.108	12.41	0.38	0.032

Tabla 2. Energías de interacción E<sub>int</sub>, contribución no-aditiva E(3,3) y relación entre aditiva y no-aditiva e(3,3) para las geometrías de la Figura 2. Los valores están reportados en Kcal/mol.

(\*) Los valores se obtienen utilizando la corrección de counterpoise.

$R_{0-0}$	E	E(2,4)	E(3,4)	E(4,4)	e(3,4)	e(4,4)
2.80	-23.66	-19.58	-3.80	-0.28	0.194	0.014
3.00	-23.36	-20.88	-2.32	-0.16	0.111	0.008
3.15	-21.51	-19.76	-1.64	-0.11	0.083	0.006

Tabla 4. Efectos no-aditivos de 3 y 4 cuerpos en el tetrámero cíclico de agua

Geometría	E <sub>int</sub>	E(3,3)	e(3,3)
NWN	-13.25	-1.79	0.156
NMW	-13.54	-1.65	0.139
MWW	-14.64	-2.13	0.170
NMM	-12.71	-1.54	0.138
MWM	-13.83	-1.99	0.168
MNW	-14.08	-1.83	0.149

Tabla 5. Energía de interacción, contribución no-aditiva y relación no-aditiva/aditiva para los trímeros de metanol-agua (ver notación para las estructuras en el texto), en Kcal/mol.

Geometría	E <sub>int</sub>	E(3,3)	e(3,3)
Secuencial	-6.01	-0.25	0.04
Doble donador	-4.59	+0.34	-0.07
Doble aceptor	-0.10	+0.25	-0.71
Cíclica	-4.68	-0.36	+0.08

Tabla 6. Efectos no-aditivo, en trímeros de amoníaco. La distancia de separación N-N es la del sólido (3.4 Å).



n	$-U_2/n$ a)	$-U_3/n$ b)	$-\overline{WH}/n$ Hexp c)
1	140.1	-	142.3
2	134.9	125.9	125.2
3	126.9	104.7	112.3
4	118.0	97.2	101.4
5	104.7	88.1	92.8
6	94.9	80.5	85.7

Tabla 7. Energías de cohesión (en KJ/mol) por molécula de agua en agregados del tipo  $Li(H_2O)_n$ , obtenidos por el método de Monte Carlo a 300°K.

- a) Valores obtenidos usando un potencial aditivo.
- b) Se utilizó un potencial que incluye correcciones no aditivas.
- c) Experimental. I. Dzidic, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* 74, 1466(1970); M. Arshadi, R. Yamdagni y P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* 74, 1475(1970).

	Eint	E(2,4)	E(3,4)	E(4,4)	e(3,4)	e(4,4)		
Li(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-88.70	-94.41	+7.13	-0.79	-0.076	+0.008		
	Eint	E(2,5)	E(3,5)	E(4,5)	E(5,5)	e(3,5)	e(4,5)	e(5,5)
Li(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	-105.86	-117.75	+12.23	-2.60	+1.88	-0.104	+0.022	-0.016

Tabla .8. Efectos no-aditivos en agregados de litio y agua (Kcal/mol).

$R_{1-2}$	$Mg^{2+}(H_2O)_2$				$Ca^{2+}(H_2O)_2$			
	(1,2,3)		(1,2,7)		(1,2,3)		(1,2,7)	
	E(2,3)	e(2,3)	E(2,3)	e(2,3)	E(2,3)	e(2,3)	E(2,3)	e(2,3)
2.5	-10.1	0.040	-4.4	-0.023	-58.8	-0.071	-42.5	-0.054
3.0	10.1	-0.127	5.1	-0.056	-12.0	-0.053	-1.2	-0.006
4.0	9.8	-0.064	4.5	-0.030	4.7	-0.051	2.4	-0.026
5.0	4.3	-0.039	2.3	-0.021	2.8	-0.029	0.9	-0.009
6.0	1.5	-0.021	1.0	-0.014	1.2	-0.017	0.5	-0.007

Tabla 9. Efectos no aditivos en agregados de Calcio y Magnesio del tipo ion-agua<sub>2</sub>, como función de la distancia ion-agua para los trimeros (1,2,3) y (1,2,7) de la Figura 8.

R <sub>2-8</sub>	Mg <sup>2+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>			Ca <sup>2+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		
	E(2,3)	E(2,3)*	e(2,3)	E(2,3)	E(2,3)*	e(2,3)
4.0	-55.3	-13.9	+0.763	-17.9	-10.5	+0.450
4.5 <sup>a</sup>	-44.8	-9.1	+0.461	-11.8	-6.9	+0.180
5.0 <sup>b</sup>	-10.17	-6.3	+0.099	-7.8	-4.8	+0.109
5.5	-7.4	-4.5	+0.072	-5.5	-3.5	+0.076
6.0	-5.4	-3.4	+0.054	-4.0	-2.6	+0.057
6.5	-4.0	-2.6	+0.041	-3.0	-2.0	+0.044
7.0	-3.1	-2.0	+0.032	-2.2	-1.5	+0.033
7.5	-2.3	-1.6	+0.025	-1.6	-1.2	+0.025

Tabla 10. Variación de los efectos no-aditivos con la distancia O-O en el trimero 1-2-8 de la Figura 8.

a. Distancia de equilibrio para Mg<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

b. Distancia de equilibrio para Ca<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

\*. Valores obtenidos con el modelo electrostático (ver texto).

	$Mg^{2+}(H_2O)_6$				$Ca^{2+}(H_2O)_8$			
	EL	BM	BMCP	EXT	EL	BM	BMCP	EXT
ion-agua	-464.7	-459.6	-444.0	-469.8	-398.6	-379.2	-367.2	-396.8
agua-agua	48.7	54.9	68.4	34.2	79.7	64.0	76.4	44.4
ion-agua-agua	69.0	83.4	77.1	131.1	58.6	44.0	43.2	61.2
agua-agua-agua	-5.8	-5.8	-5.8	-5.8	-7.1	-7.1	-7.1	-7.1
Energía aditiva	-416.0	-404.7	-375.6	-435.6	-318.9	-315.2	-290.8	-352.4
Energía no aditiva	63.2	77.6	71.3	125.3	51.5	36.9	36.1	54.1
$\frac{\text{Energía no-aditiva}}{\text{Energía aditiva}} \times 100$	15%	19%	19%	29%	16%	12%	12%	15%
Energía de Interacción total	-352.8	-327.1	-304.3	-310.3	-267.4	-278.3	-254.7	-298.3

Tabla 11. Contribuciones de dos y tres cuerpos a la energía de interacción total de los agregados más estables.

- EL. Resultados del modelo electroestático
- BM. Resultados de base mínima
- BMCP. Resultados de base mínima con corrección de counterpoise
- EXT. Resultados de base extendida

Estructura	Energía de interacción total	LiF	LiH <sub>2</sub> O	FH <sub>2</sub> O	E(2,3)	E(3,3)	e(3,3)
A	-133.917	-72.431	-36.302	-16.554	-125.288	-8.629	+0.069
B	-149.164	-144.984	8.354	-16.554	-153.184	4.020	-0.026
C	-182.259	-159.684	-36.302	8.751	-187.239	4.981	-0.027
D	-171.522	-179.812	20.837	-21.554	-180.528	9.007	-0.050
E	-139.092	-74.372	-36.302	-19.551	-130.225	-8.868	+0.068

Tabla.12. Descomposición de la energía de interacción total en los diversos términos aditivos y no aditivos de la energía de interacción para las estructuras de la Figura 13.

$R_{0-0}$	Fórmula de London <sup>a</sup>	Tipo London <sup>b</sup>	Exacta <sup>c</sup>
4.0	-6.95	-6.50	-14.46
4.4	-3.92	-3.59	-8.41
4.8	-2.33	-2.10	-4.89
5.2	-1.44	-1.28	-2.85
5.67	-0.86	-0.75	-1.54
7.0	-0.24	-0.21	-0.31
9.0	-0.05	-0.05	-0.05

TABLA 13. Energías de dispersión para el dímero de agua.

- a) Calculados con la fórmula A.II.3.  
 $C_6=45.37$  tomado de la Referencia 36.
- b) Calculados por Kolos de acuerdo a la fórmula A.II.4. Referencia 9.
- c) Calculados exactamente por Jeziorsky y van Hemert. Referencia 34.

	a	b	c	c'	c''	d
GTO	(6,3/3)	(8,4/4)	(8,4/4)	(8,4,1/4,1)	(8,4,1/4,1)	(11,7.2/5.1)
CGTO	2,1/1	2,1/1	3,2/2	3,2,1/2,1	3,2,1/2,1	6,5,2/3,1
E	74.963	75.497	75.907	75.953	75.953	76.062
- $\xi(1a_1)$	20.242	20.429	20.519	20.528	20.529	20.563
- $\xi(2a_1)$	1.268	1.276	1.352	1.336	1.336	1.351
- $\xi(3a_1)$	0.453	0.458	0.558	0.566	0.566	0.584
- $\xi(1b_1)$	0.391	0.396	0.500	0.495	0.495	0.508
- $\xi(1b_2)$	0.618	0.620	0.708	0.701	0.702	0.717
Carga neta en el oxígeno (-q)	0.367	0.385	0.785	0.528	0.522	---
Momento Dipolar (Debyes)	1.73	1.76	2.61	2.13	2.17	2.08

TABLA 14. Resultados obtenidos en  $H_2O$

- a) Base STO-3G
- b) Base STO-4G
- c) Base 4-31G
- c') Base 4-31G con polarización d en oxígeno (exponente 1.0) y polarización p en hidrógeno (exponente 0.75). Exponentes tomados de la Referencia 39.
- c'') Base c) con polarización d en oxígeno (1.3) y p en hidrógeno (0.80). Los exponentes son muy cercanos a los obtenidos en la Referencia 40.
- d) Cálculos cercanos al límite de Hartree-Fock, Referencia 41.



	a	b	c	c'	d
GTO	(9,6/3)	(12,8/4)	(12,8/4)	(12,8,1/4,1)	(12,9,2/4,1)
CGTO	3,2/1	3,2/1	4,3/2	4,3,1/2,1	6,4,2/2,1
-E	394.312	396.571	398.203	398.265	398.682
- $\epsilon$ (1a <sub>1</sub> )	90.746	91.521	91.795	91.821	91.976
- $\epsilon$ (2a <sub>1</sub> )	8.648	8.645	8.946	8.941	8.958
- $\epsilon$ (3a <sub>1</sub> )	6.278	6.310	6.631	6.631	6.646
- $\epsilon$ (4a <sub>1</sub> )	0.898	0.895	0.997	0.974	0.982
- $\epsilon$ (5a <sub>1</sub> )	0.395	0.395	0.484	0.489	0.500
- $\epsilon$ (1b <sub>1</sub> )	6.275	6.312	6.628	6.628	6.644
- $\epsilon$ (2b <sub>1</sub> )	0.278	0.279	0.383	0.373	0.382
- $\epsilon$ (1b <sub>2</sub> )	6.281	6.306	6.633	6.632	6.647
- $\epsilon$ (2b <sub>2</sub> )	0.507	0.508	0.586	0.581	0.592
Carga neta en el azufre (-q)	-0.072	-0.081	0.183	0.157	0.164
Momento Dipolar (Debyes)	1.02	1.00	1.78	1.20	1.28

TABLA 15. Resultados obtenidos en H<sub>2</sub>S.

a) Base STO-3G

b) Base STO-4G

c) Base 4-31G

c') Base c) que incluye polarización d en el azufre (exponente=0.5) y p en el hidrógeno (exponente =0.75).

d) Base extendida de la Referencia 40.

Geometría	Energía de interacción total E(3)	Energía aditiva E(2,3)	Energía no-aditiva E(3,3)	e(3,3)
I	-5.33	-6.09	+0.76	-0.125
II	-7.07	-6.48	-0.59	0.091
III	-12.40	-11.55	-0.85	0.074
IV	-10.50	-10.11	-0.39	0.039
V	-8.60	-9.06	+0.46	-0.051

Tabla 16. Energías de interacción totales y sus componentes aditivos y no-aditivos para las geometrías de la Figura 19, calculados por el método SCP.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA  
BIBLIOTECA

R(a.u.)	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> S
5.5	-1.03	-2.02	-4.24
6.0	-0.61	-1.20	-2.52
6.5	-0.38	-0.74	-1.56
7.0	-0.24	-0.47	-1.00
7.5	-0.16	-0.31	-0.66
8.0	-0.11	-0.21	-0.45

Tabla 17. Energías de Dispersión obtenidas de la fórmula (A.II.3) como función de la distancia de separación de oxígeno y/o azufre.

Geometría	Correcciones no-aditivas
I	+0.0067
II	-0.0016
III	-0.0032
IV	-0.0032
V	+0.0052

Tabla 18. Correcciones de dispersión no-aditiva, calculada con la fórmula (A.II.6), para las geometrías de la Figura 19.

APENDICE A (FUERZAS INTERMOLECULARES)\*

A.I.- Clasificación y Teoría de Perturbaciones.

La primera clasificación de las Fuerzas Intermoleculares (FI) es la que las separa en fuerzas de corto y de largo alcance. Las primeras decrecen exponencialmente con la distancia intermolecular y son una consecuencia del traslape. Las de largo alcance varían como  $R^{-n}$  para  $R$  grande y  $n$  es un entero positivo.

A continuación se describe el tratamiento por teoría de perturbaciones de las FI. La notación que se empleará es la siguiente. (i) o (m) denotan a las moléculas, de tal forma que el hamiltoniano de la molécula i y las funciones propias de éste serán:  $\hat{H}^{(i)}$  y  $W_a^{(i)}, W_b^{(i)}, \dots, W_b^{(i)}$ , y los valores propios  $E_a^{(i)}, E_b^{(i)}, \dots, E_b^{(i)}$ .

El número de electrones de la molécula i se expresa como  $n_i$ .

El desarrollo se hará para la interacción de dos moléculas aunque es directa la extensión a más.

A distancias grandes la indistinguibilidad de los electrones no es determinante en la interacción y es posible asignarlos a alguna de las moléculas. Bajo este supuesto la función de onda del conjunto no tiene que ser antisimétrica respecto al intercambio de electrones que pertenecen a moléculas distintas. Lo anterior permite desarrollar la teoría de perturbaciones con el hamiltoniano no perturbado igual a

$$\hat{H}_0 = \hat{H}^{(i)} + \hat{H}^{(m)} \quad \text{A.I.1}$$

en esa forma  $\hat{H}_0$  es la suma directa de  $\hat{H}^{(i)}$  y  $\hat{H}^{(m)}$  puesto que actúan sobre funciones de diferentes variables.

(\*) Tomado de P. Claverie, Elaborations of Approximate Formulas for the Interactions Between Large Molecules en Intermolecular Interactions from Diatomics to Biopolymers. Editor B. Pullman. Wiley, New York 1978.

Las funciones propias de  $\mathcal{H}_0$  son productos de funciones propias de  $\mathcal{H}^{(a)}$  y  $\mathcal{H}^{(b)}$ :

$$|W_a^{(0)} W_b^{(0)}\rangle, \dots, |W_a^{(n)} W_b^{(n)}\rangle, \dots$$

y los valores propios son sumas de valores propios de  $\mathcal{H}^{(a)}$  y  $\mathcal{H}^{(b)}$ :

$$E_a^{(0)} + E_b^{(0)}, E_a^{(1)} + E_b^{(1)}, \dots$$

Se introduce la perturbación  $V$  como:

$$V = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 = \mathcal{H} - (\mathcal{H}^{(a)} + \mathcal{H}^{(b)})$$

cuya expresión desarrollada es:

$$V = e \left\{ \sum_{\mu^{(a)}} \sum_{\mu^{(b)}} \frac{Z_{\mu^{(a)}} Z_{\mu^{(b)}}}{R_{\mu^{(a)} \mu^{(b)}}} - \sum_{\mu^{(a)}} \sum_{j^{(b)}} \frac{Z_{\mu^{(a)}}}{R_{\mu^{(a)} j^{(b)}}} \right. \\ \left. - \sum_{j^{(a)}} \sum_{\mu^{(b)}} \frac{Z_{\mu^{(b)}}}{R_{j^{(a)} \mu^{(b)}}} + \sum_{j^{(a)}} \sum_{j^{(b)}} \frac{1}{R_{j^{(a)} j^{(b)}}} \right\}$$

A.1.3

donde  $R$  se refiere a la distancia entre dos partículas (núcleos o electrones),  $\mu$  se refiere a núcleos,  $j$  a electrones y  $Z$  a cargas nucleares;  $e$  es la carga eléctrica del electrón.

Aplicando la teoría de perturbaciones y utilizando las funciones propias de  $\mathcal{H}_0$  construidas con las funciones propias del estado basal de  $\mathcal{H}^{(a)}$  y  $\mathcal{H}^{(b)}$  como funciones de orden cero se obtiene el siguiente desarrollo:

$$\Delta E = \langle W_a^{(0)} W_b^{(0)} | V | W_a^{(0)} W_b^{(0)} \rangle \\ - \sum_a^{(a)} \frac{|\langle W_a^{(a)} W_b^{(0)} | V | W_a^{(0)} W_b^{(0)} \rangle|^2}{E_a^{(a)} - E_a^{(0)}} \\ - \sum_b^{(b)} \frac{|\langle W_a^{(0)} W_b^{(b)} | V | W_a^{(0)} W_b^{(0)} \rangle|^2}{E_b^{(b)} - E_b^{(0)}}$$

$$- \sum_a^{(0)} \sum_b^{(0)} \frac{|\langle W_a^{(0)} W_b^{(0)} | V | W_a^{(0)} W_b^{(0)} \rangle|^2}{(E_a^{(0)} + E_b^{(0)}) - (E_a^{(0)} + E_b^{(0)})} + \dots \quad \text{A.1.4}$$

El primer término corresponde a la energía electrostática que es la resultante de la interacción de las distribuciones de carga de las moléculas. El segundo y tercer términos son los de inducción y están relacionados con la interacción de momentos eléctricos inducidos en cada molécula por la distribución de carga de sus vecinos. El cuarto corresponde a la energía de dispersión la cual proviene de la correlación entre las fluctuaciones en las coordenadas electrónicas de las moléculas que interactúan.

Si en el tratamiento por teoría de perturbaciones se incluyen los efectos del traslape, y se realiza el desarrollo anterior utilizando funciones de onda antisimétricas, entonces, a cada orden en la teoría de perturbaciones, aparecen dos términos: el de polarización  $E_{pol}$  y el de traslape  $E_{trasp}$  :

$$E_{trasp}^{(1)} = E^{(1)} - E_{pol}^{(1)}$$

donde  $E^{(1)}$  denota la corrección total de iésimo orden.

En esa forma, la energía de interacción se escribe como:

$$E_{int} = E_{pol}^{(1)} + E_{trasp}^{(1)} + E_{pol}^{(2)} + E_{trasp}^{(2)} + \dots$$

donde  $E_{pol}^{(0)}$  es la energía electrostática  $E_{es}$ , y  $E_{pol}^{(1)}$  puede descomponerse en energía de inducción  $E_{ind}^{(1)}$  y energía de dispersión  $E_{dis}^{(1)}$ . Con esta notación la energía de interacción se puede escribir como:

$$E_{int} = E_{es} + E_{trans}^{(1)} + E_{ind}^{(1)} + E_{dis}^{(1)} + E_{trans}^{(2)} + \dots$$

A.I.5

### A.II.- Fórmulas Simplificadas.

Los diferentes términos de la ecuación A.I.4 pueden estimarse por medio de fórmulas simplificadas.

Para la dispersión se conoce una expresión simplificada:

$$E_{dis} = -\frac{1}{4} \frac{U^{(1)} U^{(2)}}{U^{(1)} U^{(2)}} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{1}{(R_{\mu\nu})^3} \text{Tr} \left[ \bar{T}_{\mu\nu} \bar{A}_{\mu}^{(1)} \bar{T}_{\mu\nu} \bar{A}_{\nu}^{(2)} \right]$$

A.II.1

$\bar{T}_{\mu\nu}$  se relaciona con el campo eléctrico creado por un dipolo  $\mu$  a la distancia  $R$  :

$$\bar{E} = \frac{\bar{T} \mu}{R^2} \quad \text{con} \quad \bar{T} = 3 \mathbf{R}_{\mu\nu} \times \mathbf{R}_{\mu\nu} - \bar{I}$$

y

$$\mathbf{R}_{\mu\nu} = \frac{\mathbf{R}_{\mu\nu}}{R_{\mu\nu}}$$

$\mathbf{R}_{\mu\nu}$  es el vector que une al átomo  $\mu$  de la molécula 1 y el átomo  $\nu$  de la molécula 2.  $U^{(i)}$  se puede identificar con el potencial de ionización de la molécula  $i$ .  $\bar{A}_{\mu}^{(i)}$  es la polarizabilidad del átomo  $\mu$  en la molécula  $i$ .

#### A.II.1 CASO ISOTROPICO

A distancias intermoleculares grandes, todos los  $\mathbf{R}_{\mu\nu}$  se pueden reemplazar por  $R$  ; de esa forma  $\bar{T}_{\mu\nu}$  queda como:

$$\bar{T} = 3(\mathbf{R} \times \mathbf{R}) - \bar{I}$$

donde

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{R}}{R}$$

bajo estos supuestos y suponiendo que  $\sum_{\mu} \bar{A}_{\mu}$  define la polarizabilidad de la molécula, A.II.1 se transforma en:



$$E_{dis} = -\frac{1}{4} \frac{u^{(1)} u^{(2)}}{u^{(1)} + u^{(2)}} \left( \frac{1}{R^6} \right) \text{Tr} [\tilde{T} \tilde{A}^{(1)} \tilde{T} \tilde{A}^{(2)}]$$

A. II.2

Si las polarizabilidades son isotrópicas

$$\tilde{A}^{(1)} = \alpha^{(1)} \tilde{I} \quad \text{y} \quad \tilde{A}^{(2)} = \alpha^{(2)} \tilde{I}$$

Entonces, la ecuación A.II.2 se convierte en la conocida expresión de London (\*):

$$E_{dis} = -\frac{3}{2} \frac{u^{(1)} u^{(2)}}{u^{(1)} + u^{(2)}} \frac{\alpha^{(1)} \alpha^{(2)}}{R^6}$$

$$= -\frac{C_6}{R^6}$$

A. II.3

#### A. II.2 CASO CON SIMETRÍA AXIAL

En la ecuación A.II.1 se pueden asociar los índices  $\mu$  y  $\nu$  con enlaces dentro de cada molécula, de tal forma que  $R_{\mu\nu}$  será la distancia del centro del enlace  $\mu$  en la molécula 1 al del enlace  $\nu$  en la molécula 2.  $\tilde{A}_{\mu}^{(1)}$  es la polarizabilidad del enlace  $\mu$  en la molécula 1 y  $\tilde{T}$  esta también asociado con distancias de enlace.

Dentro de este contexto se puede suponer simetría axial para las polarizabilidades y se encuentra que la energía de dispersión se expresa como:

$$E_{dis} = \sum_{j \in A} \sum_{k \in B} E_{dis}^{jk}$$

A. II.4

(\*) F. London, Z.F. Phys. 63, 245 (1930).

con

$$E_{\text{dis}}^{ij} = -\frac{1}{4} \frac{u_i u_o}{u_o + u_i} \frac{1}{R_{ij}^6} \text{Tr} [T_{ij} A_i T_{ij} A_j]$$

donde

$$\begin{aligned} \text{Tr} [T_{ij} A_i T_{ij} A_j] &= 6 \alpha_i^T \alpha_j^T + \\ &+ \delta_i \alpha_j^T [3(r_{ij} \cdot e_i)^2 + 1] + \delta_j \alpha_i^T [3(r_{ij} \cdot e_j)^2 + 1] \\ &+ \delta_i \delta_j [3(r_{ij} \cdot e_i)(r_{ij} \cdot e_j) - (e_i \cdot e_j)^2] \end{aligned}$$

y  $\alpha^T$  es la polarizabilidad transversal,  $\alpha^L$  la longitudinal y  $\delta = \alpha^L - \alpha^T$  es una medida de la anisotropía. Los índices  $i$  y  $j$  se refieren a enlaces en las moléculas A y B respectivamente  $r_{ij} = \frac{R_{ij}}{R_{ij}}$ ,  $e_i$  y  $e_j$  son vectores unitarios en la dirección de los enlaces correspondientes.

### A.II.3 FORMULA PARA LA INDUCCION

De manera similar a la dispersión, se han encontrado formulas simples para la inducción:

$$E_{\text{ind}} = \sum_{k \neq j} E_{\text{ind},k}$$

A.II.5

con

$$E_{\text{ind},k} = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq k} [\alpha_j^T (\xi_j \cdot e_j) + \delta_j (\xi_j \cdot e_j)^2]$$

La notación es similar a la anterior. Los índices  $k$  y  $j$  se

refieren, respectivamente, a moléculas y enlaces dentro de éstas.

$\xi_i$  es el campo eléctrico evaluado en la posición intermedia del enlace  $i$  :

$$\xi_i = \sum_j \frac{q_j}{R_{ji}^3} R_{ji}$$

y la suma se realiza incluyendo todos los átomos con cargas puntuales  $q_j$  de las moléculas diferentes a la  $i$ -ésima;  $R_{ji}$  es el radio vector del átomo  $j$ -ésimo al punto medio del enlace  $i$ -ésimo.

#### A.II.4 DISPERSION NO-ADITIVA DE TRES CUERPOS

A tercer orden en teoría de perturbaciones aparece un término de dispersión no-aditivo de tres cuerpos que varía como  $R^{-9}$  al que se llama de triple dipolo. Axilrod y Teller (\*) derivaron una expresión sencilla para este término:

$$E_{dis}(3,3) = C_{abc} (3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1) / R_{ab}^3 R_{bc}^3 R_{ac}^3$$

#### A.II.6

donde  $\theta_a$  es el ángulo que hacen los vectores  $R_{ab}$  y  $R_{ac}$  y de manera similar  $\theta_b$  y  $\theta_c$ .

$R_{12}$  es la distancia entre las especies 1 y 2, y  $C_{abc}$  es un coeficiente que depende de cada sistema en particular.

---

(\*) B. M. Axilrod y E. Teller, J. Chem. Phys. 11, 299 (1943).