

00573



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

HIDRATACION DE IONES METALICOS
UN ESTUDIO REFINADO POR MONTE CARLO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS

(QUIMICA INORGANICA)

P R E S E N T A L A

Q. MARGARITA ISABEL BERNAL URUCHURTU



MEXICO, D. F.

1993

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 GENERAL

RESUMEN	v
1. INTRODUCCION	1
2. ESTUDIO DE ESPECIES IONICAS SOLVATADAS	6
2.1 Modelos para el estudio de especies iónicas solvatadas	7
. 2.1.1 Solvatación de iones en fase gaseosa	7
. 2.1.2 Modelos para la interacción ion-disolvente	9
. 2.1.2.1 Modelo de Born	9
. 2.1.2.2 Modelos que consideran algunas propiedades del ion	14
. 2.1.2.3 Modelos que consideran la estructura del disolvente	15
. 2.1.2.4 Modelos teórico-estadísticos	22
2.2 Termodinámica de solvatación de iones	25
2.3 Números de solvatación para iones	30
2.4 Estructura y dinámica de las disoluciones iónicas	33
. 2.4.1 Estructura de los iones solvatados	33
. 2.4.2. Dinámica del disolvente en la vecindad del ion	36
2.5 Métodos experimentales para el estudio de disoluciones iónicas	39
. 2.5.1 Métodos de transporte	40
. 2.5.2 Métodos termodinámicos	42
. 2.5.3 Métodos espectroscópicos	44

. 2.5.3.1 Espectroscopía de masas	44
. 2.5.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	45
. 2.5.3.3 Espectroscopía Raman	49
. 2.5.3.4 Espectroscopía del infrarrojo	51
. 2.5.3.5 Espectroscopía ultravioleta-visible	52
. 2.5.4 Métodos de difracción	53
. 2.5.4.1. Difracción de rayos X	54
. 2.5.4.2. Difracción de neutrones	57
2.6 Métodos teóricos para el estudio de disoluciones iónicas	59
. 2.6.1 El ion solvatado	59
. 2.6.1.1 Cálculos semiempíricos	60
. 2.6.1.2 Cálculos <i>ab initio</i>	60
. 2.6.2 Los disolventes con iones	68
. 2.6.2.1 Dinámica Molecular	73
. 2.6.2.2 Monte Carlo	77
3. DESCRIPCION DE LA METODOLOGIA UTILIZADA	82
3.1 Construcción de una superficie <i>ab initio</i>	84
. 3.1.1 Elección de la base para el cálculo	84
. 3.1.2 Elección del nivel de cálculo	87
. 3.1.3 Eliminación del error por superposición de base	88
. 3.1.4 Efectos de varios cuerpos	89
. 3.1.5 Superficie <i>ab initio</i> calculada	89
3.2 Ajuste a la forma analítica del potencial	92
. 3.2.1 Parámetros ajustados y bondad de los ajustes	95

3.3 Simulación por Monte Carlo	98
. 3.3.1 El tamaño del sistema simulado.....	99
. 3.3.2 Las condiciones de frontera y el corte del potencial de interacción.....	101
. 3.3.3 El criterio de equilibrio del sistema.....	102
4. ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS	103
4.1 Aspectos termodinámicos.....	104
. 4.1.1 Comparación con los resultados experimentales.....	108
. 4.1.2 Otros potenciales termodinámicos de la hidratación.....	111
. 4.1.3 Discusión de los resultados termodinámicos.....	112
4.2 Aspectos estructurales.....	114
. 4.2.1 Estructura del agua alrededor de los cationes.....	114
. 4.2.1.1 Comparación entre la estructura de hidratación de Ca^{2+} y Mg^{2+}	118
. 4.2.2 Efectos de los iones sobre la estructura del agua.....	119
4.3 La visión microscópica de la hidratación de iones.....	125
. 4.3.1 Origen de la energía de hidratación.....	126
5. CONCLUSIONES	136
6. BIBLIOGRAFIA	138

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de tesis se realizó con el apoyo de muchas personas a las que quisiera manifestar mi agradecimiento.

-Al Instituto de Física en el Laboratorio de Cuernavaca por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones.

-Al jurado asignado a este trabajo; Dra. Sara Meza, Dr. Germund Hojer, Dr. Miguel Costas, Dr. Rafael Moreno y Dr. David Díaz, quienes con sus comentarios enriquecieron esta tesis.

-Al Dr. Iván Ortega quien desempeñando sus funciones como asesor ha sabido siempre encontrar la *experiencia educativa* necesaria y oportuna y a pesar de ello ser un excelente amigo.

-A Humberto Saint Martin y a Jorge Hernández quienes fueron un importantísimo apoyo en el trabajo computacional del trabajo, además de favorecer siempre un ambiente de colaboración y camaradería que ha hecho del Lab. de Biofísica un lugar incomparable para trabajar.

-A Nina Pastor y a Ma. Luisa San Román, quienes no solo me han apoyado con sus comentarios y discusiones sobre el proyecto, sino además con su invaluable amistad.

-A toda mi familia, por ser una familia tan sensacional

-A mis Juanes por la paciencia que me han tenido durante el desarrollo de este trabajo.

Esta tesis esta dedicada a Juan Antonio.

RESUMEN

Al analizar los resultados que se obtienen de un experimento es necesario comprender cuales son las propiedades moleculares responsables del comportamiento observado. Debido a que una gran mayoría de las técnicas experimentales obtienen información acerca de propiedades promedio de un sistema, resulta difícil señalar inequívocamente los orígenes del resultado experimental.

El avance que ha ocurrido en los últimos años en el área de cómputo, ha permitido que las simulaciones numéricas de sistemas moleculares y en este caso, de disoluciones acuosas de iones alcancen un grado de refinamiento importante. Los resultados que se obtienen son comparables con los experimentales, con las ventajas de que por este medio es posible conocer las características microscópicas del sistema que son causantes de un comportamiento específico, obtener información que no es accesible al experimento de manera directa y si la simulación fué hecha dentro de un esquema de simulación global, los resultados son siempre refinables.

En este trabajo se estudia la hidratación de los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} . Estos iones se ha observado que en disolución acuosa tienen comportamientos diferentes tanto químicos como cinéticos.

Los resultados obtenidos en este trabajo a través de simulación por el método de Monte Carlo permiten proponer que dichas diferencias son causadas por la diferente manera en que ambos iones estructuran agua a su alrededor. El ion Mg^{2+} forma una primera capa de hidratación con seis moléculas las cuales tienen un arreglo simétrico alrededor del catión, a diferencia del Ca^{2+} el cual se rodea por siete moléculas de agua que no presentan un arreglo regular. La simetría en la primera región induce cambios en las moléculas de agua vecinas siendo la magnitud de estos efectos proporcional a la rigidez de la estructura alrededor del catión. Se encontró que las moléculas de la primera capa de hidratación del Mg^{2+} tienen una interacción energéticamente favorable con la segunda capa de hidratación, en el caso del Ca^{2+} este efecto es menos pronunciado.

Una de las diferencias más notorias encontradas en las simulaciones, es la zona de vacío generada por ambos cationes alrededor de su primera capa de hidratación; la extensión de esta región en el Mg^{2+} es dos veces mayor que la del Ca^{2+} .

Al analizar el origen de la energía de hidratación de estos cationes se encontró que las contribuciones energéticas de la primera capa contribuyen con al menos 50% de la energía total y que al considerar la segunda capa se recupera casi la totalidad de la entalpía de hidratación.

1. INTRODUCCION

El avance en el conocimiento de las disoluciones refleja en cierta medida el avance mismo de la Química. Desde la época de los filósofos griegos se suscitaron discusiones importantes acerca de la naturaleza de las disoluciones así, los primeros alquimistas griegos designaron a todos los líquidos químicamente activos como "*Aqua Divina*". En este mismo contexto la palabra "agua" fue utilizada para designar cualquier líquido o disolución.

Los alquimistas de los siglos XV al XVIII, buscaron afanosamente un disolvente universal (*Menstruum universale*) ya que los disolventes y los procesos de disolución eran su principal herramienta y objeto de investigación. A pesar de que el disolvente universal no fue descubierto, mucho se ganó con el conocimiento de nuevas sustancias, nuevos disolventes y nuevas reacciones. De estos primeros trabajos surgió la regla empírica de que "lo similar disuelve lo similar".

Sin embargo, en esa época los términos disolver y disolución se referían únicamente al proceso de obtener un producto líquido; mucho trabajo sería necesario para poder efectuar la distinción entre disolver un soluto (por ejemplo, disolver sal o azúcar en agua) y el cambio químico de un soluto por efecto de la disolución (por ejemplo, un metal en ácido).

Durante este período, algunos mantuvieron la creencia de que la naturaleza de una sustancia era perdida definitivamente en la disolución; no fue hasta los trabajos de Van't Hoff sobre la presión osmótica y la teoría de la disociación de electrólitos de Arrhenius que estos conceptos fueron modificados.

La influencia de los disolventes en procesos reactivos fue reconocida hasta mediados del siglo pasado cuando se midió y caracterizó el efecto de los disolventes sobre la rapidez de una reacción [1]. Este hecho anuló la idea de los disolventes como medios inertes y el reconocimiento de que pueden afectar notablemente el curso de una reacción, originó una revolución en la teoría de las disoluciones. Las propiedades químicas de los disolventes comenzaron a ser consideradas a partir de la observación de la influencia de los mismos en la constante de equilibrio de diferentes reacciones. Una consecuencia importante de estos estudios son las diferentes clasificaciones empíricas de los disolventes de acuerdo a la magnitud de su efecto en determinado tipo de reacción.

El estudio espectroscópico de disoluciones permitió enfrentar el fenómeno desde una perspectiva diferente, la del disolvente. Se notó por ejemplo, que el espectro de UV/VIS de un disolvente puede ser modificado por la disolución en él de algunas sustancias. Mas tarde se observó que algunas otras propiedades del disolvente también cambiaban al

introducir en él diferentes solutos.

La evolución de la descripción de los fenómenos que ocurren en disolución se ha visto apoyada con las simulaciones numéricas y sobre todo con el uso de modelos físicos realistas. Es a través de este tipo de estudios que se han obtenido datos acerca de los fenómenos microscópicos e instantáneos que ocurren en el medio, como puede ser la orientación relativa de las moléculas de disolvente en torno al soluto y la extensión de la zona afectada por la presencia del soluto, entre muchos otros.

La existencia de este tipo de estudios teóricos requiere para su validación una rigurosa comparación con la realidad, la realidad observada experimentalmente. Este es quizá uno de los aspectos más atractivos de este tipo de trabajo, ya que a través de estas comparaciones se ha encontrado una vía que enriquece tanto a los investigadores experimentales como a los teóricos. Muchos resultados experimentales han sido interpretados con modelos diseñados *ad hoc* que, como se describe en el siguiente capítulo, frecuentemente conduce a contradicciones en torno a ciertos resultados. Un estudio teórico refinado puede ayudar a decidir cual de las interpretaciones al resultado experimental es la más cercana a la realidad. Por otra parte, si los resultados que una teoría ofrece no coinciden con los experimentales, existen las posibilidades tanto de refinar el estudio como de revisar el experimento, resultando que cualquiera de estas dos alternativas produce un avance de la descripción y entendimiento del fenómeno.

El estudio fisicoquímico de las disoluciones, al igual que muchas otras disciplinas científicas, construye modelos que le permiten racionalizar los fenómenos observados en la naturaleza. En la medida que dichos modelos sean capaces de reproducir fielmente el comportamiento observado para un sistema en particular más cerca se estará de una comprensión cabal del mismo, es decir, el modelo incluirá en ese momento los elementos responsables de las propiedades observadas. Otra característica deseable para estos modelos es que sean simples.

1.1. Las disoluciones aquí estudiadas

No es necesario hablar de la importancia que las disoluciones acuosas tienen en cualquier terreno de la ciencia, pero sí es conveniente recordar que la abundancia y variedad de las disoluciones acuosas ha hecho imposible un estudio exhaustivo de ellas. Aunque el agua como disolvente ha sido ampliamente estudiada, resulta sorprendente que aún existan propiedades y fenómenos que ocurren en ella que no se han explicado de manera convincente

por los modelos existentes.

El interés en la descripción del agua ha sido promovido de manera importante por los biólogos, ya que si no se cuenta con un conocimiento completo del agua, resulta muy difícil entender el papel que ésta desempeña en los procesos metabólicos. Por eso es común encontrar en la literatura reciente una especie de retorno al estudio de disoluciones y procesos simples que ocurren en medio acuoso, no sólo limitándose a la comprensión de porqué algunos solutos se disuelven perfectamente en agua, sino buscando una explicación coherente a porqué otros solutos no se disuelven en agua, ya que en el origen de estos comportamientos es posible vislumbrar algunos de los procesos que permitieron la evolución de la vida en este planeta.

En este trabajo se analizan las características de la hidratación de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Estos iones son dos de los cuatro metales alcalinos y alcalinotérreos más abundantes en sistemas vivos (Los otros dos son el Na^+ y el K^+), resulta muy interesante el encontrar que a pesar de su esperada semejanza química existen diferencias importantes en su comportamiento. es decir en su afinidad por cierto tipo de ligantes, la estabilidad de los complejos formados y la especificidad de su participación en algunos procesos biológicos.

Algunos autores han atribuido las diferencias en el comportamiento químico a la diferente manera con que estos iones interactúan con el agua, es por esto que resulta necesario comprender las características de la hidratación de cada uno de ellos e ir más allá del conocimiento general de que los efectos que el ion Mg^{2+} produce en un disolvente polar son más pronunciados que los provocados por el ion Ca^{2+} ; debido a que el primero polariza más a la molécula de agua que el segundo. Resultaría muy conveniente poder establecer la correcta conexión entre las propiedades cuánticas de la interacción de estos iones con el agua (u otro ligante) y las propiedades macroscópicas de las disoluciones.

Es posible encontrar mucha información acerca de la química de estos dos iones, el tipo de coordinación favorecida por cada uno de ellos, el tipo de ligantes donadores con los que se forman especies estables, la geometría de dichas especies, etc. Sin embargo proporcionalmente existe menor información acerca de su interacción con un ligante tan simple como es el agua. A continuación se presentan algunas de las propiedades químicas de ambos iones y algunas peculiaridades de su comportamiento.

El Magnesio.

Este elemento es uno de los más abundantes en la corteza terrestre y en el mar; debido a esta alta concentración, ha sido postulado como uno de los primeros catalizadores en las reacciones de condensación prebiótica, y por tal razón es que continúa siendo fundamental para procesos vitales como la duplicación del DNA, la biosíntesis de proteínas, la fotosíntesis, etc.

El ion magnesio, es un ion pequeño (radio iónico = 0.78 \AA) que forma complejos con gran variedad de moléculas polares. En particular los ligantes que contienen grupos donadores muy electronegativos como pueden ser los fosfatos, los aniones de carboxilatos y el par libre del nitrógeno, favorecen la formación de complejos estables. Aunque pudieran

pensarse en ejemplos menos simples de complejos estables con magnesio, resulta especialmente interesante el hecho de que el agua coordinada alrededor del magnesio forme un complejo sumamente estable, de hecho resulta imposible, sin descomponer la molécula, remover por calentamiento el agua unida a hidratos del tipo $MgCl_2(H_2O)_6$. Esta capacidad para formar complejos con el agua puede ser significativamente importante en el control del contenido de agua dentro de una célula.

El Calcio

El calcio es un elemento indispensable, no solo en disolución sino también en forma de minerales biológicamente importantes. Su actividad en disolución se encuentra relacionada con la contracción muscular, la coagulación sanguínea, la estabilización de proteínas, la comunicación intracelular, la respuesta hormonal, la fertilización, mineralización, fusión celular y crecimiento, entre las más importantes.

La concentración de calcio libre en líquidos extracelulares es cuatro órdenes de magnitud mayor que el intracelular, este gradiente de concentración se mantiene gracias a las bombas de calcio-ATP que se encuentran en la membrana. Existe sin embargo una gran cantidad de calcio en el interior de las células, este se encuentra por lo general fuertemente ligado a proteínas o formando complejos con los fosfatos en la mitocondria.

Los ligantes predominantes en torno a calcio por lo general se ha observado que son oxígenos cargados negativamente y también oxígenos neutros. Hasta la fecha no se ha encontrado ningún nitrógeno como grupo donador alrededor de calcio en proteínas. La variabilidad de la geometría, distancias de enlace y números de coordinación alrededor del calcio ha sido notada entre diferentes complejos y sorpresivamente también en un mismo complejo en disolución.

Las diferencias más importantes entre estos dos iones, se pueden resumir como las siguientes [2,3]:

- El Mg^{2+} presenta una marcada preferencia por formar complejos hexacoordinados con ligantes cuyo átomo donador sea el oxígeno. Las distancias de estos enlaces se encuentran restringidas en el intervalo de 2.0 a 2.1 Å. En contraste la variabilidad encontrada en los parámetros estructurales de los complejos de Ca^{2+} no permite efectuar una generalización amplia acerca de ellos.
- Las reacciones de sustitución en los complejos con Mg^{2+} son del orden de mil veces más lentas que las de complejos con Ca^{2+} . Tanto desde el punto de vista dinámico como estático los complejos de Mg^{2+} son más rígidos que los formados por Ca^{2+} .
- El Mg^{2+} tiene una tendencia mayor que la del Ca^{2+} a aceptar nitrógeno como átomo donador. La clorofila es el ejemplo por excelencia de esta característica.
- El Mg^{2+} forma complejos muy estables con ligantes quelato pequeños (malonatos, catecolatos) a diferencia del Ca^{2+} quien forma complejos muy estables con ligantes grandes multidentados del tipo del EDTA.

- Se ha encontrado que los complejos de Mg^{2+} con los fosfatos de nucleósidos son ligeramente más estables que los de Ca^{2+} , pero en el interior de las células la cantidad de Ca^{2+} es insuficiente para estabilizar los ácidos nucleicos. En las células el Mg^{2+} se encuentra asociado con los fosfatos, mientras que el Ca^{2+} se une firmemente a las proteínas.
- Se ha sugerido que debido a la insolubilidad del $Ca_3(PO_4)_2$ las primeras células eliminaron el Ca^{2+} de manera que pudieran utilizar el fosfato como su control energético.

La gran diferenciación que los sistemas biológicos hacen de este par de iones, no puede ser explicada únicamente a partir de sus diferencias de solubilidad y estabilidad, ni por su facilidad para sustituir el agua de hidratación, factores todos ellos que favorecerían la presencia del Ca^{2+} en los seres vivos. Se ha encontrado que las proteínas reguladas por la concentración de Ca^{2+} lo hacen a niveles μM , por lo cual se ha observado que este ion actúa como un segundo mensajero a nivel celular.

Para poder sugerir las razones por las cuales estos dos iones tienen comportamientos diferentes es necesario comprender inicialmente, como es la interacción que establecen con el agua y así posteriormente avanzar en dirección de las interacciones con ligantes biológicos.

Las simulaciones numéricas de disoluciones acuosas proporcionan una herramienta importante para la comprensión de los fenómenos de interés, ya que a partir de aproximaciones correctas a los problemas moleculares es posible reconstruir el comportamiento macroscópico de un sistema. En la actualidad con los sistemas de cómputo disponibles, es posible extraer gran cantidad de información de una simulación ya que se pueden utilizar potenciales de interacción refinados, es decir, que incluyen una cantidad importante de propiedades moleculares así como realizar simulaciones prolongadas que aseguren una mejor estadística para las propiedades promedio de ese sistema. Las simulaciones de este trabajo tienen por objetivos:

- Describir las características energéticas y estructurales de las interacciones que se establecen entre los iones Mg^{2+} , Ca^{2+} y el agua.
- Comparar los efectos colectivos del disolvente alrededor de ambos iones así como analizar las consecuencias que estos efectos tienen en una disolución.
- A partir de los análisis hechos, proponer las posibles causas de los comportamientos observados.

2. ESTUDIO DE ESPECIES IONICAS SOLVATADAS

El punto de partida lógico para comenzar una discusión acerca de la formación y la estabilidad de los iones complejos en disolución, son los iones mismos... Si se considera al ión metálico como un complejo $[M(S)_n]^{P+}$, que además se encuentra rodeado (solvatado) por más moléculas de tipo S, sería deseable conocer el número de coordinación n y también la forma en la que esas n moléculas se encuentran acomodadas alrededor del ion.

El párrafo anterior, tomado del libro de Cotton y Wilkinson 'Advanced Inorganic Chemistry' [1], muestra la necesidad de contar con una visión detallada de las especies en disolución.

El fenómeno de solvatación de especies y en particular de especies iónicas, es complejo, ya que en él se manifiestan de manera simultánea la naturaleza del soluto y del disolvente, así como las modificaciones que pueden ser inducidas en ambos por la presencia del otro. De manera muy general, se puede decir que para caracterizar dicho fenómeno es necesario el conocimiento de cuatro aspectos primordiales:

- 1 . La termodinámica del proceso de solvatación.
- 2 . Los números de solvatación.
- 3 . La estructura y dinámica de las disoluciones iónicas.
- 4 . Las modificaciones que sufre el disolvente por la presencia del ion.

En la literatura es notoria, la gran cantidad de esfuerzos que se han realizado para definir y establecer con precisión cada uno de los puntos mencionados. Encontramos de manera generalizada dos enfoques; uno de ellos corresponde a estudios experimentales de disoluciones y el otro a intentos para encontrar una descripción teórica del fenómeno. Desafortunadamente los resultados obtenidos por ambos enfoques, con frecuencia no coinciden de manera satisfactoria. Las razones que originan estas discrepancias son de muy variados orígenes y el detectarlas y comprenderlas no es tarea fácil.

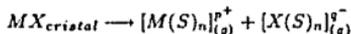
Previo al análisis de los cuatro aspectos mencionados anteriormente, se describirá de manera general algunos de los modelos que se han desarrollado para facilitar la comprensión de los fenómenos que ocurren en disolución. En este capítulo se intenta mostrar un panorama general del estudio de especies iónicas, procurando hacer énfasis en el análisis de los puntos de coincidencia así como de las discrepancias entre los trabajos existentes relacionados con el tema. También se hará hincapié en cual o cuales son las técnicas que

revelan la información más directa concerniente al fenómeno de solvatación así como algunos de sus resultados más significativos. A pesar de que el fenómeno de solvatación, es relevante en cualquier tipo de disolvente, la cantidad de estudios en disolventes no acuosos no es comparable con los estudios de hidratación, por lo cual en la medida de lo posible se procurará lograr una visión general de la solvatación y se indicará los casos particulares donde los resultados se refieren a estudios de hidratación.

2.1 Modelos para el estudio de especies iónicas solvatadas.

2.1.1. Solvatación de iones en fase gaseosa

En este modelo el proceso que se estudia es el proceso señalado en I como *b* y se analiza cuando ocurre en estado gaseoso:



Donde M^{p+} es un catión con carga p^+ , X^{q-} es un anión con carga q^- y S es el disolvente. La información más directa concerniente a la naturaleza de las especies $[M(S)_n]_{(g)}^{p+}$ y $[X(S)_n]_{(g)}^{q-}$, se obtiene cuando la interacción se lleva cabo en una fase gaseosa diluida.

Estas especies pueden ser estudiadas tanto experimentalmente como de manera teórica. Los métodos teóricos, que se conocen como solvatación por pasos o progresiva ya que van rodeando al ion por moléculas de disolvente 'colocadas' una a una alrededor de él, permiten obtener la geometría del agregado, las distancias del enlace $M^+ \cdots S$ y algunas minimizaciones de la energía del agregado con respecto al número de solvatación y por tanto la energía total del mismo. Todo esto se ha hecho ya sea mediante cálculos *ab initio* o algún método semiempírico [2, 3, 4]. El detalle de este tipo de cálculos, será analizado posteriormente.

Los métodos experimentales que analizan este proceso, a su vez permiten obtener los valores de la energía libre de formación de los agregados o su entalpía y entropía, para

diferentes números de coordinación. La técnica que se ha utilizado preferentemente [5], es la medición por espectrometría de masas de las concentraciones al equilibrio de las diferentes especies $[M(S)_n]_{(g)}^{\pm}$

Se sabe que las cantidades obtenidas para la interacción de un ion con pocas moléculas de disolvente, están relacionadas con las cantidades correspondientes cuando se considera la transferencia de un ion, de la fase gaseosa a una cantidad muy grande de moléculas del disolvente, o sea en el estado líquido.

Por ejemplo si se suponen dos procesos paralelos consistentes en, el primero agregar moléculas de disolvente una a una alrededor de un ion, y el otro, efectuar lo mismo pero ahora alrededor de una molécula de disolvente se observa que, los cambios en entalpía para ambos procesos están compuestos por términos aditivos del tipo $\Delta H_{n-1,n}^{\circ}(I^{\pm})$ o $\Delta H_{n-1,n}^{\circ}(S)$. A medida que el número n de moléculas de disolvente comience a aumentar el agregado aumentará de tamaño y en consecuencia el efecto de la partícula central ya sea un ion o una molécula de disolvente se hará despreciable. En el límite $n \rightarrow \infty$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Delta H_{n-1,n}(I^{\pm}) \simeq \lim_{n \rightarrow \infty} \Delta H_{n-1,n}(S) \quad [2-1]$$

Por lo tanto, energéticamente sería lo mismo condensar una molécula de disolvente en la disolución infinitamente diluída del ion que hacerlo en el disolvente puro.

En la Fig. 2.1, es posible observar la relación que esta comparación tiene con la solvatación en líquidos

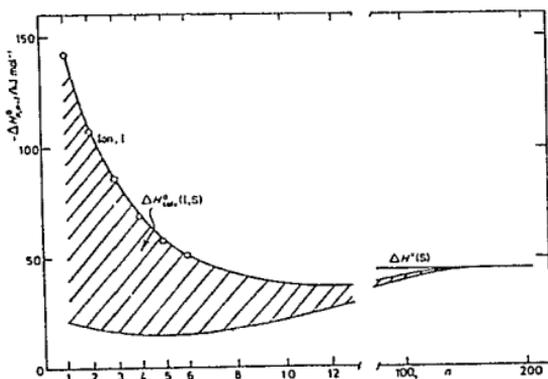


Fig. 2.1. Representación esquemática de $-\Delta H_{n-1,n}^{\circ}$ en función de n , para la condensación de moléculas de agua alrededor del Li^{+} .

de esta manera la entalpia total puede representarse como:

$$\Delta H_{solv}^{\circ}(I^{\pm}S) = \sum_{n=1}^{\infty} [\Delta H_{n-1,n}^{\circ}(I^{\pm}) - \Delta H_{n-1,n}^{\circ}(S)] \quad [2-2]$$

Las funciones ΔG y ΔS podrían obtenerse de manera análoga.

El cuestionamiento acerca de la relevancia de estos estudios se ha presentado con insistencia, ya que no hay información de origen experimental ni de cálculos teóricos para $n > 8$. Aunque el valor de ΔG o ΔH puede ser graficado como función de n y realizar una extrapolación para valores grandes de n , el valor así obtenido no es confiable ya que se ha observado que la dependencia de los parámetros termodinámicos con respecto a n no es necesariamente monotonía.

2.1.2. Modelos para la interacción ion-disolvente

Es necesario conocer cuales son las causas por las que las fuerzas que mantienen unidos los iones en un cristal son superadas por las interacciones que se establecen entre el ion y las moléculas de disolvente, la comprensión del origen, alcance y dependencia de las mismas, permitirá construir una visión microscópica detallada del fenómeno de solvatación. Dada la complejidad de este, resulta ineludible recurrir al uso de modelos, los cuales en un comienzo resultan ser una representación mas o menos burda de la visión microscópica que se tiene del problema y a medida que su habilidad por reproducir propiedades del sistema real aumenta, su utilidad como auxiliares del conocimiento también se incrementa. Los modelos que se han planteado para el estudio de las interacciones ion-disolvente se pueden dividir en tres grandes grupos:

- Modelos no estructurales. (Modelo de Born)
- Modelos estructurales
- Modelos teórico-estadísticos

Los modelos no estructurales fueron los primeros que se plantearon y algunos de los modelos del segundo grupo surgieron como refinamientos de modelos no estructurales.

Históricamente, el primer modelo de solvatación, es el Modelo de Born que produjo resultados impactantes en esta área. A continuación se describe dicho modelo.

2.1.2.1. Modelo de Born

En 1920 M. Born [6] sugirió el primer modelo para calcular la energía libre de solvatación de iones. En este modelo se considera el ion como una esfera rígida cuyo radio (r_i) y su carga ($z_i e_0$) son sus únicas propiedades. El disolvente es tratado como un medio continuo sin estructura caracterizado por su constante dieléctrica ϵ .

De esta manera el fenómeno termodinámico de solvatación de especies iónicas se transforma en el cálculo del trabajo requerido para transferir una esfera cargada del vacío a un medio continuo. Toda la interacción ion-disolvente es exclusivamente de carácter electrostático.

La energía libre del proceso de transferencia de la esfera cargada en el vacío al medio continuo de $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, es calculado a través de un ciclo termodinámico (Fig. 2.2.),

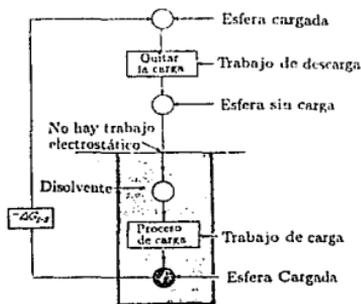


Fig. 2.2. Método utilizado para calcular el trabajo de transferir una esfera cargada del vacío a un disolvente mediante un ciclo termodinámico

donde el trabajo requerido para descargar una esfera ($r_i, z_i e_0$) en el vacío es:

$$W_{descarga} = -\frac{(z_i e_0)^2}{2r_i} \quad [2-3]$$

que proviene del potencial en la superficie de la esfera cargada lo que permite calcular de manera infinitesimal el trabajo para llevar la carga de un valor $z_i e_0$ a cero.

Y el trabajo de cargar la misma esfera en el medio continuo:

$$W_{carga} = \frac{(z_i e_0)^2}{2\epsilon r_i} \quad [2-4]$$

por lo que

$$\Delta G_{i-s} = -\frac{(z_i e_0)^2}{2r_i} + \frac{(z_i e_0)^2}{2\epsilon r_i} = \frac{(z_i e_0)^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad [2-5]$$

De lo anterior se observa que el modelo de Born hace las siguientes predicciones:

- La interacción ion-disolvente, siempre es energéticamente favorable, dada la orientación del dipolo del disolvente a la carga del ion. ($\Delta G < 0$)
- La magnitud del cambio en energía libre, depende del radio (r_i) del ion. Para iones pequeños se esperan valores grandes de $-\Delta G$.
- Disolventes con constante dieléctrica (ϵ), grande favorecen mayormente la solvatación de iones.

Como corolario *En un mismo disolvente iones de radios iguales, tienen ΔG iguales*

Si se desea comparar los resultados predichos por el modelo de Born, con resultados obtenidos experimentalmente, se pueden hacer dos cosas;

-Comparar datos para solvatación de sales

$$\Delta G = \frac{1}{2} e_0^2 (\epsilon^{-1} - 1) [(z_+^2 \nu_+ / r_+) + (z_-^2 \nu_- / r_-)] \quad [2-6]$$

- O Calcular la diferencia en ΔG para iones con la misma carga

$$\Delta G_i - \Delta G_j$$

para $z_i = z_j$.

En la figura 2.3, es posible observar los resultados obtenidos a partir del cálculo de dichas diferencias.

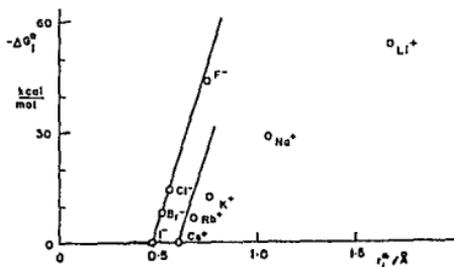


Fig. 2.3. ΔG de hidratación para iones gaseosos. Los cationes con respecto al Cs^+ y los aniones con respecto a I^-

Cualquiera de los dos procedimientos que se elija, tiene implícita la misma dificultad, la elección de r_i .

Al emplear diferentes conjuntos de r_i , ya sea $r_i = r_c$ o r_P o r_{GA} (que corresponden a los radios cristalográficos, de Pauling, y de Gourary-Adrian respectivamente) es posible observar una modificación en la aproximación al valor experimental de ΔG . Al utilizar un procedimiento inverso que consiste en partir de valores experimentales de ΔG y calcular r_i , se observa una relación aproximadamente lineal para varias familias de iones.

En la figura 2.4. se tiene la comparación por ejemplo de $r_{Born} - vs - r_P$:

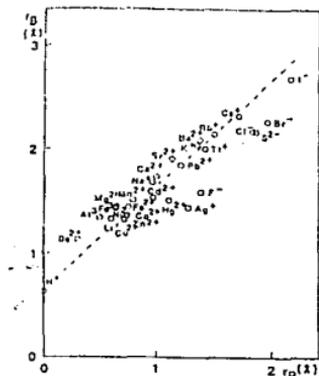


Fig. 2.4. radio de Born r_B vs radio de Pauling r_P

La observación anterior ha conducido a no pocas modificaciones del modelo, algunas de las cuales se analizarán posteriormente.

Otra objeción que frecuentemente se ha presentado, tiene que ver con el uso de ϵ para el disolvente. ϵ_p , (ϵ_p es la constante dieléctrica del disolvente puro) es una propiedad macroscópica y como tal representa el promedio de la constante dieléctrica del disolvente en su seno. Este punto resulta particularmente agudo si se desea describir la vecindad inmediata al ion en disolución donde es posible encontrar campos eléctricos inhomogéneos que alcanzan valores de $10^8 V/m$ (Ver Fig. 2.5). Cálculos recientes [7] demuestran que $\epsilon_p \neq \epsilon$ a distancias hasta 20 \AA después del ion. A pesar de que esto no es del todo exacto ya que el cálculo anterior fué hecho sin considerar el efecto de apantallamiento que las moléculas del disolvente hacen a la carga en el líquido, refleja claramente las limitaciones de los modelos continuos para describir la vecindad del ion. Por otra parte, calcular el efecto pantalla del disolvente no se ha hecho de manera exacta.

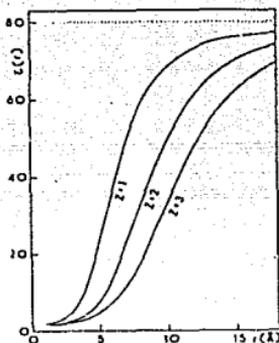


Fig. 2.5. $\epsilon(r)$ vs r .

Otra objeción importante al uso de este modelo es que no explica adecuadamente el ΔG para la transferencia de una especie iónica de un disolvente con ϵ_i a otro con ϵ_j [8].

El modelo de Born provee de una buena estimación para ΔG , pero sin embargo su aplicabilidad a la determinación de la entalpía o entropía de solvatación se ve limitada. Al aplicar la relación termodinámica:

$$\Delta H = \Delta G + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \quad [2-7]$$

$$\Delta H = \Delta G \left[1 + \frac{T}{(\epsilon-1)\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) - \frac{T}{r} \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right) \right] \quad [2-8]$$

se podría obtener ΔH pero se sabe que:

- A partir de valores experimentales $\Delta H > \Delta G$ aproximadamente del 10-20%
- $(\partial \epsilon / \partial T)$ contribuye apenas con un -1.8% al ΔH_{solv}

Entonces el término $(\partial r / \partial T)$ debe ser una contribución dominante a pesar de que ha sido despreciada con frecuencia

Por lo tanto, a menos de que se cuente con un método muy preciso para evaluar la dependencia del r_i con la temperatura, el modelo de Born debe ser restringido únicamente para cálculos de ΔG

Sería fácil concluir después de analizar las objeciones interpuestas al modelo, que este ha caído en desuso, sin embargo, modelos fenomenológicos simples como este son útiles para interpretar los resultados de sistemas complejos o sistemas para los cuales no existe suficiente información experimental y se requiere efectuar una comparación confiable, tal es el caso para algunos disolventes no acuosos. Existen algunas extensiones al modelo para

tratar iones con geometrías no esféricas [9, 10]. Estas modificaciones se han utilizado recientemente para el estudio de macromoléculas en disolución [11,12,13], donde la aplicación de modelos electrostáticos resulta una buena primera aproximación al fenómeno.

El modelo de Born, es suficientemente bueno como para representar la mayor parte de la ΔG de solvatación es decir, su dependencia de la carga iónica y el tamaño del ion. Su relación sencillez del modelo -vs- calidad de resultados ha sido sumamente atractiva como para justificar el número de modificaciones y refinamientos que se han propuesto al mismo. Sin embargo al evaluar las limitaciones de este modelo (no predice correctamente ΔG de transferencia, sobreestima la constante dieléctrica a distancias pequeñas del ion, etc.) es comprensible que se hayan planteado otros modelos donde la representación del fenómeno no es tan cruda.

2.1.2.2. Modelos que consideran algunas propiedades del ion

De las primeras observaciones que se hicieron acerca del modelo de Born, una de ellas fue, que si se ajustan arbitrariamente los valores del radio iónico a otros valores, diferentes del radio cristalográfico es posible obtener una mejor concordancia entre la teoría y el experimento.

Voet [14] en 1936 demostró que las entalpías de hidratación de metales alcalinos, alcalinotérreos y de iones +3 de capa cerrada existía una buena coincidencia con el modelo de Born si

$$r_i^* = r_i^G + \Delta \quad [2-9]$$

donde r_i^G , es el radio cristalográfico de Goldschmidt y $\Delta = 0.7$ para los iones ya mencionados. La interpretación que se propuso para r_i^* era la distancia del centro del catión al centro del dipolo eléctrico en la molécula vecina de disolvente (en este caso agua).

Un poco mas tarde Latimer [15], en un estudio de ΔG y ΔH para la hidratación de halogenuros alcalinos, propuso la siguiente corrección:

$$r_i^* = r_i^P + \Delta \quad [2-10]$$

con r_i^P , como el radio cristalino de Pauling, $\Delta = \Delta_+ = 0.85 \text{ \AA}$ y $\Delta = \Delta_- = 0.10 \text{ \AA}$.

Los valores que ambos trabajos asignan a Δ , han sido motivo de gran controversia. Lo relevante de ambas correcciones, es que responden de manera exacta a lo que se esperaba del modelo para disoluciones iónicas derivado de la ley límite Debye-Hückel [16]. Al analizar la constante dieléctrica del disolvente en la vecindad del ion, se espera un comportamiento que represente el efecto de saturación del dieléctrico debido al campo que rodea al ion Y el punto de inflexión de esa función correspondería a $r_i + \Delta$.

La energía libre para la solvatación se calcula por medio de:

$$\Delta G_{solv} = \frac{(z_i e_0)^2}{2} \left[\frac{1}{\epsilon r_i^0 + \Delta} + \frac{1}{\epsilon'} \left(\frac{1}{r_i^0} - \frac{1}{r_i^0 + \Delta} \right) - \frac{1}{r_i^0} \right] \quad [2 - 11]$$

El primer término dentro del paréntesis cuadrado, es la contribución del sistema fuera de una esfera de radio $r_i^0 + \Delta$, el segundo término es la correspondiente a la zona comprendida entre r_i^0 y $r_i^0 + \Delta$, el último es la energía libre del ion en el vacío.

El modelo Debye-Pauling con los parámetros introducidos por Latimer, reproduce adecuadamente ΔG y ΔS para la hidratación de iones aún con $z_{\pm} > 1$.

Con objeto de probar la habilidad de este modelo para reflejar en alguna medida el ambiente microscópico de la solvatación, se calcularon los parámetros termodinámicos para disoluciones no acuosas así como los de transferencia de un disolvente a otro. Se observó que el modelo no tiene la sensibilidad para distinguir un medio de otro [16]. Se han propuesto modificaciones a este modelo, pero la aparición de nuevos factores del tipo de las Δ y la búsqueda de una justificación física para los mismos puede convertirse en una proceso largo que posiblemente no conduzca en la visión microscópica buscada. Por ejemplo, se ha utilizado $\epsilon(r)$ como una función continua en vez de las constantes dielécticas locales (discontinuas) de manera que se tenga el disolvente como un continuo cuya ϵ es función de las variables termodinámicas locales [7]. Esto bien puede ser visto como un refinamiento al modelo de Born.

Como se observó que el uso de las Δ , mejora los resultados, es importante aclarar el origen de las mismas. Se notó que si Δ unicamente reflejara la dependencia de ϵ del campo local no se llegaría al detalle microscópico. Posiblemente Δ represente también el equilibrio de las fuerzas de interacción tanto atractivas como repulsivas que se establecen entre el ion y las moléculas de disolvente así como también, entre las moléculas de disolvente mismas. Estas interacciones conducen a la formación de regiones de vacío [17], parecidas a las que se obtiene en el empaquetamiento de esferas duras.

La necesidad de un modelo que permita incluir las características del disolvente y por tanto describir los aspectos estructurales de la interacción entre los iones y el disolvente es cada vez mayor.

2.1.2.3. Modelos que consideran la estructura del disolvente

Para poder proponer un modelo de la interacción ion-disolvente que incluya la estructura de este último es obvio que esta debe conocerse en buena medida y así ser capaz de responder preguntas tales como:

-¿De qué magnitud es el cambio estructural que ocurre cuando un soluto se disuelve?

-¿Cómo afectan esos cambios estructurales la termodinámica del proceso de disolución?

La determinación de la estructura de líquidos es un área donde obtener resultados experimentales confiables es un trabajo difícil. Hasta el momento el disolvente sobre el que existe mayor información es el agua (disolvente estructurado por excelencia), sin embargo eso no lo excluye de la necesidad de emplear modelos aproximados para su descripción.

Al intentar obtener una visión microscópica del fenómeno de solvatación, uno de los aspectos mas relevantes es, la estructura del disolvente alrededor del ion. Para modelarla es necesario considerar lo siguiente: El efecto que provoca la carga del ion sobre el dipolo de las moléculas de disolvente, consiste en orientarlas en el campo que genera y mantenerlas atrapadas en una zona alrededor de él. Las moléculas de disolvente así atrapadas orientarán a su vez otras moléculas que quedarán también inmóviles en el campo del ion. Las moléculas en estas regiones, no podrán establecer las interacciones que normalmente presentan en ausencia del ion. El número de moléculas afectadas, el grado de inmovilización que presenten y la extensión de la zona afectada, dependerá del tipo de ion, principalmente de su relación carga-radio.

El ambiente alrededor de los iones ha sido representado de manera esquemática muy general de la siguiente manera [18]:

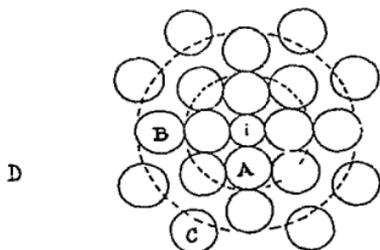


Fig. 2.6. Regiones de disolvente alrededor de un ión

donde:

- A:** Son moléculas de disolvente que interactúan directamente con el ion.
- B:** Las moléculas de esta región son influenciadas por el ion y además interactúan fuertemente con las moléculas de la región A.
- C:** En esta región el disolvente no ha recuperado aún la estructura original.
- D:** Región de disolvente bulto.

Este modelo de estructura para iones en disolución, únicamente es válido en disoluciones muy poco concentradas ($C < 0.1M$), ya que solo así hay suficientes moléculas del disolvente para construir cada una de las regiones.

Los trabajos de Bernal y Fowler en 1933 [18] y el de Frank y Evans en 1945 [19] fueron los primeros en considerar que en la energía libre de solvatación de un ion aparecen contribuciones provenientes de:

- La interacción entre el ion y n moléculas vecinas de disolvente.
- La energía utilizada para separar moléculas del seno del disolvente y acomodarlas en una segunda zona a su alrededor.

Como es posible apreciar las primeras contienen además de un fuerte carácter electrostático, las contribuciones cuánticas a la solvatación y las segundas son estructurales. Para calcular las interacciones entre el ion y las moléculas que lo rodean se propuso inicialmente que el ion fuese considerado como una esfera rígida de carga z_1e_0 y de radio r_1 , las moléculas de disolvente como esferas de radio r_s y momento dipolo μ_s .

El proceso total



puede ser realizado en las siguientes etapas;

- I. En el seno del disolvente se forma una cavidad de tamaño tal que pueda alojar al ion y las n moléculas que se encuentran asociadas a él. Se hace la consideración de que $r_i \approx r_s$ donde r_i es el radio del ion y r_s es el radio de la molécula de disolvente.
- II. El agregado de moléculas $n + 1$ anteriormente contenidas en la cavidad se disocia.
- III. n moléculas de disolvente rodean al ion para formar $[M(S)_n]^{p+}$
- IV. El agregado $[M(S)_n]^{p+}$ se incorpora al seno de la disolución.
- V. Se regresa la molécula restante al seno del disolvente.

El cálculo de la entalpía de solvatación se realiza como la suma del trabajo de cada etapa

$$\Delta H = W_I + W_{II} + W_{III} + W_{IV} + W_V \quad [2 - 12]$$

El trabajo para formar la cavidad en el disolvente (W_I), implica la realización de trabajo en contra de la tensión superficial del disolvente (γ_s).

$$W_I = \pi \gamma_s \sigma_s^2 \quad [2 - 13]$$

la expresión anterior es válida para σ_s ($\sigma_s =$ diámetro del soluto) grandes y se ha observado que si toma dimensiones microscópicas el valor que se obtiene para W_I no es correcto [20], esta expresión se ha utilizado con mejores resultados para describir la solubilidad de gases inertes en sales fundidas.

Al analizar W_I es fácil darse cuenta de que:

$$P \frac{\pi}{6} \sigma_s^3 = PV < W_I < n \Delta H_{vap} - kT$$

Por lo cual se han propuesto otros procedimientos [21] para calcular W_I . Uno de ellos consiste en considerar la cavidad como una región del espacio de donde los centros de las moléculas de disolvente (consideradas como esferas de diámetro σ_s) son excluidas, de manera que el radio de la cavidad es $\frac{1}{2}(\sigma_s + \sigma_i)$. El trabajo necesario para formar la cavidad depende de la relación σ_i/σ_s y de la densidad reducida del disolvente y .

$$y = \frac{\pi \sigma_s^3 N}{6V_s}$$

por lo tanto

$$\Delta G_{cav} = RT \left[-\ln(1-y) + \frac{3y}{1-y} \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_s} \right) + \left[\left(\frac{3y}{1-y} + \frac{9/2y^2}{(1-y)^2} \right) \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_s} \right)^2 + PV_s y \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_s} \right)^3 \right] \right] \quad [2-14]$$

Los primeros tres términos, son equivalentes a la ecuación 2-13 y el último término representa el trabajo PV. La principal dificultad que se encuentra para aplicar esta ecuación es el contar con valores confiables de σ_i y σ_s (σ_i es el radio del ion).

Para disolventes asociados con puentes de hidrógeno, con frecuencia se aproxima el trabajo de esta etapa al trabajo necesario para romper los puentes de hidrógeno que mantienen unidas a las $n+1$ moléculas de la cavidad con el seno del disolvente [22], aquí es necesario incluir una suposición acerca de la estructura del disolvente, por ejemplo para agua se ha indicado que es tetraédrica con un promedio de cuatro puentes de hidrógeno por molécula

W_{II} , es el trabajo para disociar $n+1$ moléculas de disolvente y se aproxima como el vencer las interacciones dipolo-dipolo que las mantienen unidas. En caso de disolventes asociados mediante puentes de hidrógeno, es necesario romper n puentes en el agregado

$$W_{II} = n \Delta H_{puenteH} \quad [2-15]$$

En la etapa III, se establecen las interacciones entre el ion y n moléculas de disolvente. En disolventes polares, esta interacción siempre es atractiva ya que la molécula orientará su dipolo hacia el ion.

$$W_{III} = - \frac{z_i \epsilon_0}{(r_i + r_s)^2} \mu_s n \quad [2-16]$$

La etapa IV es análoga al proceso utilizado en el modelo de Born para introducir el ion en el continuo. Se descarga la esfera de $[M(S)_n]^{z+}$ en el vacío y se introduce en el disolvente cargándola nuevamente una vez que está en el interior.

$$W_{IV} = - \frac{N_A (z_i \epsilon_0)^2}{2(r_i + r_s)^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{T}{\epsilon_s} \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \right) \right) \quad [2-17]$$

La última etapa consiste en regresar la molécula restante de S aún en el vacío a la disolución, este trabajo puede tomarse del calor latente de condensación para el disolvente.

$$W_{tot} = (W_{cav}) + (n\Delta H_{puenteH}) - \left(n \frac{z_i e_0}{(r_i + r_s)^2} \mu_s \right) - \left[\frac{N_A (z_i e_0)^2}{2(r_i + r_s)^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} - \frac{T}{\epsilon_s} \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T} \right) \right) \right] + \lambda_{cava} \quad [2-18]$$

Hasta aquí se han calculado unicamente contribuciones de origen electrostático y faltan entonces evaluar las contribuciones cuánticas y las originadas por la modificación de la estructura del disolvente más allá de una primera capa de solvatación. No existe ningún método comunmente aceptado para hacerlo. En su libro, Bockris y Reddy [22] proponen que una manera de hacerlo, consiste en contar cuantas interacciones va a establecer el complejo $[M(S)_n]^{p+}$ al integrarse a la disolución. Al hacerlo de esta manera usando como disolvente el agua aparece la primera diferencia entre la solvatación de cationes y de aniones ya que se observa que la orientación de moléculas alrededor de la primera capa de hidratación es menos favorable si el ion es negativo.

Los resultados obtenidos con el tratamiento del disolvente como una esfera con dipolo, son substancialmente mejores que los producidos por un modelo continuo como el de Born. Esto señala algunos conceptos esenciales como son:

- Los prometedores resultados que se obtienen con el tratamiento de la interacción ion-disolvente como carga-dipolo, enfatizan la importancia que tiene el carácter electrostático de la interacción.
- Para validar las predicciones de los diferentes modelos se necesita una escala de potenciales termodinámicos para iones aislados es decir, que no contenga la contribución del contraion.

Como se sabe los parámetros termodinámicos, existen unicamente para componentes químicos y la derivación de los valores para iones individuales no es directa. Frecuentemente se ha realizado la consideración de que iones del mismo tamaño tienen la misma ΔG de solvatación, suposición que se ha visto debilitada al analizar los efectos sobre el disolvente mas allá de una primera zona de solvatación.

Con objeto de refinar mas el modelo estructural de solvatación y utilizar moléculas de disolvente *mas reales* en 1957, Buckingham [23] propuso un modelo que utiliza iones de carga $z_i e_0$ y radio r_i con moléculas de disolvente de diámetro σ_s , polarizabilidad α_s , momento dipolo μ_s y momento cuadrupolar θ_s .

Un número n de moléculas discretas de disolvente forman un arreglo de geometría definida alrededor del ion. Supone simetría axial en la línea imaginaria que une el ion con el centro de la molécula de disolvente y que el dipolo se encuentra alineado con dicha línea. La orientación del dipolo de esta forma produce la interacción electrostática más favorable. Si $n = 4$ la geometría del agregado es tetraédrica, mientras que si $n = 6$ será octaédrica.

El potencial electrostático por molécula de disolvente es:

$$U_{electrostatico} = U_{dipolo} + U_{cuadrupolo} + U_{dip.inducido} + U_{s-s}$$

$$U_{elec} = -\frac{N|z|e\mu_s}{r^2} + \frac{Nzc\theta_s}{r^3} - \frac{N(zc)^2\alpha_s}{2r^4} + \frac{C'n\mu^2}{r^3} - \frac{C''n(z/|z|)\mu_s\theta_s}{r^4} \quad [2-19]$$

El primer término de la ecuación [2-19] corresponde a la interacción entre el ion y el dipolo del disolvente. r puede tomarse como $r = r_i + \frac{1}{2}\sigma_s$. El segundo término es la interacción cuadrupolar. El tercer término representa los efectos de inducción entre las moléculas de disolvente que rodean al ion. Los dos últimos términos representan la interacción entre las moléculas del disolvente cercanas al ion y dependen de la geometría del arreglo, C' y C'' son coeficientes cuyo valor depende de la geometría [20].

La aplicación de esta ecuación es muy limitada, ya que los valores de θ_s , se conocen con precisión para muy pocos disolventes (H_2O y NH_3).

Una de las observaciones más interesantes de la ecuación anterior es que únicamente los términos con dependencia en θ_s contienen z elevado a la primera potencia, es decir son términos que dependen de la carga del ion. Esto conduce a la sutileza de que si se calcula U_{elec} para dos iones de r_i iguales, pero de signo diferente en su carga se obtendrá:

$$U_{elec}(r_i+) - U_{elec}(r_i-) = \frac{2Nzc\theta_s}{r^3} + \frac{2C''n(z/|z|)\mu_s\theta_s}{r^4} \quad [2-20]$$

Esta diferencia ha sido considerada por varios autores [23,24] como la prueba de que existe una diferencia significativa entre la magnitud de la interacción con el disolvente entre aniones y cationes del mismo tamaño.

U_{elec} , representa la contribución electrostática a la energía libre para la solvatación. Mediante la diferenciación apropiada es posible obtener otros parámetros termodinámicos ($\Delta H, \Delta S, \dots$) donde como ya se mencionó anteriormente ϵ es la variable sensible a ΔT y ΔP .

Otro de los efectos que se sabe ocurren en disoluciones iónicas, es la disminución del volumen ocupado por el disolvente en la cercanía del ion, debido a la presencia del campo originado por el este. Este efecto conocido como electroconstricción, se puede obtener de calcular $(\partial\Delta G_{el}/\partial P)$. La electroconstricción es también responsable de la observación de que la compresibilidad de una disolución de electrólitos es menor que la del disolvente puro. Esto se puede explicar si se considera que las moléculas que rodean al ion se encuentran en un arreglo tal, que el efecto es análogo al estar fuertemente comprimidas por lo cual, no son capaces de responder a ningún aumento posterior de la presión.

El origen de estos efectos, no es puramente electrostático sino que en la interacción se encuentran presentes importantes componentes como las interacciones de Van der Waals cuyo alcance es corto. Esta componente a la interacción, puede ser explorado ya sea desde cálculos cuánticos o desde un punto de vista empírico. Aquí se describirá brevemente este último, dejando el análisis de cálculos cuánticos para más adelante.

El manejo de la interacción ion-disolvente, hasta el momento no ha considerado la posibilidad que se formen enlaces de coordinación entre el ion y el disolvente es decir, que

dada la cercanía entre los orbitales del ion y los del disolvente pueda ocurrir un traslape de los mismos, acompañando a esto un gran número de importantes efectos cuánticos.

Es importante notar que el conjunto de estudios empíricos del fenómeno de solvatación es muy grande y además sumamente refinado. Este tipo de estudios, históricamente predecesores de los estudios cuánticos, han sido de gran importancia y utilidad para el desarrollo cotidiano del estudio de reacciones en disolución. Un aspecto notable de este tipo de trabajos es que están basados en la observación sistemática de disoluciones y han permitido obtener una visión clara del fenómeno de solvatación.

Además si únicamente se tomaran en cuenta las contribuciones electrostáticas y estructurales se correría el peligro de perder de vista el carácter químico que reviste el fenómeno de solvatación.

Hace alrededor de 70 años, Lewis propuso un conjunto de definiciones ácido base, en términos de las propiedades donador-aceptor de las moléculas. Desde entonces esta visión ha ganado terreno y ha sido utilizada en otras áreas como la química de coordinación, la orgánica, etc.

En disoluciones se sabe que los cationes generalmente se comportan como ácidos de Lewis y pueden actuar como aceptores de los átomos donadores presentes en las moléculas de disolvente, las cuales son bases de Lewis. (existen pocas excepciones a la generalización anterior, los cationes del tipo R_4N^+ no pueden actuar como aceptores y el ácido fluorosulfónico no actúa como donador por ejemplo). Los aniones por su parte, son bases de Lewis y tienen pares de electrones que donar, son solvatados por disolventes que puedan aceptar electrones de acuerdo a su acidez de Lewis y también pueden formar puentes de hidrógeno con disolventes próticos.

La caracterización de los solutos, así como sus propiedades han sido objeto de muchas sugerencias entre las que destacan las que se han hecho en torno a la determinación de la capacidad de donar o aceptar densidad electrónica por una especie y donde aún no existe un criterio unificado de clasificación. Mencionaremos únicamente que al utilizar los criterios de especies duras y blandas como medida de la tendencia de los iones a participar en enlaces covalentes se encontró que en los cationes considerados como duros, la contribución del término de interacción de corto alcance es muy pequeña y para los cationes blandos tiene un peso mas grande [25].

Para los disolventes existe la escala de donicidad de Gütman [26], la cual representa adecuadamente la capacidad de un disolvente para donar electrones, esta escala ha sido sujeta a muchas ampliaciones así como esfuerzos por establecer con ella relaciones lineales de la energía libre asociada a un proceso y la donicidad del disolvente en el que ocurre dicho proceso. Sin embargo no todas las propiedades de un disolvente quedan caracterizadas adecuadamente. Existen otras escalas que analizan otras características del disolvente, pero la elección de la misma no modifica substancialmente la descripción de las interacciones de solvatación [25].

Por último la contribución de los efectos estructurales a la interacción ion-disolvente,

no ha sido considerada explícitamente hasta el momento de manera rigurosa, esto proviene del hecho de que la definición de estructura y su medición, como se mencionó antes, no es única.

Siguiendo la propuesta de Ben-Naim [27] donde la dependencia estructural se considera como parte de la interacción por pares de las moléculas de disolvente, se tiene que el potencial de interacción $S - S$, consta de dos términos, uno estructural y otro no estructural. Este último incluye las repulsiones entre los núcleos de las moléculas, atracciones provocadas por fuerzas de dispersión, interacción dipolo-dipolo e interacciones multipolares de orden mayor, mientras que la parte estructural se considera que proviene de la formación de puentes de hidrógeno. Esta última se aproxima con la suposición de que el puente de hidrógeno depende de dos cosas, una de ellas es la energía característica para formarlo ($u_{p.H}$) y la otra es un factor geométrico ($g(R_i, R_j)$) que también podría considerarse como un factor probabilístico que toma el valor de ≈ 1 si la configuración de i y j es favorable a la formación del puente y es ≈ 0 si no lo es.

Se define de la siguiente manera:

$$g(r^N) = \sum_{i \neq j}^N g(R_i, R_j) \quad [2 - 21]$$

como una medida de la cantidad de puentes de hidrógeno que hay en una configuración dada del sistema.

De esta forma el término estructural configuracional será:

$$u_{estructura} = u_{puentedeH} g(r^N)$$

si este término pudiera compararse con el $u_{estructura}^*$ de una disolución de electrolito, tendríamos allí un indicador del efecto estructural.

Estas consideraciones conceptualmente claras, no han sido determinadas mas allá del detalle cualitativo y su contribución a las funciones termodinámicas de solvatación no se ha podido evaluar.

Hasta aquí los términos que han surgido como contribuciones independientes y que deben sumarse para obtener los parámetros termodinámicos de solvatación:

- Un término correspondiente a la formación de la cavidad en el disolvente, el cual tiene implícito los efectos estructurales de corto alcance.
- Efectos generales repulsivos de corto alcance (ya considerados parcialmente en 1.), fuerzas de dispersión, interacciones dipolo-dipolo, y dipolo inducido para iones con una distribución de carga diferente a la esférica.
- Interacción de corto alcance de tipo donador-aceptor con las moléculas en la primera esfera de solvatación o alternativamente la formación de solvatos definidos.

- Interacciones electrostáticas de largo alcance, tipo Born.

Es de esperarse que los modelos que surjan, manejen lo anterior adecuadamente y que como consecuencia de esto, los efectos estructurales sean mejor representados.

2.1.2.4. Modelos teórico-estadísticos

En el planteamiento de los modelos de interacción ion-disolvente, el problema crítico ha sido la caracterización del disolvente. En un modelo más detallado, el medio puede ser representado por un número grande de partículas idénticas que representan las moléculas del disolvente. Como se sabe, los métodos electrostáticos empleados en los modelos anteriores, no pueden ser aplicados al problema de muchos cuerpos, por lo cual resulta necesario emplear métodos de mecánica estadística.

Para un sistema clásico es necesario conocer la función del Hamiltoniano para el sistema formado por un ion con N partículas de disolvente.

$$H_{N+1}(p_1, \dots, p_{N+1}, r_1, \dots, r_{N+1}) = \sum_{i=1}^{N+1} \frac{p_i^2}{m_i} + U_{N+1}(r_1, \dots, r_{N+1}) \quad [2-22]$$

de donde p_i son los momentos, r_i las posiciones de cada una de las $N + 1$ partículas del sistema. U_{N+1} es el potencial de interacción de las $N + 1$ partículas para la configuración especificada por el conjunto de las r_i [20].

Para poder calcular las propiedades termodinámicas del sistema de N partículas y un ion es necesario recurrir a la función de partición del *ensemble*. Dicho *ensemble* representa al sistema de $N + 1$ partículas descrito por el hamiltoniano de r y p $H(r, p)$ con la condición de que cada una de las partículas del mismo se encuentre sometida a las mismas condiciones macroscópicas.

La conexión entre la función de partición y las propiedades termodinámicas del sistema se hace partiendo de la hipótesis de que cada estado macroscópico instantáneo, está relacionado con el promedio de la magnitud de interés tomado sobre todas las partículas.

Dependiendo de las condiciones del sistema, la función de partición adopta diferentes formas funcionales y la propiedad termodinámica que se puede relacionar con él será diferente según el caso. Así se tienen tres o cuatro tipos de ensembles: el microcanónico (E, N, V), el canónico (T, V, N) y el gran canónico (T, V, μ o T, P, N) [74].

En la Tabla 2-1 se encuentran las formas funcionales y los potenciales termodinámicos asociados.

Tabla 2-1.

Ensamble	Función de Partición	Prop. Termodinámica
E, V, N	$\Omega(E, V, N) \delta E = \Omega_0(E, V, N)$	Entropía
T, V, N	$\sum e^{-E/(V, N)/kT} = \int_0^\infty e^{-E/kT} \Omega(E, V, N) dE$	F.de Helmholtz
T, V, μ	$\sum_{N=0}^\infty \sum e^{-E_{N,j}/kT} e^{-\mu N/kT} = \sum_{N=0}^\infty Z(T, V, N) e^{-\mu N/kT}$	Entalpia
T, P, N	$\int_0^\infty e^{-PV/kT} Z(T, V, N) dV$	F.de Gibbs

Para el sistema del hamiltoniano [2-22], la función de partición se puede escribir como:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-H(p, x)/kT} dp dx \quad [2-23]$$

y

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{n! h^{3N}} \int_{E \leq H < E + \theta E} \dots \int dp dx \quad [2-24]$$

Es posible separar la energía potencial de la cinética, si la primera depende unicamente de la posición de las partículas.

$$Z = \frac{1}{n! h^{3N}} \int \dots \int e^{-(K(p)/kT)} dp \int \dots \int e^{-(U(x)/kT)} dx = \frac{1}{n! h^{3N}} Z_c Q_N \quad [2-25]$$

La parte configuracional Q_N es el principal problema ya que hay que conocer la función de la energía potencial intermolecular total $U_N(x_1, \dots, x_N)$.

Durante los últimos años se han hecho grandes esfuerzos por encontrar una manera aproximada pero precisa para evaluar la integral $\int e^{-(U_N/kT)} dx$. Es común encontrar que muchos de los métodos desarrollados, son aplicables unicamente a modelos cuya función de potencial es aditiva por pares i.e.

$$U_{N+1} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} u_{ij}(r_i, r_j) \quad [2-26]$$

donde u_{ij} depende únicamente de las distancias entre las partículas i y j .

Un modelo sujeto a esas condiciones no es capaz de representar la hidratación de manera realista, ya que en el sistema real no existen únicamente fuerzas dependientes de la orientación como la carga-dipolo, dipolo-dipolo e interacciones multipolares de orden superior, la presencia de polarizabilidad molecular provoca que U_{N+1} no pueda ser aditivo por pares.

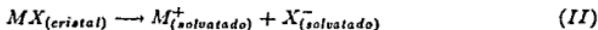
Existen en la actualidad varios potenciales para el agua líquida, algunos de ellos incluyen efectos no aditivos y polarizabilidad. Los resultados que con ellos se han obtenido al ser utilizados para tratar la interacción ion- H_2O , son prometedores.

Al obtener de alguna manera una función analítica para U_{N+1} , el problema se reduce únicamente a la integración en el espacio de configuraciones del sistema. La solución al problema no es fácil dada la forma funcional que con frecuencia se obtiene para sistemas reales de interés. Generalmente es necesario recurrir a métodos de integración numérica como Monte Carlo o Dinámica Molecular.

Antes de describir los métodos teóricos y experimentales del estudio de especies iónicas solvatadas, se hará una breve descripción de la termodinámica de solvatación y de algunos conceptos que serán útiles más adelante.

2.2. Termodinámica de solvatación.

El proceso termodinámico que nos interesa es el siguiente:



el cambio de energía libre asociado, se considera como el balance de dos procesos, uno energéticamente desfavorable que consiste en separar a los iones del arreglo de la red cristalina y el otro, es solvatarlos lo cual resulta energéticamente favorable.

Para el proceso II es posible encontrar en la literatura numerosos estudios (algunos de ellos exhaustivos) de la termodinámica de disoluciones y resulta claro que los pilares de esta área datan de las primeras décadas de este siglo, sin embargo no es raro encontrar en artículos recientes un renacimiento de ideas muy tempranas e importantes como son los que

fueron expresados por Mendelejev en algunos de sus trabajos publicados entre 1862 y 1865 [28]. - *Todos los compuestos de una disolución tienen derechos equivalentes y por tanto no debe despreciarse a ninguno de ellos, como sería el caso de considerar el disolvente como un medio inerte* -, enfatiza además la necesidad de considerar en su totalidad las interacciones que se puedan presentar en la disolución.

Es por tanto importante recordar que las propiedades termodinámicas de un sistema lo representan macroscopicamente y, que dichas propiedades son el resultado del promedio de un conjunto muy grande de interacciones a nivel microscópico. De esto se deriva la necesidad de modelos capaces de reproducir con fidelidad el sistema en sus diferentes niveles. Es fácil imaginar la gran cantidad de esfuerzos vertidos en esta búsqueda. Existen modelos diseñados con objeto de identificar algunos factores que determinan la factibilidad termodinámica de la solvatación de iones y es posible distinguir dos enfoques al problema;

- Modelos que analizan la solvatación de iones en fase gaseosa
- Métodos que proponen modelos de interacción entre el ión y el disolvente.

Antes de analizar algunos de esos modelos, es conveniente puntualizar lo siguiente. El análisis termodinámico de un fenómeno, puede ser aplicado únicamente a componentes químicos y por tanto no es posible obtener datos termodinámicos para especies iónicas aisladas. Por lo tanto será necesario incluir algunas suposiciones extra-termodinámicas con objeto de separar las contribuciones de aniones y cationes en el estudio de disoluciones de electrólitos. La consecuencia de esto será entonces que la validez que tenga la suposición elegida será clave para la racionalización de los datos termodinámicos con que se cuente para disoluciones de especies iónicas.

Se ha encontrado que estas, son más difíciles de estudiar que las de no-electrólitos básicamente por dos razones [16]:

- La primera, es la aparición de términos del tipo \sqrt{c} y $c \ln c$ en la dependencia de la concentración de algunos coeficientes termodinámicos como son $\log \gamma$, ΔH_{dil} . . .
- La segunda, es que las disoluciones iónicas, son eléctricamente neutras y por tanto la concentración de aniones y cationes, no puede ser variada de manera independiente.

Se sabe que estas dificultades son consecuencia directa de las interacciones coulombicas de largo alcance que establecen los iones. El efecto que producen ambas sobre una teoría general de disoluciones, se describe a continuación.

Para un proceso de solvatación del tipo:



ΔH° es la entalpía de solvatación molar de A en S . ΔH se puede medir experimentalmente a diferentes concentraciones c_s y c_g , de manera tal que al efectuar las extrapolaciones necesarias se tenga ΔH° .

ΔG , no se puede obtener de la misma manera

$$\Delta G = \mu_A(enS, c_s) - \mu_A(gas, c_g)$$

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln(c + B_2c + \dots + B_n c^{n-1}) \quad [2-27]$$

pero

$$\mu_A^o(gas) \neq \mu_A^o(sol)$$

$$B_n(gas) \neq B_n(sol)$$

donde B_n son los coeficientes de la expansión virial

La ecuación [2-27], se puede separar en su contribución ideal

$$\mu_A^{id} = \mu_A^o + RT \ln c \quad [2-28]$$

y por otra parte la llamada contribución de exceso, que representa la desviación del comportamiento ideal

$$\mu_A^{ex} = B_2C + \dots$$

Para concentraciones muy pequeñas la contribución del exceso es muy pequeña y por tanto despreciable. μ_A^o , es el potencial químico de la especie A en un estado hipotético estándar $c = 1$, sin parte virial y sin fuerzas entre A . Si es en disolución, las moléculas de A unicamente interactúan con el disolvente.

Las escalas para c, c_s, c_g , no han sido especificadas, la única restricción es que para concentraciones bajas, c_n sea proporcional al número de moléculas por unidad de volumen.

Puede ocurrir que si [2-28] se escribe para otra escala de concentración

$$\mu_A^{id} = \mu_A^o + RT \ln\left(\frac{c}{c'}\right)_{c=0} \quad [2-29]$$

Como $c = 1 \neq c'$; es posible darse cuenta de que la elección del estado estándar es equivalente a la elección de una escala de concentración y tanto c como c' son escalas arbitrarias.

Al calcular ΔG para la disolución de A en S

$$-\Delta G = \mu_A^{og} - \mu_A^{os} + RT \left[\ln\left(\frac{c_g}{c_s}\right) + B_{2g}c - B_{2s}c_s + \dots \right] \quad [2-30]$$

e intentar efectuar una extrapolación c_g y $c_s \rightarrow 0$, como se hizo para ΔH llegamos a que:

$$\Delta G^o = \pm \infty$$

Razón por la cual ha sido necesario definir:

$$\Delta G^o \equiv \mu_A^{o(s)} - \mu_A^{o(g)}$$

Un problema que parece inevitable es que el ΔG° no dependerá únicamente de las fuerzas intermoleculares asociadas con la solvatación sino que también será dependiente de la escala de concentración que se haya elegido para c_+ y c_- .

Como se puede demostrar, este problema no aparece con el cálculo de ΔH° ya que en general

$$H = \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}$$

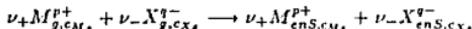
y al aplicarla a [2-30], el término logarítmico se cancela.

En el caso de la entropía, el problema es similar al que se tiene para ΔG . A partir de la relación

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}$$

aplicada a [2-30], se tiene que el término logarítmico no se cancela. Dicho término se encuentra asociado a lo que comunmente se conoce como la entropía de mezcla ideal.

El problema es más complicado para disoluciones iónicas ya que el proceso se transforma en:



donde $\nu_+ p_+ + \nu_- q_- = 0$ y $C_{M^{p+}} + C_{X^{q-}} = 0$ y este proceso no es posible estudiarlo directamente, ΔG , ΔH y ΔS del proceso (II) se obtienen de un conjunto de datos experimentales acoplados a un ciclo termodinámico y para obtener las cantidades ΔG° , ΔH° , ΔS° , es aun necesario extrapolar a concentraciones muy bajas.

Los potenciales químicos de M y X , $\mu_{M^{p+}}$, $\mu_{X^{q-}}$, no es posible obtenerlos por separado, por lo cual se aproxima a un potencial iónico promedio μ_{\pm}

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu_+ \mu_M + \nu_- \mu_X}{\nu_+ + \nu_-}$$

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln c + S\sqrt{c} + E \ln c + B_2(\kappa)c + \dots \quad [2-31]$$

donde $c = \frac{c_M}{\nu_+} = \frac{c_X}{\nu_-}$

Los términos de la contribución en exceso, provienen de la teoría de Debye-Hückel. (Para una derivación muy clara y completa de la teoría de Debye-Hückel véase por ejemplo [22,29]) De allí, basta reconocer que E y S son coeficientes dados por la teoría en términos de las cargas iónicas, la constante dieléctrica del disolvente y la temperatura. E es cero para electrolitos 1:1. $B_2(\kappa)$, depende de la interacción entre pares de iones y tiene una dependencia adicional de la concentración a través de la κ de Debye. Los términos \sqrt{c} y $c \ln c$ que provienen del hecho que aun a concentraciones muy bajas la interacción de coulomb tiene un efecto de la parte en exceso.

La determinación experimental de propiedades termodinámicas de especies iónicas en estado gaseoso se realiza a concentraciones muy bajas, por lo cual los términos en

exceso de la ec [2-30] son despreciables. Para disoluciones, la situación depende mucho del sistema y de la propiedad que se esté midiendo. Si los términos de Debye-Hückel son importantes, se ha recomendado [16], que estos sean calculados teóricamente, restados de la medida experimental y extrapolar el resultado de la misma manera que se hizo para no electrolitos. De esta manera la energía libre estándar para la solvatación de iones será:

$$\Delta G_{\pm}^{\circ} = \mu_{\pm}^{\circ} - \mu_{\pm g}^{\circ}$$

De la discusión anterior debe ser claro que la elección del estado estándar de referencia debe ser cuidadosa y procurar una congruencia total en la comparación de resultados.

En el caso de ser necesaria la comparación entre los resultados predichos por una teoría de solvatación y el experimento, los estados estándar de referencia no importan, siempre y cuando sean especificados claramente. Por resultar cómodo los estados de referencia preferidos son:

$$c_{gas} = 1 \text{ mol/l}$$

$$c_{sol} = 1M$$

Si se tuviesen dos estados de referencia que no coinciden, siempre puede efectuarse las transformaciones necesarias a uno de ellos para conseguir la coincidencia [16].

Las propiedades termodinámicas de una especie iónica, no se pueden determinar de manera aislada, pero el hecho de que los coeficientes termodinámicos para la solvatación iónica se pueden considerar como las contribuciones aditivas de cada una de las especies iónicas es muy útil, tanto como para juzgar la calidad de datos experimentales, como para superar las dificultades de trabajar con un electrólito en particular, el cual puede ser de interés pero su estabilidad o su solubilidad hacen poco conveniente su estudio.

Ambos propósitos resultan beneficiados al utilizar coeficientes termodinámicos para iones aislados es decir, coeficientes que no involucran la influencia del contrión. La obtención de dichos coeficientes se puede realizar a partir de las propiedades termodinámicas determinadas a la solución, es decir

$$\Delta G_{solvMX} = \Delta G_{solvM^{+}} + \Delta G_{solvX^{-}} \quad [2-32]$$

La separación de la contribución del anión y del catión del valor obtenido experimentalmente se puede realizar de varias maneras:

- a) Establecer una escala relativa de solvatación.
- b) A partir de las predicciones de algun modelo generar un valor de referencia.
- c) Conocer con precisión ΔH o ΔG para la solvatación de un ion aislado y utilizar estos valores como referencia.

El primero de estos métodos [23], compara los valores que se obtienen para la solvatación de dos compuestos, AX y BX . Al fijar arbitrariamente el valor de ΔH_A y ΔG_A

igual a cero es posible definir una escala relativa para los demás iones. Numerosos trabajos han empleado la convención que para el protón $\Delta H_{hid} = \Delta G_{hid} = 0$.

Cuando se utiliza un modelo para generar una escala, se corre el riesgo de sesgar los resultados con las limitaciones del modelo. Eso ocurre si en términos del modelo de Born, se define que iones de radios iguales y aun cuando el signo de su carga sea diferente, tendrán la misma energía libre de solvatación. Suponer por ejemplo que $\Delta H_{K^+}^{solv} = \Delta H_{Cl^-}^{solv}$ ($r_{K^+} = 1.33\text{\AA}$ y $r_{Cl^-} = 1.81\text{\AA}$). Otra convención que se ha adoptado (sobre todo para solvatación en disolventes no acuosos) es que en iones grandes del tipo R_4N^+ y R_4B^- o Ph_4As^- y Ph_4B^- la contribución electrostática a la solvatación es muy pequeña y por lo tanto $\Delta G_+ = \Delta G_-$. Es bien conocido el hecho de que esto funciona bien en disolventes apróticos pero el ΔH de solvatación para Ph_4As^- y Ph_4B^- son diferentes tanto en metanol como en agua [30].

Muy numerosos han sido los trabajos cuyo objetivo ha sido determinar las propiedades termodinámicas para la solvatación de un ion aislado, todos ellos se enfrentan al problema de que al violar la electroneutralidad aparecen efectos espurios, producto de la carga del sistema. Las determinaciones se efectúan con mediciones de las diferencias de potencial de volta (*volta potential differences*) [16] o los potenciales de vibración iónica. El ion que se ha elegido para los experimentos es casi siempre H^+ . Durante noventa años de determinaciones se han propuesto varios valores para $\Delta H_{hid}^{H^+}$. Existe mas o menos un buen acuerdo para los valores que se obtienen con mediciones de las diferencias de potencial de volta

$$\Delta H_{hid}^{H^+} = -260.7 \text{ kcal/mol} \pm 4\%$$

La escala hecha a partir de este valor se le conoce como *escala real*. Los valores de la escala real incluyen un efecto aditivo igual al producto de la carga iónica y el potencial de superficie de la fase. Desafortunadamente el potencial de superficie, la diferencia de potencial entre un punto contenido en la fase y un punto en el vacío, no se encuentra definido adecuadamente ni tampoco es medible. Existe una escala llamada *absoluta* que no tiene dicha contribución, por lo cual a partir de un método preciso para determinar las energías libres de iones aislados y una teoría confiable que permita obtener ΔG_{sol} para un ion aislado a partir de datos termodinámicos se puede deducir el potencial de superficie. Para agua se ha propuesto que a 25°C el potencial de superficie es de alrededor de 0.5V , con el interior del disolvente mas negativo que el exterior. Esto produce una diferencia de alrededor de 10 kcal mol^{-1} entre la escala de hidratación absoluta y la real, desplazando los cationes en un sentido y los aniones en otro.

Es conveniente tener presente que la elección del valor de referencia no es importante si unicamente se van a efectuar comparaciones entre cationes y que el objetivo en la determinación de propiedades termodinámicas para iones aislados, es el de elucidar el papel de la carga iónica en el proceso de solvatación.

No existe una recomendación única de cual es la escala que se debe emplear, sin embargo, el valor de una escala absoluta comparado con el de una convencional se pone en relieve en el marco de la discusión de los resultados predichos por un modelo o en la

comparación entre modelos. Para escalas convencionales, mencionaremos que si su fin es utilizarlas para establecer comparaciones entre aniones y cationes, las posiciones relativas con respecto a la escala absoluta deberán mantenerse.

Otro aspecto importante en la clasificación de los iones solvatados, además de los potenciales termodinámicos asociados a su interacción con el disolvente, son los aspectos geométricos y estructurales de la solvatación. En la siguiente sección se definirán algunos conceptos relacionados con la estructura del disolvente alrededor del ion.

2.3. Números de solvatación

En la sección anterior al analizar el efecto de la presencia de un ion en un disolvente polar, se vió que la estructura de este último es afectada fuertemente en las inmediaciones del ion. Existen numerosos intentos por determinar la extensión del efecto del campo del ion, así como el número de moléculas en el elemento de volúmen finito que comprende esta zona.

El número de solvatación de un ion en disolución, es precisamente, el número de moléculas en la zona de influencia de este. Es claro que no todas las moléculas de dicha zona están afectadas de igual forma, razón por la cual ha sido necesario definir con mayor precisión los siguientes conceptos:

- Primera capa de solvatación.** Comprende a las moléculas que son vecinas inmediatas del ion. La interacción con este puede ser fuerte o no y existen varios criterios para determinarlo. Si la interacción con el ion es fuerte puede haber además dos variantes; que las moléculas se encuentren coordinadas al ion, en este caso se les da el nombre de *esfera interna de coordinación* y, en el caso de que no haya enlaces de coordinación, recibe el nombre de *solvatación primaria*.

-Segunda capa de solvatación El conjunto de moléculas que son segundos vecinos al ion se encuentran en esta zona. En general, tienen alguna propiedad que los distingue del disolvente puro. Las moléculas de esta zona y aquellas de la 1ª capa de hidratación que no son solvatación primaria, reciben el nombre de *solvatación secundaria*. Las moléculas de la zona primaria y secundaria están orientadas por el campo del ion de una manera incompatible con la orientación normal de las moléculas en el bulto, por lo tanto, existe una zona donde es posible encontrar moléculas que no tienen una orientación central, ni tampoco la del bulto, la existencia y extensión de esta zona de transición depende de la magnitud del campo generado por el ion.

Las discrepancias en la determinación de los números de solvatación son enormes, debido básicamente a que existe muy poca unificación de criterios en cuanto al significado de número de solvatación [22,25].

Superando el obstáculo anterior, aparece el del método utilizado para su determinación, ya que la resolución depende intrínsecamente de la técnica utilizada. Existen métodos cuyos resultados requieren ser modelados para su análisis, por lo cual dependerán entonces de las suposiciones hechas por el modelo.

Existe gran variedad de técnicas que son aplicables al estudio de los fenómenos de solvatación, de ellas, solamente algunas pueden dar información acerca de los números de solvatación y son menos las que son capaces de distinguir entre solvatación primaria y secundaria. En la Tabla 2-II. se encuentra un resumen de los métodos utilizados para determinar los números de solvatación así como algunas de sus limitaciones.

Más adelante se discutirá la aplicación de algunos, comentando allí los resultados que se obtienen de ellos. El análisis de los métodos, nos lleva a concluir que el detalle microscópico de la solvatación únicamente se obtiene a partir de técnicas que tengan resolución al mismo nivel y por tanto, el emplear técnicas que dan información del bulto y de allí inferir propiedades microscópicas, únicamente conduce a especulaciones que no contribuyen al conocimiento del fenómeno.

Tabla 2-II. Técnicas experimentales para determinar números de solvatación

METODO	TIPO DE SOLVATACION
I. DETERMINACION DE ESTRUCTURA	
a) Métodos de Difracción Rayos X, Neutrones	1a. en algunos casos 2a
b) Simulaciones por Computadora Monte Carlo, Dinámica Molecular	1a. en algunos casos 2a.
II. METODOS DE INTERCAMBIO LENTO DE DISOLVENTE	
a) Dilución Isotópica	Solvatación primaria
b) Area de las señales de RMN	Solvatación primaria
c) Area en señal de IR o Raman	Solvatación primaria
III. METODOS ESPECTROSCOPICOS	
a) Ultravioleta-Visible	Solvatación primaria
b) Desplazamiento químico en RMN	1a. pero no de manera directa
IV. MEDICIONES TERMODINAMICAS	
a) Entropías molares de solvatación	1a. y algo de 2a.
b) Compresibilidades	1a. y algo de 2a.
c) Coeficientes de actividad	Solvatación primaria (?)
V. METODOS DE TRANSPORTE	
a) Números de transferencia	1a. 2a. y algo mas
b) Movilidades iónicas	1a. y 2a.

2.4. Estructura y dinámica de las disoluciones iónicas.

El análisis que se hizo tanto de la termodinámica como de la estructura de solvatación, presentan una visión estática del fenómeno, siendo que en realidad los efectos que sobre la dinámica de las moléculas tienen los iones son el origen de algunas de las propiedades termodinámicas y estructurales del sistema.

2.4.1. Estructura de los iones solvatados

La estructura de disoluciones acuosas de distintos iones, es con mucho la mejor conocida hasta el momento. Las técnicas que han permitido obtener información acerca de las disoluciones en agua en un futuro no lejano también proporcionarán información de estructura en otros disolventes.

La información estructural del ambiente que rodea a un ion, puede ser obtenida básicamente por tres métodos:

1. Métodos de difracción. Difracción de rayos X, neutrones y electrones
2. Métodos de simulación por computadora. Monte Carlo y Dinámica Molecular.
3. Métodos espectroscópicos. UV-Vis, infrarrojo, R M N, etc.

Los métodos del primer y segundo grupo, están diseñados, con objeto de proporcionar información directa acerca del entorno de los iones en disolución, con la diferencia de que las simulaciones permiten obtener información, no accesible a los experimentos, por lo cual se puede decir que exploran la estructura de una manera completa y son ajenas a algunas de las limitaciones que imponen los métodos de difracción. El tercer grupo de métodos lleva a la predicción de la estructura de una manera indirecta.

Los métodos 1 y 2 obtienen su información en forma de *funciones de correlación radial por pares*. La función de correlación radial $g_{\alpha\beta}(r)$ mide la probabilidad de encontrar una partícula de tipo β a una distancia r de la partícula tipo α , localizada esta última en el origen de coordenadas. De manera más precisa el número promedio de partículas β que ocupan un cascarón esférico de radio r y $r + dr$ de manera simultánea (ver Fig. 2.7), se puede obtener como:

$$dn_r = 4\pi\rho_\beta g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr \quad [2 - 33]$$

donde $\rho_\beta = N_\beta/V$, el número de partículas β contenidas en el volumen V .

La ecuación [2-33] y su análoga para un sistema puro, tienden a valores cercanos a uno para distancias grandes.

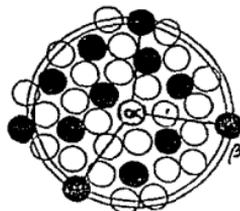
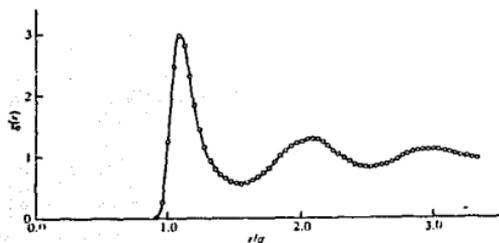


Fig. 2.7. Representación de la función de correlación radial

El definir $g_{\alpha\beta}$ en términos de números promedio de ocupación implica que se está trabajando con un ensemble promedio de la estructura, i.e., sobre un número grande de réplicas del sistema con el mismo volumen y temperatura, pero no necesariamente la misma configuración microscópica. Esto es equivalente a tener el promedio temporal para un solo sistema, de acuerdo a la hipótesis ergódica.

Nótese que $g_{\alpha\beta}$ es una función con simetría esférica y de cierta manera la información que se obtiene de ella podría considerarse unidimensional. La inclusión de argumentos estéricos y geométricos resulta necesaria para completar la visión tridimensional del entorno.

Para una hipotética disolución acuosa de M_qX_p , las funciones de correlación radial g_{MO} y g_{MH} serían:

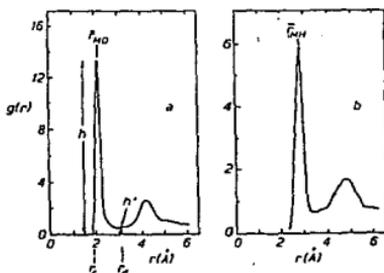


Fig. 2.8. Funciones de correlación radial teóricas

La probabilidad de encontrar un ion M^{p+} y el oxígeno de una molécula de agua sepa-

rados una distancia menor a r_c es despreciable. r_c es la distancia del máximo acercamiento entre M y O para el sistema. El valor de r_{MO} es el valor de la distancia mas probable de separación y a su vez r_d representa el alcance de las interacciones de corto alcance entre el ion M^{p+} y el oxígeno.

La ecuación [2-33], puede integrarse para obtener el número de moléculas que se encuentran en la zona primaria de solvatación que frecuentemente coincide con el número de coordinación o solvatación h .

$$h = 4\pi\rho_o \int_{r_c}^{r_d} g_{MO}(r)r^2 dr \quad [2-34]$$

Cómo se puede observar las funciones de correlación radial (fdr), son un elemento crucial en el análisis de la estructura de disoluciones iónicas, pero la obtención de ellas no es trivial. Como ya se comentó pueden ser obtenidas experimentalmente con métodos de difracción o mediante simulaciones numéricas. Ambos métodos, serán discutidos mas ampliamente en secciones posteriores. Aquí analizaremos de manera breve la obtención de las fdr.

En un experimento de difracción ya sea de rayos X o de neutrones en una disolución acuosa de electrólito MX en la cual C_{sal} es grande, es posible deducir 10 funciones de correlación radial parcial; $g_{OO}, g_{OH}, g_{HH}, g_{MO}, g_{MH}, g_{NO}, g_{XH}, g_{MX}, g_{MM}, g_{XX}$, las cuales no se obtienen de manera aislada, sino como una función total de correlación radial $G(r)$. La deducción de las fdr parciales puede, en principio, realizarse mediante un método de diferencias llevado a segundo orden [31]. Un experimento mas simple consiste en trabajar a primer orden y entonces se llega para diferentes cationes a una combinación promedio de $g_{MO}, g_{MH}, g_{MM}, g_{MX}$.

Para una simulación por computadora de disoluciones iónicas, los resultados dependerán de la calidad del modelo elegido para la simulación *i.e.*, de la cercanía a la realidad. Suponiendo que se eligió un potencial de interacción adecuado y la simulación, ya sea por Monte Carlo o Dinámica Molecular ha alcanzado un estado de equilibrio, debe hacerse un promedio de las distribuciones espaciales de las moléculas en alrededor de 10^6 configuraciones para tener una estadística confiable, comparable con los experimentos. Esto ha sido posible unicamente hasta fecha muy reciente con el uso de computadoras mas poderosas.

Las fdr, contienen gran cantidad de información estadística de la estructura alrededor del ion, pero existen ocasiones en que se desea conocer con precisión otros aspectos estructurales del fenómeno como pueden ser: la geometría de las moléculas en la primera capa de solvatación es decir, su orientación relativa, distorsión en la geometría de coordinación, etc., además siempre resulta interesante poder conocer los efectos sobre que sobre la estructura del disolvente a largo alcance tiene el ion.

La estructura detallada de la primera capa de solvatación, puede ser obtenida también de la información proporcionada por los experimentos de difracción, pero frecuentemente son dependientes de la técnica de modelado que se haya elegido utilizar para su deducción.

En este punto, los métodos tóricos ofrecen una ventaja, ya que de una configuración del sistema en equilibrio es posible conocer las coordenadas de las moléculas que rodean al ion y así establecer sin ambigüedad su geometría. Si este procedimiento se efectúa sobre un buen número de configuraciones, se puede hablar de la geometría estadísticamente significativa alrededor del ion.

Los efectos mas allá de la primera zona de hidratación, son notorios en las curvas de correlación radial. En las fdr para cationes en agua, siempre es posible encontrar un pico pronunciado, alrededor de 4 Å. Esta es una indicación clara de que cierto tipo de orden, debe existir mas allá de la primera región. Si la distancia M-H₂O es en promedio de 2 Å y se supone que existen otras moléculas estructuradas alrededor de ellas, es de esperarse que se encuentren a una distancia de aproximadamente 4 Å del ion.

Se ha argumentado que el empaquetamiento estadístico de los átomos en disolución, de cualquier manera, provocaría la aparición de ese pico. Por lo tanto la presencia del mismo no es conclusiva para la existencia de una segunda zona de hidratación.

El análisis en términos de enlace valencia de la hidratación de algunos iones metálicos y concluye que por lo menos para iones pequeños muy cargados (Al³⁺, Fe³⁺, ...), es posible que se formen puentes de hidrógeno muy fuertes entre moléculas de la primera y la segunda capa de hidratación. El trabajo anterior y la observación de que la distancia H₂O_I - H₂O_{II}, es siempre muy corta (2.65 - 2.80 Å), comparada con la distancia promedio para el agua líquida (2.83 - 2.87 Å), animó a que en los modelos utilizados para el análisis de experimentos de difracción se incluyeran los valores específicos de la distancia H₂O_I - H₂O_{II}, con lo cual se obtuvo un mejor ajuste entre el experimento y las predicciones del modelo. La mejoría fué mas marcada en iones trivalentes que divalentes. Recientemente se comprobó mediante cálculos *ab initio*, que el efecto del encogimiento de la distancia H₂O_I - H₂O_{II} es provocado por el campo del ion, el cual polariza las moléculas de la primera zona y por tanto modifica el carácter del puente de hidrógeno [32]. Lo anterior permite asegurar con mayor certeza, la existencia de una segunda esfera de hidratación alrededor de algunos iones originada por la interacción entre las moléculas de ambas zonas.

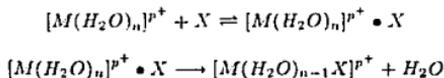
Estructura mas allá de la segunda capa, no ha sido analizada aún por casi ningún trabajo ya sea teórico o experimental. Las razones, son ajenas al fenómeno en sí mismo. Experimentalmente, las disoluciones utilizadas son muy concentradas y no es raro que la relación H₂O-ion no alcance para generar mas allá de una segunda zona de hidratación y teóricamente el problema simplemente no ha sido analizado a profundidad.

2.4.2. Dinámica del disolvente en la vecindad del ion

Al analizar la naturaleza de la interacción entre el ion y el disolvente, se llegó a la conclusión de que la carga del ion orienta dipolos, lo cual provoca que un número

determinado de moléculas quede 'atrapado' bajo la influencia del campo generado por este. Con frecuencia se ha considerado que las moléculas así atrapadas, lo acompañan en su difusión [22]. Sin embargo esto no es absolutamente cierto, puesto que no se ha considerado la estabilidad temporal del agregado $[M(S)_n]^{p+}$ en el lapso de la difusión. El análisis de la estabilidad del complejo, se puede conducir en términos de la cinética de reemplazo de una molécula de disolvente localizada en la zona primaria de hidratación por otra del resto del disolvente.

El mecanismo mediante el cual ocurre lo anterior ha sido objeto de muchísima controversia. El que de manera general describe mejor el intercambio de agua, es el siguiente:



donde X puede ser el contraión, H_2O u otro ligante.

En el primer paso, el ligante entrante (X) es retenido en inmediata vecindad con las moléculas que constituyen la solvatación primaria, esto ha recibido en ocasiones el nombre de formación de un complejo de esfera externa.

En consecuencia con la observación de que el valor de la k_{obs} de la reacción depende fuertemente de la naturaleza del ion central (M^{p+}) y no del grupo entrante lleva a la suposición de que el mecanismo es disociativo o al menos de intercambio disociativo, en otras palabras; el paso determinante de la reacción es la salida de una molécula de H_2O de la primera capa de hidratación.

Los iones metálicos pueden ser clasificados en cuatro grupos principales de acuerdo a su rapidez de sustitución [33]:

I. El intercambio de H_2O es muy rápido, esencialmente controlado por difusión $k \geq 10^8 \text{ seg}^{-1}$. En esta clase se encuentran los iones de los grupos 1 y 2 con excepción del Be^{2+} y el Mg^{2+} el Cd^{2+} , el Hg^{2+} , Cr^{2+} y Cu^{2+} .

II. Las constantes de rapidez para los iones de este grupo son del orden de $10^4 - 10^6 \text{ seg}^{-1}$. Este grupo incluye a la mayoría de los iones divalentes de la primera serie de los metales de transición, con excepción del V^{2+} y los que ya clasificados en el grupo I. Además del Mg^{2+} y los lantánidos (+3).

III. La rapidez de intercambio de agua en la esfera de hidratación es del orden de $1 \text{ a } 10^4 \text{ seg}^{-1}$. Los iones trivalentes de los metales de transición de la primera serie, además del V^{2+} , el Al^{3+} y el Be^{2+} .

IV. En esta categoría se encuentran los iones cuya k es del orden de $10^{-3} - 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$. El Cr^{3+} , el Co^{3+} , el Rh^{3+} , el Ir^{3+} y el Pt^{2+} son elementos de esta categoría.

Al igual que muchos otros fenómenos termodinámicos y cinéticos, existen numerosos factores que determinan el comportamiento del ion ante la sustitución. Una tendencia

muy clara observada en la clasificación anterior, es que a medida que los iones son mas pequeños, la rapidez de intercambio disminuye, sugiriendo esto que el proceso se encuentra dominado por la carga efectiva en el ion o alguna otra propiedad relacionada con esta.

La cinética característica para cada ion, se pone de manifiesto cuando se analiza la información que mediante diferentes técnicas espectroscópicas se puede obtener de ellos.

Si se compara de manera simultánea la ventana temporal accesible a cada técnica y el tiempo medio de residencia de una molécula de H_2O en la esfera primaria de solvatación de un ion, se comprenderá mas claramente por que existe tanta dispersión en cuanto a los resultados para la solvatación de algunos iones, especialmente aquellos que intercambian H_2O rapidamente. Un aspecto mas importante, es que este análisis permite determinar la especie solvatada que una técnica "ve", y distinguir entonces entre especies termodinámicas y especies cinéticas.

Con ayuda de métodos teóricos de simulación como la Dinámica Molecular, se han calculado los coeficientes de autodifusión para moléculas de agua en presencia de diferentes iones [34]. Estos resultados se han comparado con los derivados de experimentos de dispersión incoherente cuasielástica de neutrones (QUENS) y experimentos de relajación en resonancia magnética nuclear.

Si la función de correlación se calcula como la probabilidad de encontrar un átomo de hidrógeno de una molécula de H_2O en la posición r a un tiempo t , cuando se sabe que ese mismo hidrógeno, partió del origen a $t = 0$ recibe el nombre función de autocorrelación. La comparación entre la teoría y el experimento se establece en términos de las funciones de autocorrelación.

$$G_H^{self}(r, t) = \frac{1}{(4Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad [2 - 35]$$

donde D es el coeficiente de difusión translacional. Para disoluciones iónicas en agua, la ley de dispersión obedece un forma Lorentziana, dominada por el término que corresponde al hidrógeno.

$$S_H^{self}(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Dk^2}{(Dk^2)^2 + \omega^2} \quad [2 - 36]$$

Esta ecuación es válida si los hidrógenos de la disolución se comportan todos de manera similar, i.e., no hay diferencia entre los asociados al ion y los del bulto, para el límite de intercambio rápido. Algunas disoluciones como la de $LiCl$ 5M, fueron ajustadas satisfactoriamente con esta aproximación mientras que disoluciones como $NiCl_2$ y $MgCl_2$ no pudieron ser reproducidas por el límite de intercambio rápido.

En el caso de que resultara posible distinguir dos tipos de moléculas de agua con $D_1 \neq D_2$, la ley de dispersión tendría la forma de

$$S_H^{self}(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{x_1 D_1 k^2}{(D_1 k^2)^2 + \omega^2} + \frac{x_2 D_2 k^2}{(D_2 k^2)^2 + \omega^2} \right) \quad [2 - 37]$$

Las moléculas con D_1 se encuentran asociadas al ion y su tiempo de residencia es de alrededor de dos o tres ordenes de magnitud mayor que el del experimento ($10^{-9} sec^{-1}$)

por lo cual es posible hablar de un límite de intercambio lento donde $D_1 \simeq D_{M+}$. Si se considera que las moléculas de la zona secundaria se encuentran en intercambio rápido con el bulo del disolvente, x_1 únicamente incluye a las moléculas de la solvatación primaria y D_2 se aproxima a

$$\bar{D}_2 = \frac{x_{sec} D_{sec} + x_o D_o}{x_2} \quad [2 - 38]$$

Al despreciar la existencia de una zona secundaria ($D_2 = D_o$), no fué posible reproducir los resultados experimentales. Para iones de intercambio lento es entonces claro la existencia de una segunda zona cuyas propiedades dinámicas son influenciadas por la presencia del catión.

2.5. Métodos experimentales para el estudio de disoluciones iónicas

El estudio de las propiedades de disoluciones acuosas, puede ser analizado mediante el uso de varios procedimientos experimentales que han sido diseñados con objeto de producir evidencia que demuestre un cambio estructural. Existe una gran variedad de dichos métodos que ya han sido aplicados en específico al estudio de especies iónicas hidratadas.

Muchos de ellos han sido empleados desde hace varias décadas y a la luz de los resultados obtenidos por técnicas novedosas de mayor resolución sus conclusiones pueden parecer si no erróneas, por lo menos obsoletas. En esta sección se intenta dar una visión muy general de los métodos experimentales, haciendo hincapié en el origen y las suposiciones efectuadas durante el modelado de los resultados como antecedente de sus conclusiones.

Un análisis más detallado de los métodos, puede encontrarse en el libro de J. Burgess [25] y las referencias allí citadas. Para los métodos de difracción, la recopilación hecha por M. Magini [35] resulta excelente.

Se han agrupado aquí los métodos en cuatro secciones de acuerdo a los principios de la técnica que utilizan:

- Métodos de transporte
- Métodos termodinámicos

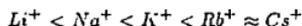
- Métodos espectroscópicos
- Métodos de difracción

2.5.1. Métodos de transporte

Los métodos basados en propiedades de transporte de los iones en disolución son de las primeras técnicas que fueron utilizadas para el estudio este fenómeno. Estos métodos electroquímicos están basados en la medición muy precisa que puede hacerse de números de transporte y conductividades de electrolitos. El punto crítico, como se verá en cada uno, consiste en separar las contribuciones de cationes y aniones, problema similar al que se enfrenta uno en la determinación de potenciales termodinámicos para iones.

-Números de transporte

Los números de transporte se pueden determinar básicamente de tres maneras; mediante una celda de Hittorf, una celda de paredes móviles o mediante medidas de e.m.f. El movimiento del disolvente con los iones, es seguido en el cambio de la concentración de un soluto inerte (no iónico) en la vecindad de los electrodos. Al determinar t_+ y t_- para cationes y aniones respectivamente, se encuentra que reflejan el grado de solvatación de cada uno. El ion con menor número de transporte será el que tenga restringida mayormente su movilidad, debido a la solvatación. Esto se encuentra de acuerdo con la tendencia observada para iones alcalinos



Los números de solvatación se han calculado separando la cantidad de agua total transportada en las contribuciones del anión y del catión. Se hace la suposición de que el número de solvatación para Cl^- es 4 ó 5 y con esto se hace la asignación para los cationes. También ha sido utilizado para disolventes no acuosos, con la suposición de que el número de solvatación para iones del tipo R_4N^+ es cero. Este método es dependiente de la concentración del electrolito.

Sus resultados han sido relativamente buenos en disolventes con constante dieléctrica grande y en concentraciones en que no se presente agregación de iones.

Los números de solvatación así calculados reflejan, tanto la solvatación primaria como la secundaria. Dado el tipo y el origen de la suposición hecha por el método, no se puede esperar un refinamiento substancial al mismo. Este método sin embargo, utilizado como una primera aproximación en disolventes no acuosos, resulta una herramienta útil y económica.

-Conductividad iónica

Las conductividades iónicas equivalentes λ_+^0 y λ_-^0 , que se obtienen de $\Lambda^0 = t_+ \lambda_+^0 = t_- \lambda_-^0$, dependen del tamaño efectivo de los iones, es decir el tamaño del ion solvatado, al hablar de tamaño efectivo por lo general se refiere también al disolvente que se le encuentra asociado, en el caso de agua, moléculas fuertemente polarizadas, cuya dinámica no es igual a la del seno del disolvente. Este efecto compensa también el aumento de la carga de M^{2+} a M^{3+} .

Una vez que λ_{\pm}^0 han sido establecidas, existen dos métodos para determinar los números de solvatación, el primero de ellos es el de determinar las movilidades iónicas y el otro el determinar las conductividades en presencia de un ácido fuerte.

La movilidad iónica se encuentra relacionada con la conductividad

$$u_{\pm} = \frac{\lambda_{\pm}^0}{F} \quad [2 - 39]$$

y si se aplica la Ley de Stokes, es posible conocer el radio de la entidad móvil en la disolución.

$$r = \frac{1}{6\pi\eta u} \quad [2 - 40]$$

Haciendo algunas aproximaciones al tamaño de la molécula de disolvente, el empaquetamiento y los efectos de electroconstricción, es posible calcular el número de moléculas que acompañan al ion en su recorrido.

La validez de la utilización de la Ley de Stokes siempre se ha puesto en duda ya que esta ley se aplica a partículas esféricas que se mueven en un medio hidrodinámico sin fricción, descripción que en muy poco asemeja la situación de un ion en una disolución acuosa.

La dependencia de la conductividad de la concentración en disoluciones que contienen sales metálicas y un ácido presenta una discontinuidad. Gusev [25] propuso que después de la concentración marcada por la inflexión no hay agua que no este participando en la solvatación de alguna especie y tampoco para transportar protones a través de la disolución. La relación molar agua:cación a dicha concentración, da una indicación del número de solvatación del catión.

Los resultados obtenidos por el método de Gusev, parecen indicar solvatación primaria y en ocasiones, algo de la secundaria, esto puede ser originado por el hecho de que al trabajar a concentraciones elevadas, la formación de pares iónicos donde se compartan algunas moléculas de las esferas de solvatación resulta posible.

Este método ha sido utilizado para disolventes no acuosos, sin que los resultados puedan calificarse más allá de indicativos. En agua los resultados que se obtienen para algunos iones, reflejan tanto la solvatación primaria como parte de la secundaria, mientras que para otros el valor obtenido resulta inferior a la observación por otras técnicas para únicamente la solvatación primaria.

-Viscosidades.

La viscosidad de un disolvente, se ve afectada por la disolución en él de compuestos iónicos. Este efecto puede ser producto de los efectos a corto y largo alcance producidos por el ion. Las moléculas asociadas a él en su esfera primaria y aún en la secundaria, se encuentran afectadas en su movilidad.

Para disoluciones acuosas existe una ecuación empírica que relaciona la η de la disolución, con η_0 del agua pura.

$$\eta = \eta_0(1 + A\sqrt{c} + Bc) \quad [2 - 41]$$

los coeficientes A y B son característicos para cada electrólito. Los significados físicos de ellos han sido asignados empíricamente. Para A , las interacciones ion-ion y para B las interacciones ion-disolvente. Dada la importancia que el carácter de B puede tener, muchísimo trabajo se ha vertido en su análisis y comparación entre diferentes iones, sin que se llegue a resultados conclusivos[25].

2.5.2. Métodos termodinámicos

La determinación de los potenciales termodinámicos, para la solvatación de sales, es de los métodos experimentales que con mayor precisión cuentan. Dependiendo de la solubilidad de la sal estudiar, existen dos rutas a seguir para determinar la entalpía de solvatación de la sal.

$$\Delta H_{solvatacion} = \sum \Delta H_{solvatacion} M^+ X^- \quad [2 - 42]$$

Para sales muy solubles en el disolvente de estudio, la medición de ΔH se efectúa directamente a través de un método calorimétrico. Si la sal es poco soluble, ΔH se obtiene de manera indirecta vía la isócara de Van't Hoff. A partir de medidas de solubilidad a diferentes temperaturas se determina la dependencia de K_s con la temperatura y

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_s$$
$$\frac{\partial K_s}{\partial 1/T} = -\frac{\Delta H}{R}$$

En el caso de las sales muy poco solubles $\gamma_{\pm} \approx 1$ por lo cual la ecuación anterior es válida. En el caso de sales más solubles $\gamma_{\pm} < 1$ y el cálculo de ΔH deberá contener un término de la dependencia de γ con la temperatura, lo cual implica que se debe conocer γ a diferentes T.

Cualquiera de los dos métodos utilizados lleva a obtener $\Delta H_{disolucion}$ para derivar de allí $\Delta H_{solvatacion}$, es necesario conocer la entalpía de red cristalina.

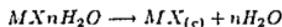
La entropía se obtiene de ΔG y ΔH . Afortunadamente existe en la literatura gran cantidad de información tanto de solubilidades como de entalpías de disolución, de diferentes sales en agua. La información correspondiente a disolventes no acuosos también es grande.

A partir de cálculos de entropía de solvatación, medidas de volumen molar y compresibilidad de disoluciones iónicas, se ha intentado obtener una visión estructural de las especies solvatadas.

-Entropías de solvatación

En el caso de las entropías de solvatación de cationes, se supone que esta proviene únicamente, del entorno inmediato al ion, es decir, de las moléculas que constituyen su solvatación primaria.

Al comparar los valores de $T\Delta S^\circ$ para



se encuentra que son prácticamente del mismo tamaño ($\approx 1.8 \text{ kcal/mol}^{-1}$). Esto extrapolado a disoluciones, indicaría que llevar una molécula del seno del disolvente a la esfera de solvatación del ion, provoca una pérdida de entropía equivalente a la de congelar una molécula. Este método únicamente se aplica a disoluciones acuosas. Los valores obtenidos son mayores que los encontrados por otras técnicas con mayor resolución para la zona primaria. El error procede precisamente de la consideración de que el ion únicamente tiene influencia en la primera esfera de hidratación, despreciando así al resto del disolvente.

-Volumen molar

El volumen molar de una especie en disolución, puede calcularse a partir de medidas precisas de la densidad de la disolución. Si el soluto es un compuesto iónico, la separación de la contribución del anión y del catión, como en otras ocasiones, no es sencilla. Frecuentemente se ha partido de suposiciones como $\bar{V}_{H^+} = 0$, cuya validez es cuestionable. Existen pocos resultados de la obtención de números de solvatación n a partir de \bar{V} .

-Compresibilidad

La medición de la compresibilidad de disoluciones iónicas para posteriormente extraer los números de solvatación, se basa en el hecho de que la compresibilidad de una disolución iónica disminuye con respecto a la del disolvente puro debido a que las moléculas que solvatan al ion están sometidas a la fuerza del campo de este y por tanto no pueden comprimirse más (electroconstricción).

Este método presenta la misma problemática que los anteriores, la cual es separar las contribuciones del anión y del catión. Los resultados que se obtienen para números de solvatación, por lo general son valores más grandes que los determinados por otras técnicas

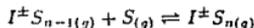
para solvatación primaria, muy probablemente debido al hecho de que el campo del ion, no afecta únicamente a una primera esfera de hidratación, sino que su efecto se extiende más allá en la disolución.

2.5.3. Métodos espectroscópicos

De este tipo de métodos, se ha obtenido información muy valiosa, sin embargo al ser cambios estructurales el tipo de objetivos que se persiguen con ellos y para que estos cambios sean observables (detectados por la sensibilidad de la técnica) al comparar con el disolvente puro por ejemplo, es necesario utilizar concentraciones elevadas de soluto, de manera que en ocasiones resulta inevitable la aparición de efectos producidos por iones vecinos cuyos efectos estructurales se empalman y la formación de pares iónicos. Esta dificultad no se presenta en los métodos termodinámicos o de transporte los cuales trabajan con disoluciones de concentración baja generalmente.

2.5.3.1. Espectrometría de masas

Como se mencionó en la sección 2.1.1., el uso de esta técnica, permite obtener de manera indirecta las constantes de equilibrio



que posteriormente conducen a $\Delta G_{n-1,n}^{\circ}$, $\Delta H_{n-1,n}^{\circ}$. Este tipo de estudios, fué iniciado alrededor de 1970 y hasta la fecha ha producido gran cantidad de información relativa a la interacción ion-disolvente (o ligante).

El método utilizado generalmente para el estudio de cúmulos del tipo $[M(S)_n]^{p+}$, donde S puede ser agua u otro disolvente, consiste en generar M^{+} en fase gaseosa, en presencia de un gran exceso de vapor del ligante ($P= 500-1500$ Pa). La formación de $[M(S)_n]^{p+}$ ocurre de manera espontánea. Las moléculas de disolvente se encuentran en equilibrio con los alrededores de la cámara de ionización y se permite que transcurra un tiempo adecuado para que los iones y los cúmulos alcancen el equilibrio, sin que haya una pérdida significativa de ellos por reacciones con las paredes del recipiente o con iones de signo contrario. Lo anterior se logra al asegurar que el trayecto libre de difusión de los iones a través del vapor de ligante sea corto, además de que la abundancia de los iones es muy baja.

Los iones y los solvatos iónicos, salen de la cámara de alta presión a través de un

orificio hacia la zona de detección del aparato la cual se encuentra a muy baja presión [20]. Diferentes arreglos experimentales se han hecho con objeto de maximizar la detección de los solvatos y evitar su descomposición previa a la detección. También la generación de iones ha sido modificada [36], para estudiar iones con cargas múltiples, ya que el segundo potencial de ionización para algunas especies, es mayor que la energía de ionización para el ligante, lo cual conduce a otro tipo de procesos del tipo de transferencia de carga.

Dado que los iones con carga múltiple existen en disolución, el estudio de los mismos se puede efectuar con la transferencia de ellos de la fase líquida a la gaseosa. La transferencia, es un proceso técnicamente difícil que recientemente fué posible realizarlo mediante una técnica llamada electrospray, en la cual se utilizan disoluciones de electrolitos de concentración $10^{-5} - 10^{-4}M$.

Las constantes de equilibrio se calculan a partir de la relación de intensidades I_n/I_{n-1} , y dado que es posible modificar la temperatura de la cámara de reacción así como su presión, un estudio amplio de la reacción es posible.

Se observó [36] que n es más grande para $[M(S)_n]^{2+}$ que para $[M(S)_n]^+$ y disminuye aunque de manera menos pronunciada a medida que el radio del ion aumenta, nada extraordinario, ya que esto ha sido predicho por todos los modelos, pero resulta interesante el hecho de que si se inducen colisiones del solvato con especie inerte (Ar), es posible distinguir las moléculas de la solvatación primaria, ya que estas se encuentran unidas al ion más fuertemente y no son desplazadas durante la colisión.

A pesar de que la técnica ofrece un alcance limitado, los resultados que se han obtenido, no solo son cuantitativamente interesantes, sino que a medida que se refinan, su aportación cualitativa a la visión microscópica de la solvatación es más valiosa.

Este es un método que brinda la oportunidad de establecer comparaciones poco accesibles por otros procedimientos, ya que son pocas las limitaciones que se ponen a la naturaleza del ligante (disolvente) a utilizar y los iones pueden ser desde especies *tradicionales* hasta iones cuya existencia en condiciones normales no es detectable, pero que su estudio tiene relevancia en áreas como química de la atmósfera y astrofísica [37].

2.5.3.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN), es una de las técnicas que más ampliamente puede ser aplicada al estudio de disoluciones iónicas, ya que en teoría para cualquier disolución es posible estudiar el o, los núcleos del soluto y/o los núcleos del disolvente por separado. La forma más directa de analizar el fenómeno, consiste en la observación del núcleo que establece la interacción con el ion, sin embargo como la mayoría de los disolventes tienen átomos de hidrógeno y técnicamente la 1H RMN no ofrece gran dificultad,

numerosos estudios han sido realizados con la información proveniente de este tipo de experimentos.

Esta técnica ofrece resultados cuyo análisis puede aportar información acerca de la estructura del disolvente alrededor del ion, de los efectos producidos por el ion en la dinámica del disolvente y sobre la fuerza de la interacción ion-disolvente. Las dos primeras proporcionan información de tipo cuantitativa y el último aspecto únicamente es posible obtener información cualitativa.

Existen cuatro características del fenómeno de resonancia que reflejan un algún aspecto de la solvatación, ellas son; el desplazamiento químico δ , el área de la señal, el ancho de la señal y las constantes de acoplamiento.

Antes de analizar el comportamiento de cada una de ellas en disoluciones iónicas, es necesario señalar algunas de las limitaciones que esta técnica ofrece.

En la sección 2.4.2. se habló de la evidencia existente acerca de los fenómenos dinámicos que se llevan a cabo en disolución y la rapidez con la que algunos iones metálicos intercambian las moléculas que lo rodean en una primera zona de solvatación (hidratación) por otras del seno del disolvente. En relación a RMN, se puede añadir que serán detectables los fenómenos cuya duración sea mayor que el tiempo asociado a la frecuencia de observación del núcleo de interés.

En un sistema que contiene el disolvente, el catión y el anión de la sal, pueden presentarse señales correspondientes a los varios tipos de interacciones que se pueden establecer. Sin embargo no todas ellas son detectables ya que por ejemplo: El intercambio de moléculas de disolvente entre la región secundaria de solvatación y el seno del disolvente, siempre será muy rápida como para ser observada por RMN, por lo cual la información obtenida corresponderá de manera directa a la solvatación primaria. Se ha observado por otras técnicas además de RMN, que el intercambio alrededor de los aniones es también rápido y por tanto no observable. Por último, son pocos los casos en los que el intercambio de disolvente es suficientemente lento a temperatura ambiente. Para lograr una buena observación se requiere disminuir la temperatura.

En el caso de disoluciones acuosas, cuando no se ha logrado un abatimiento adecuado del punto de fusión, a la concentración de sal agregada, es necesario agregar acetona. La cual no competirá de manera importante con agua de hidratación si la relación agua:catión es mucho más grande que la relación con acetona [38].

-Desplazamiento químico

El desplazamiento químico de un núcleo, depende del ambiente electrónico que lo rodea. Al analizar el efecto que sobre δ de un núcleo del disolvente tendrá un ion (catión en particular), deberá distinguirse si se trata de un ion diamagnético o paramagnético, ya que la magnitud de los efectos producidos por iones diamagnéticos son mucho menores que los producidos por los paramagnéticos, pero su observación dependerá del núcleo que se

estudia.

El principal factor que origina la modificación del desplazamiento químico de los núcleos del disolvente, es el campo eléctrico generado por el ion, este polariza las moléculas que lo rodean atrayendo hacia él la densidad electrónica y provocando que la pantalla diamagnética que rodea por ejemplo, a los átomos de hidrógeno en una molécula de agua disminuya por lo cual, la resonancia de esos núcleos ocurrirá a campos más bajos que la del seno del disolvente.

La magnitud de la diferencia en desplazamiento químico del seno del disolvente y de las moléculas que rodean al ion, depende de la relación carga radio del ion.

Para algunos iones (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) se ha observado que existen algunas irregularidades en la correlación carga radio- δ , lo cual lleva a suposiciones acerca de diferentes geometrías de la especie hidratada. Aunque esto podría ser corroborado por otra técnica (Difracción de neutrones), la existencia de estas irregularidades, es indicativo de que existe algún otro efecto paralelo al efecto principal que es el campo del ion.

Puesto que al estudiar la hidratación es posible analizar la resonancia de 1H o de ^{17}O , sería de esperarse la observación de la señal de solvatación en ambos núcleos, pero no siempre sucede así ya que la señal de ^{17}O es muy ancha y el desplazamiento provocado por iones diamagnéticos no es lo suficientemente grande como para distinguirla de la señal del seno, pero para iones paramagnéticos como ya se mencionó el efecto sobre δ es más grande y la resonancia de ^{17}O , es la adecuada para estudiar este tipo de iones. Sin embargo, existe un truco que permite utilizar RMN ^{17}O para observar la solvatación de iones diamagnéticos, está inspirado en los reactivos de desplazamiento que se utilizan para otro tipo de problemas. Consiste en agregar una pequeña cantidad de una sal de un metal paramagnético, el cual se sabe que tiene un intercambio de disolvente muy rápido (Co^{2+} , Eu^{3+}), de esta forma no producirá una señal originada por su solvatación, pero causará un desplazamiento en la señal del seno, las moléculas en la primera capa de hidratación del ion diamagnético no serán afectadas por el otro catión y su señal, permanece en la posición original.

-Área bajo las señales

El área bajo el pico, es directamente proporcional al número de núcleos que la originan, por lo cual, calcular los números de coordinación o de solvatación primaria es un procedimiento directo, que no ofrece complicación. Una única recomendación es que la disolución deberá ser lo suficientemente concentrada como para que la relación entre el agua de solvatación y el agua de seno de señales de tamaño razonable.

Los números de solvatación así obtenidos coinciden muy bien con los que métodos estructurales como rayos X o difracción de neutrones producen. La accesibilidad de esta técnica, ha permitido obtener los números de solvatación de algunas especies en disolvente no acuosos, siendo además sumamente útil la caracterización temporal de la solvatación

en estos medios.

-Tiempos de relajación

Otro parámetro del cual es posible obtener información acerca de la solvatación, es el ancho de la señal en el espectro de RMN. Este parámetro refleja el tiempo de relajación del sistema y el mecanismo por el cual se efectúa.

La variación en el tiempo de los componentes de la magnetización de un núcleo dependen del tipo de interacción que este tenga con sus alrededores; interacción dipolar con otros núcleos o pares de electrones, interacción del cuadrupolo eléctrico con el gradiente de campo generado por todos los vecinos. La fuerza de las interacciones, depende de la configuración del sistema y dado que esta sufre fluctuaciones térmicas muy rápidas en los líquidos por tanto la fuerza de las interacciones también fluctúa rápidamente, originando la relajación de los núcleos. Existen de manera general dos mecanismos por los cuales un sistema se puede relajar, uno de ellos es por interacción spin-lattice y otro spin-spin, caracterizadas temporalmente por T_1 y T_2 respectivamente. Tanto T_1 como T_2 pueden ser medidos experimentalmente mediante pulsos de radio frecuencia o técnicas de spin-eco [39]. T_2 puede ser también calculado a partir del ancho de la señal a través de las ecuaciones de Bloch

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2} \Delta\omega_{1/2} \quad [2 - 43]$$

donde $\Delta\omega_{1/2}$ es el ancho de la señal como frecuencia angular. El tiempo de relajación del 1H es del orden de segundos en agua pura, en presencia de iones paramagnéticos en disolución, este se vuelve mucho más corto, T_1 y T_2 son afectados. La interpretación de este hecho es complicada. Como se mencionó anteriormente, son varios los factores que afectan la relajación. En RMN 1H para iones paramagnéticos es posible distinguir dos categorías:

- Iones cuya relajación es dominada por las moléculas que lo solvatan.
- Iones cuya relajación es afectada por la relajación del spin de sus electrones no apareados.

En disoluciones iónicas, el ancho de la línea está dado por la siguiente expresión

$$\frac{1}{T_2} = \frac{X_A}{T_{2A} + \tau_A} + \frac{X_B}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_s} \quad [2 - 44]$$

donde X_A y X_B son la fracción de núcleos en la primera zona y el seno respectivamente. $1/\tau_A$, es la rapidez del intercambio entre el agua coordinada y el seno, $1/T_{2A(B)}$ es la constante de relajación para las moléculas de la solvatación y del seno respectivamente. $1/\tau_s$ es el tiempo de relajación de spin de los electrones desapareados.

Para los iones de la primera categoría son dominantes los primeros dos términos y para la segunda el tercero lo es. La dependencia de T_2 de la temperatura, es indicativa del tipo de mecanismo que domina la relajación [39] y la determinación de la misma ha

sido utilizada para calcular τ_A para algunos iones. De esta manera se ha encontrado que iones como Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+} , pertenecen a la segunda categoría, mientras que Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , son iones de la primera categoría.

T_1 de ^1H ha sido utilizado como un índice estructural de la disolución. El valor de T_1 crece proporcionalmente con el aumento de estructura del disolvente, esto ha sido muy utilizado para estudiar la hidratación de iones grandes como Cs^+ y Rb^+ , cuyo T_1 es pequeño debido a la gran fluidez del disolvente alrededor de los iones.

-Constantes de acoplamiento

Las constantes de acoplamiento observadas para la hidratación de cationes paramagnéticos, permite obtener una idea de la interacción catión- disolvente, ya que A/h indica la densidad de spin de los electrones desapareados está deslocalizada del metal hacia el disolvente. Las medidas de A/h en ^{17}O son mejor sensor de lo anterior que las correspondientes de ^1H . La inclusión de algunas suposiciones, permite separar las contribuciones σ y π a la deslocalización electrónica y sugerir la covalencia en la hidratación de algunos iones como Be^{2+} .

2.5.3.3. Espectroscopía Raman

La utilidad de la espectroscopía Raman en estudios fisicoquímicos, se debe principalmente a dos razones:

- La aparición de señales en la región del Raman y su relación de depolarización, que en conjunción con el espectro de infrarrojo, permite clasificar la geometría de las especies moleculares de acuerdo a su grupo de simetría.
- La intensidad de una señal en el espectro de Raman, es proporcional a la concentración molar de la especie que la origina.

Por estas razones, el estudio del espectro Raman de un sistema, proporciona información tanto de su naturaleza molecular como de su concentración en la disolución. Además de permitir caracterizar uniones intermoleculares.

En una disolución el número posible de interacciones que se pueden establecer entre un soluto y el disolvente, es muy grande, además de considerar que un soluto puede dar lugar a numerosas especies en disolución ya sea por efecto de la temperatura, la concentración, etc. Es por eso que los estudios por espectroscopía de Raman, se pueden clasificar en dos

grupos:

- Estudios sobre los cambios y transiciones que el soluto sufre en disolución.
- Estudios sobre los efectos en el disolvente, inducidos por la presencia de solutos (en especial solutos iónicos)

El primer tipo de estudios presenta algunas limitaciones, ya que únicamente pueden estudiarse solutos que presenten transiciones activas en Raman, es decir, únicamente solutos poliatómicos. Si las disoluciones de interés son de electrólitos, es claro que las más simples de ellos no podrán ser analizadas desde este punto de vista.

Dado que los iones monoatómicos aislados, no tiene espectro de Raman, el espectro de una disolución de ellos, representará claramente el efecto que estos tienen sobre las propiedades dinámicas del agua [40].

El espectro del agua líquida pura presenta tres bandas importantes.

I. $3000-3700\text{ cm}^{-1}$. Es una banda ancha que se atribuye a la elongación del enlace $O-H$ intramolecular. Su forma se debe a la presencia de enlaces intramoleculares del tipo $H-O-H$ (puentes de hidrógeno)

II. 1640 cm^{-1} Es una banda de baja intensidad, asignada a la flexión de la molécula de agua.

III. 1000 cm^{-1} hacia frecuencias menores. Las señales de baja frecuencia se han asociado a las vibraciones intermoleculares de especies asociadas con puente de hidrógeno. El hombro en 190 cm^{-1} , se considera un estiramiento del puente de hidrógeno.

Se sabe que la región del espectro abajo de 1000 cm^{-1} , corresponde a vibraciones originadas por agregados de 5 moléculas de agua, cuatro periféricas a una central, en un arreglo tetraédrico, y unidas por puentes de hidrógeno con una simetría aproximadamente C_{2v} . Experimentalmente se observó que esta señal es sensible a la temperatura y que un aumento de esta provoca una disminución de su intensidad, explicable como la disminución en la concentración de dichos agregados.

Al agregar un soluto iónico, también se observa una modificación de dicha zona, como se observa en la [41] diferente al efecto de la temperatura. Este efecto está directamente relacionado con el tamaño del ion y además, es más pronunciado el efecto producido por aniones que por cationes.

Otro efecto notable es la aparición de nuevas entidades dinámicas en la disolución, las esferas de hidratación de los iones, cuya presencia se observa como la aparición de nuevas bandas en el espectro isotrópico.

Las modificaciones en la banda I, i.e. la disminución de la intensidad de la banda de 3250 cm^{-1} y un ligero corrimiento a frecuencias más altas del máximo del pico, pueden ser debidas a un aumento en el número de enlaces $O-H$ que no participan en la formación

de puentes de hidrógeno.

Resulta muy curioso el hecho que numerosos autores han encontrado que el efecto de los cationes sobre la estructura observable en Raman sean tan pequeños, se ha sugerido que esto se deba posiblemente a que la interacción entre cationes y agua, es más de origen electrostático a diferencia de la de los aniones cuyo carácter covalente, parece importante.

2.5.3.4. Espectroscopía del infrarrojo

Las vibraciones de elongación de la molécula de agua, son en principio, excelentes sensores para la solvatación de iones en disoluciones acuosas. Se ha observado que estas vibraciones, son sumamente sensibles al grado de interacción por puentes de hidrógeno que puedan existir en un ambiente local y dada la escala temporal de estas (10^{-11} seg) son adecuadas aun para observar eventos cuya duración es muy corta. Sin embargo su utilidad se ve limitada por el hecho de que las señales de estiramiento del agua líquida son extremadamente anchas e intensas, además de estar complicadas por otras interacciones vibracionales.

En los estudios por infrarrojo de disoluciones iónicas acuosas, con frecuencia se prefiere elegir como disolvente una mezcla de HDO en H_2O . Para HDO a $25^\circ C$ es posible distinguir dos señales de estiramiento, una a 2505 cm^{-1} (OD) y otra a 3420 cm^{-1} (OH).

En las disoluciones de electrólitos estas bandas son generalmente anchas y con un solo pico, pero para algunos aniones (ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^-) se observó [42] que las señales se dividían en dos componentes, además de modificarse su intensidad y sufrir un corrimiento en la posición del máximo. La banda de 3420 cm^{-1} (A), aumenta su intensidad, y la posición de su máximo se desplaza. Se encontró que la dirección y magnitud del desplazamiento es dependiente del anión y en menor grado también del catión. La intensidad de la señal en 2505 cm^{-1} (B) disminuye al aumentar la concentración de las sales mientras que su ancho se incrementa.

Los efectos sobre la señal A, han sido explicados basando su origen en la interacción de HDO con aniones. Y el efecto que diferentes aniones tienen sobre el desplazamiento de su máximo se ha dicho [43] que obedece a modificaciones en la fuerza de los puentes de hidrógeno. *i.e.* aniones que provocan desplazamientos a frecuencias más altas se dice forman puentes de hidrógeno más fuertes que aquellos que desplazan la señal a frecuencias menores. Para los cationes el efecto es menos sistemático pero se observó un corrimiento a frecuencias mayores que sigue el orden $M^{3+} > M^{2+}, M^+$

Los posibles orígenes de las modificaciones en la banda de 2505 cm^{-1} del espectro son atribuidos [42] a la superposición de las bandas provenientes de HDO en las esferas de solvatación de los iones y el seno del disolvente. La diferente posición de las mismas explica

a que se debe el ensanchamiento de la señal y la disminución en la intensidad obedece a la disminución de agua seno del disolvente al aumentar la concentración de la sal.

Al trabajar con disoluciones tan concentradas existe una posibilidad muy alta de que en el medio se encuentren presentes pares iónicos, tanto de contacto (esfera interna) como pares que comparten el disolvente (esfera externa). Existen varios trabajos cuyo propósito es distinguir entre ambos y han encontrado que las frecuencias de vibración del agua en dichos sistemas coincide muy claramente con las frecuencias para hidratos cristalinos.

Todo lo anterior lleva a identificar cuatro componentes primordiales del espectro de *HDO* en electrólitos

- Moléculas interaccionando directamente con aniones
- Moléculas que interaccionan en la esfera de solvatación del catión.
- Moléculas del seno del disolvente
- Moléculas que forman parte de un par iónico siendo vecinas simultáneamente del anión y del catión.

Estas cuatro componentes tendrán diferente peso específico en el espectro total, dependiendo de la concentración del electrólito, por lo cual, para caracterizar todas las posibles especies que se pueden presentar en disolución, es necesario efectuar un estudio completo a diferentes concentraciones del electrólito.

La información que se obtiene en principio es puramente cualitativa, sin embargo a medida que se tiene un mejor modelo para agua líquida, las predicciones que se pueden hacer sobre el efecto de una determinada especie mejoran.

2.5.3.5. Espectroscopía Ultravioleta Visible

Este tipo de espectroscopía, permite obtener información de la solvatación, principalmente para un grupo especial que son los cationes de metales de transición.

Para cualquier configuración de d^1 a d^9 es posible observar bandas de absorción en la región del visible y cercanas al ultravioleta. La energía de estas bandas, refleja la fuerza de la interacción entre iones metálicos y el disolvente que los coordina.

Información de la interacción, se puede obtener ya sea del desdoblamiento del campo Dq o del parámetro de Racah. La manera apropiada para determinar Dq depende del ion. En iones d^1 y d^9 la presencia de una sola banda lo hace directo, pero de d^2 a d^8 , la aparición de múltiples bandas así como la posible irregularidad de la geometría, hace que la elección de la señal adecuada para calcular Dq no sea directa.

La ventaja de este método es que puede ser aplicado a disoluciones acuosas y no acuosas. A pesar de que el número de coordinación no se obtiene directamente, el proponer una geometría determinada involucra la suposición de n , la cual con frecuencia resulta acertada, ya que la diferencia de un espectro de una especie tetraédrica con respecto a una octaédrica es grande.

2.5.4. Métodos de difracción

Una representación esquemática de un experimento de difracción es la siguiente:

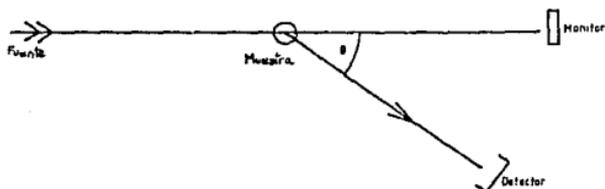


Fig. 2.9. Diagrama esquemático de un aparato de difracción

que consiste de una radiación incidente con vector de onda \vec{k}_0 y energía E_0 , el cual después de interactuar con la muestra sale nuevamente al espacio con \vec{k} y E . El proceso de dispersión, esta caracterizado por una transferencia de momento

$$\hbar\vec{s} = \hbar\vec{k} - \hbar\vec{k}_0 \quad [2 - 45]$$

($\hbar s$, se utiliza para rayos X, $\hbar Q$, para neutrones y $\hbar k$ para electrones)

La transferencia de energía que acompaña a la transferencia de momento

$$\hbar\omega = E - E_0 \quad [2 - 46]$$

Ocurren generalmente, dos tipos de dispersión, la dispersión elástica y la inelástica. La primera de ellas, esta relacionada con la estructura estática de la muestra mientras que

la segunda refleja la dinámica del medio. Con el fin de determinar la estructura estática de una disolución deberá evaluarse la contribución inelástica y restarse, ignorarse o evaluarse según corresponda.

Para una radiación de longitud de onda λ , dispersa en un ángulo θ

$$\mathbf{k} = 4\pi \sin(\theta/2)\lambda^{-1} \quad [2 - 47]$$

\mathbf{k} es una de los parámetros más importantes de experimento y es necesario para obtener las funciones de correlación radial. Para un sistema de dos especies α y β , los factores de estructura parcial, permiten describir la estructura del medio alrededor por ejemplo de la partícula α ; es decir la correlación entre α y β en el espacio de \mathbf{k} [44]

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = 1 + \frac{4\pi N}{kV} \int_0^\infty dr [g_{\alpha\beta}(r) - 1] r \sin \mathbf{k}r \quad [2 - 48]$$

$g_{\alpha\beta}$, se obtiene a partir de la transformada de Fourier de la ecuación anterior y a su vez esta, se obtiene de las intensidades de la radiación dispersa a ángulos θ de la radiación incidente.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \left[\sum_{\alpha} c_{\alpha} f_{\alpha}^2 + \left(\sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} S_{\alpha\beta}^{-1} \right) \right] \quad [2 - 49]$$

El segundo término dentro del paréntesis cuadrado, recibe el nombre de función total de estructura o factor de estructura $F(\mathbf{k})$ y las f_i , son los factores de dispersión de los átomos tipo i .

En la práctica para disoluciones acuosas de sales del tipo MX , $F(\mathbf{k})$ contiene diez términos aditivos, provenientes de las diez posibles correlaciones, y no se obtiene directamente, sino a través de $I(\theta)$

$$I(\theta) = \alpha(\theta) \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} + \delta(\theta) \right] \quad [2 - 50]$$

donde $\alpha(\theta)$ y $\delta(\theta)$ son parámetros de la calibración que además de depender de θ , dependen del instrumento, $\delta(\theta)$ también depende del sistema estudiado, ya que las correcciones de dispersión inelástica, incoherente o múltiple son incluidas en este término.

2.5.4.1. Difracción de Rayos X

Los primeros experimentos de difracción de rayos X de líquidos se efectuaron a principios de este siglo, sin embargo no es hasta los últimos treinta años, que se han efectuado estudios sistemáticos en disoluciones.

El mecanismo primario de dispersión en la difracción de rayos X, es la interacción de los fotones con los electrones de la muestra. La muestra se puede suponer como una

densidad electrónica $\rho_e(\vec{r})$ que interactúa con la radiación incidente. $\rho_e(r)$, se comporta como un potencial local para los fotones incidentes.

Las principales contribuciones a $\alpha(\theta)$ y $\delta(\theta)$ son aquellas provenientes de dispersión inelástica o de Compton, polarización, absorción y geometría de la muestra.

Para rayos X, el factor de forma $F(\mathbf{k})$, depende fuertemente de \mathbf{k} y es proporcional al número atómico. La intensidad de la dispersión es entonces mucho mayor para elementos pesados que ligeros. En la práctica es imposible con las fuentes de rayos X empleadas, identificar las posiciones de los átomos de hidrógeno por lo que métodos indirectos utilizados para refinar los datos suponen *a priori* la posición de algún otro elemento en la muestra.

$G(r)$ es una función de correlación radial total que se obtiene como

$$G(r) = \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int dk F(\mathbf{k}) k \sin kr \quad [2 - 51]$$

donde es fácil darse cuenta que $G(r)$ no es una combinación lineal de las $g_{\alpha\beta}$. La obtención de $g_{\alpha\beta}(r)$, puede ser hecha como ya se dijo con una transformada de Fourier de las funciones de estructura parcial $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, siempre y cuando exista información en un intervalo suficientemente amplio de \mathbf{k} .

Varios autores [44] han utilizado la aproximación de que $f_\alpha, f_\beta, c_\alpha, c_\beta$ son independientes de \mathbf{k} , con lo que introducen un factor $M(\mathbf{k})$ que los involucra y multiplicándolo con $F(\mathbf{k})$ llegan a una función de distribución modificada

$$G^M(r) = \sum_\alpha \sum_\beta G_{\alpha\beta}(r) \quad [2 - 52]$$

donde a partir del teorema de convolución para las transformadas de Fourier, es posible llegar a $g_{\alpha\beta}(r)$. El procedimiento anterior, resulta particularmente útil cuando únicamente se cuenta con una sola determinación de difracción con un valor de \mathbf{k} .

Otros procedimientos que han sido utilizados extensamente consisten en:

- Efectuar experimentos a diferentes concentraciones y monitorear los cambios en la amplitud de manera que un pico determinado pueda ser asociado a una función de correlación en particular. Frecuentemente se utilizan como referencia hidratos sólidos para calcular del experimento los posibles vecinos y números de coordinación.
- Se propone un modelo acerca de la hidratación y con él se hacen los cálculos pertinentes para reconstruir $G(r)$. Entre los modelos propuestos más utilizados, se encuentran los de primeros vecinos, los de primeros y segundos vecinos [44].
- Variar \mathbf{k} , ya sean los rayos X por neutrones o de manera más simple λ de la radiación incidente, esto es mucho más sencillo si se utiliza un sincrotrón como fuente de radiación.

- Cambiar la naturaleza de los átomos, sin cambiar la estructura, a través de una sustitución químicamente isomórfica.

Este último procedimiento ha sido aplicado con gran éxito al estudio de disoluciones de cationes divalentes. Al comparar los datos de intensidades entre disoluciones 1M de compuestos cuyo hidrato sólido es similar y se sabe por otras técnicas que su comportamiento en disolución tiene algunas semejanzas y existe la posibilidad de al menos uno de ellos efectuarle un estudio de difracción de neutrones, por ejemplo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, se puede proponer un valor medio para la distancia metal-oxígeno, además resulta un método preciso para determinar los números de solvatación primaria.

Como es posible darse cuenta, existen limitaciones inherentes a la técnica como la detección de núcleos ligeros y otras a la interpretación misma de los datos, como tener que considerar $f(k)$ independiente de k y que $G(r)$ no sea una combinación lineal de $g_{\alpha\beta}(r)$, sin embargo, se han obtenido excelentes resultados cuando el método ha sido aplicado en investigaciones sistemáticas de un grupo de cationes, tal es el caso de la evidencia que se ha obtenido para la coordinación de lantánidos [45], la prueba experimental de la distorsión de complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ por el efecto de Jahn-Teller al comparar los resultados de disoluciones de $\text{Cu}(\text{II})$ contra Zn y Co [31] etc.

Por razones obvias, todos los estudios han sido hechos en disoluciones en las cuales la concentración de las sales es mucho mayor que 1M y por tanto poco se conoce de la modificación que sufre el disolvente por efecto del ion a distancias grandes.

De los resultados más importantes que se tiene obtenidos por esta técnica son:

En la primera capa de solvatación:

-Distancias de enlace.

Es el dato más confiable obtenido del experimento. La confiabilidad obtenida en este valor es del orden de centésimas de Å. Para sales del tipo MX_n , mientras menor sea n , mejor definición se tendrá para M-O . En general, esta técnica determina con mayor precisión los primeros vecinos de cationes que de aniones, debido a su diferente estructura de solvatación. Es de esperarse que la aplicación de EXAFS a la determinación de parámetros estructurales de disoluciones, permita mejorar aun más este aspecto.

-Números de coordinación o solvatación primaria.

Los valores que se encuentran reportados son en general bastante buenos, esto es observable en que un gran porcentaje de ellos son números enteros. Sin embargo siempre debe buscarse cual fué el procedimiento empleado para su determinación ya que los métodos donde los resultados son ajustados a un modelo, proponen *a priori* un valor para este número, y este es un parámetro ajustable, para métodos como los análisis de ángulo elevado o análisis de forma de pico [35].

La determinación de números de coordinación, es en sí un procedimiento más delicado que el de la distancia M-O ya que esta última depende de las oscilaciones de la función

de estructura mientras que los números de solvatación dependen de la amplitud, la cual puede ser influenciada fácilmente por errores sistemáticos de la medida experimental o introducido en el tratamiento de los datos.

La geometría no puede ser obtenida conclusivamente ya que no se conoce la orientación exacta de los hidrógenos en la molécula.

En la segunda capa de solvatación:

La existencia de orden más allá de la primera zona, se ha demostrado inequívocamente para un gran número de cationes, pero los parámetros que describen esta zona, no son incluidos en la mayoría de los artículos del tema. El conocerlos resultaría importante para proponer una geometría en la primera zona como ya se ha hecho para Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} . Alrededor de iones +2 ó +3 se ha observado muy claramente una disminución en la distancia entre los oxígenos de las moléculas de la primera capa y los oxígenos de la segunda ($H_2O_I-H_2O_{II}$) que ya se comentó en la sección 2.4.1.

2.5.4.2. Difracción de neutrones

En los experimentos de difracción de neutrones, el mecanismo primario de dispersión de los mismos, es la interacción de neutrones con los núcleos de la muestra.

En esta técnica los resultados se derivan, al igual que los de rayos X, de una función de correlación total $G(r)$. Sin embargo, esta es diferente a la que se obtiene por rayos X debido a diferencias intrínsecas del fenómeno de difracción.

- La amplitud de dispersión de neutrones, es del mismo orden para diferentes elementos. Por tanto, es posible distinguir núcleos ligeros, que por rayos X no es posible, sin embargo la mejor resolución que se tenía para núcleos pesados en rayos X, se pierde aquí.
- Las correcciones necesarias al experimento son más críticas para neutrones que para rayos X, por ejemplo las originadas por dispersiones múltiples, absorción de neutrones por la muestra y por la contribución de dispersión incoherente. Esta última tiene para muestras que contienen hidrógenos una contribución grande a la función total de dispersión, por lo cual en disoluciones acuosas se prefiere trabajar con D_2O
- Otro efecto que tiene gran importancia en experimentos de difracción de neutrones, es la dispersión inelástica. Al interactuar radiación con un sistema atómico el intercambio de energía entre ambos es despreciable si la masa de las partículas de la muestra es mucho mayor que la de los fotones y si la energía de la radiación incidente es mucho mayor que la transferencia de energía durante el proceso de dispersión. Esto se cumple para la difracción de rayos X (DRX), mientras que en la difracción de neutrones (DN), ocurre tanto una transferencia de momento como de energía, por lo cual es necesario incluir una corrección dinámica. Esta corrección es fácilmente calculada para núcleos

pesados, pero para núcleos ligeros no ha sido posible encontrar un método general para tomar en cuenta la corrección de Placzek. Su efecto en sistemas que contienen hidrógeno o deuterio es notorio en las funciones totales de dispersión.

Las funciones de correlación radial total, contienen para una disolución acuosa de MX , los mismos diez términos que las de rayos X , pero dada la naturaleza del fenómeno de dispersión de neutrones la obtención de las $g_{\alpha\beta}(r)$ puede hacerse con mayor precisión si se aprovecha el hecho de que las f son dependientes del isótopo. Basado en lo anterior, se han propuesto dos métodos de refinamiento, el de diferencias a primer orden y el de diferencias a segundo orden. En general estos dos procedimientos se conocen como difracción de neutrones con sustitución isotópica (NDIS).

El método de diferencias a primer orden, consiste básicamente en efectuar experimentos de difracción en dos disoluciones de MX , las cuales son idénticas prácticamente menos en el isótopo de M disuelto. La diferencia entre las funciones de estructura se calcula como

$$\Delta F(\mathbf{k}) = A[S_{MO}(\mathbf{k}) - 1] + B[S_{MD}(\mathbf{k}) - 1] + C[S_{MM}(\mathbf{k}) - 1] + D[S_{MX}(\mathbf{k}) - 1] \quad [2 - 53]$$

donde los coeficientes A, B, C, D , se obtienen de expresiones algebraicas de la concentración y f_{α} de M en los dos estados isotópicos.

Algunas de las ventajas que tiene el hecho de utilizar ΔF , es que en los términos que dominan la dispersión de neutrones, son los provenientes del agua, los cuales al efectuar la diferencia algebraica se cancelan. Se ha observado que para un gran número de disoluciones, los coeficientes C y D son mucho más pequeños que A y B , esto indica que $\Delta F(\mathbf{k})$ es mayoritariamente la contribución de S_{MO} y S_{MD} , donde se encuentra la información más valiosa acerca de la interacción de corto alcance entre el ion y el disolvente.

El otro método propuesto, de diferencias a segundo orden, se basa en hacer una doble sustitución isotópica en el catión y en el anión, $M, 'M, ''M, X, 'X, ''X$, por lo cual se puede aislar las funciones de correlación S_{MM}, S_{XX}, S_{MX} que reflejan el posible orden en la disolución [35].

La factibilidad de la aplicación de NDIS, reside en la posibilidad de contar con los isótopos necesarios.

Los resultados que se obtienen han venido a confirmar gran cantidad de resultados obtenidos por experimentos de DRX, es más, debe de buscarse que exista una buena compatibilidad entre las $G(r)$ obtenidas por neutrones y rayos X .

2.6. Métodos teóricos para el estudio de disoluciones iónicas

Los métodos teóricos para el estudio de iones en disolución, pueden ser divididos en dos grupos, el primero de ellos no trata las disoluciones desde el punto de vista de sus propiedades macroscópicas sino se avoca a la caracterización genérica de las especies del tipo $[M(S)_n]^{q+}$ y $[X(S)_n]^{q-}$. El otro enfoque consiste en analizar el fenómeno de solvatación en un sistema idealizado con algunos cientos de moléculas de disolvente y comparar las propiedades termodinámicas y estructurales calculadas, con medidas experimentales de sistemas reales.

Del primero de los enfoques ya se mencionó que es la base de los modelos de solvatación en estado gaseoso (Secc 2.1.1.) y los últimos son la herramienta para los modelos teórico estadísticos (Secc. 2.1.2.4.).

2.6.1. El ion solvatado

Al considerar el proceso imaginario de acercar un ion mononatómico, aislado inicialmente a una distancia infinita, a una molécula de disolvente, también esta aislada, se encontraría que a una cierta distancia la energía potencial del sistema, comenzará a disminuir. En esa posición las fuerzas entre las partículas comienzan a ser sensibles y aumentarán en magnitud a medida que la distancia que las separa sea menor, hasta un punto en el que se encuentran tan cercanas que la orientación del dipolo hacia la carga iónica provoca una repulsión electrostática y la energía electrostática vuelve a aumentar. Resulta obvio, que debe existir una distancia en la cual la orientación del dipolo a la carga, origine un mínimo en la energía potencial. Posiblemente no exista un único mínimo, dependiendo de la simetría de la molécula, pueden existir varios equivalentes o se puede dar el caso de un mínimo absoluto y varios locales. Además de que deben considerarse los efectos cuánticos que se manifiestan en estas interacciones.

Prácticamente no existen disolventes polares con geometría esférica, por lo cual la geometría del disolvente es un factor que también debe tomarse en cuenta al considerar la orientación de la molécula (dipolo) hacia el ion. Por ejemplo, cuando el disolvente tiene un momento cuadrupolo considerable o si el átomo donador es un oxígeno con dos pares de electrones libres, la orientación misma de θ , limita la geometría que una molécula de disolvente puede adoptar alrededor de un ion

La energía potencial de cada configuración puede ser calculada mediante métodos

cuánticos y conocer así cual es la geometría más favorable de la interacción. Un proceso similar se puede realizar para analizar el acercamiento de dos o más moléculas al ion, donde además de la interacción atractiva hacia él, surgirán términos importantes de repulsión entre las moléculas de disolvente a medida que el número de estas alrededor del ion sea más grande.

Los métodos cuánticos que se pueden utilizar básicamente son tres, los métodos *ab initio* y los semiempíricos (principalmente los de tipo ZDO) y los basados en funcionales de la densidad.

2.6.1.1. Cálculos semiempíricos

Este tipo de métodos, fueron los primeros que se utilizaron debido a su relativamente bajo costo computacional, ya que para el conjunto de orbitales elegidos como base se desprecia en alguna medida el traslapeamiento diferencial (complete neglect of differential overlap), lo cual conduce a una reducción muy importante del número de integrales que han de calcularse. La energía del sistema se puede expresar como la suma de términos de uno o dos átomos.

Este procedimiento de análisis se ha aplicado tanto a cationes como a aniones con varios disolventes [20]. Se ha visto que el éxito del método depende de la cancelación de errores, la cual no se puede asegurar para geometrías lejanas a las de equilibrio.

Resulta muy difícil juzgar los resultados aislados de la base que se utilizó para su cálculo así como de la geometría considerada como el mínimo. El acuerdo que se encuentra entre los cálculos de un sistema con diferente base no es muy bueno, así como tampoco lo es la comparación hecha con resultados obtenidos por métodos *ab initio*. No es de sorprender el hecho de que los resultados entre ambos métodos no sean comparables, existen varias razones por las cuales no es siempre posible encontrar coincidencia entre ellos, por ejemplo, se ha detectado que los métodos semiempíricos predicen una transferencia de carga muy alta indicando una covalencia, que de no ser para Be^{2+} , no se ha demostrado que exista por otro método para algún otro ion metálico

2.6.1.2. Cálculos *ab initio*

Los procedimientos que se llaman *ab initio* son aquellos en los que la ecuación de Schrödinger se resuelve de manera cuantitativa, sin utilizar parámetros ajustables o cons-

tantes empíricas. Como se sabe, no se resuelve exactamente esta ecuación sino que es necesario efectuar varias aproximaciones a su solución, si durante el proceso se conserva la característica de no incluir el valor de ninguna propiedad experimental, los métodos se llaman también de primeros principios.

La ventaja que tiene el empleo de estos métodos, es que las aproximaciones que se hacen se conocen en cierta medida, tanto en magnitud como en aplicabilidad y eso permite asignar intervalos de confianza en los resultados a través de un proceso de convergencia que se obtiene al mejorar las aproximaciones.

Al resolver la ecuación de Schrödinger bajo este esquema y empleando el modelo de orbitales moleculares con la aproximación de Born-Oppenheimer se encuentra que la energía (E) representa únicamente la contribución electrónica a la energía total. Dicha E , que de acuerdo al principio variacional, es una cota superior a la energía real depende de la configuración de los electrones del sistema y es el parámetro más importante para describir una molécula o un conjunto de ellas.

Para calcular esa energía, es necesario hacer una descripción adecuada de la distribución electrónica, y para lograrlo a cada electrón se le ha asignado una función mono-electrónica ϕ . Los orbitales moleculares (ψ), se construyen a partir de las ϕ , como una combinación lineal de ellas

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad [2-54]$$

El conjunto de las ϕ_{μ} , son las funciones de base del cálculo.

Se ha visto que los resultados que se obtienen dependen de la base que se ha seleccionado. La forma analítica de las ϕ_{μ} , debe ser tal que conserve las propiedades de los orbitales atómicos, i.e. su simetría, condiciones asintóticas y propiedades angulares. Existen dos grupos de ϕ_{μ} que se utilizan con frecuencia, los orbitales tipo Slater (STO) y los orbitales tipo gaussiano (GTO). Los primeros tienen las características adecuadas para ser soluciones de la ecuación de Schrödinger.

$$\phi_{1s} = \left(\frac{\zeta_1^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta_1 r} \quad [2-55]$$

Nótese la dependencia radial exponencial, la cual satisface bien las condiciones asintóticas. ζ es una constante que determina el tamaño del orbital. El uso de este tipo de ϕ_{μ} está limitado por la dificultad que representa evaluar las integrales bioelectrónicas que aparecen en el cálculo. Los orbitales de tipo gaussiano, fueron propuestos como una aproximación a los STO, la principal diferencia es que estos tienen una dependencia radial gaussiana al cuadrado, además de una constante α

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha r^2} \quad [2-56]$$

Los STO y los GTO, no son equivalentes y se considera que los GTO tiene deficiencias importantes, pero su evaluación es mucho más simple por lo cual son ampliamente utilizados. En realidad no se usa un solo GTO por ϕ , se prefiere emplear una combinación lineal de ellas para intentar reproducir lo mejor posible a un STO

$$\phi_{\mu} = \sum_s d_{\mu s} g_s \quad [2-57]$$

ϕ_{μ} recibe el nombre de gaussiana contraída y las g_s gaussianas primitivas.

Los GTO, tienen una caída más pronunciada al incrementar r , la distancia radial del centro atómico y tienen una primera derivada igual a cero en el origen a diferencia de los STO, cuya primera derivada en el origen es finita. Esto significa que en general una base construida con funciones gaussianas, requerirá incluir varias funciones primitivas compactas con exponentes grandes para poder describir de manera más exacta la densidad electrónica en la vecindad inmediata del núcleo, además las bases gaussianas requieren incluir también varias funciones primitivas difusas, con exponentes pequeños, esto para poder describir adecuadamente la densidad electrónica en las regiones más externas de la molécula. A pesar de esto, se ha encontrado que las bases construidas con funciones gaussianas, funcionan bastante bien en cálculos de estructura electrónica. Las diferencias únicamente hacen hincapié en la atención que se le debe prestar a la selección de la base cuando las propiedades de interés dependan de manera importante de la distribución electrónica en la región cercana al núcleo o en las regiones externas de la molécula.

Para juzgar la calidad de una base utilizada en un cálculo y así poder establecer comparaciones entre distintos resultados, deben considerarse:

- El número de gaussianas contraídas que tiene la base.
- El número de gaussianas primitivas que se utilizó.
- El valor de los coeficientes α .
- El valor de los coeficientes de la contracción $d_{\mu s}$.
- Las diferentes simetrías angulares de las funciones representadas en la base (s, p, d, f).

Las bases pueden clasificarse de acuerdo al número y tipo de ϕ_s que contienen, así se tienen:

- Base mínima. Esta base tiene una ϕ_{μ} por orbital ocupado en cada átomo. Una base mínima para He tiene únicamente una función $1s$ mientras que para carbono, nitrógeno u oxígeno, tiene dos funciones s y una función p triplemente degenerada (p_x, p_y, p_z).
- Base $n\zeta$ Cuando se usa más de una función por orbital, se tiene bases doble ζ (DZ), triple ζ (TZ). . . Con bases de funciones tipo Slater, un conjunto de ζ (exponentes) definen la base mínima, por esta razón histórica, las bases con conjuntos múltiples (dos

o tres) de las funciones de la base mínima, reciben dichos nombres. Por ejemplo una función DZ para el átomo de carbono, incluye cuatro funciones tipo s y seis funciones tipo p .

Algunas bases incluyen funciones adicionales con el objeto de representar los orbitales virtuales, estas funciones son responsables de la descripción de la polarización de un átomo aislado en un campo eléctrico. Esto se hace por ejemplo agregando una o varias funciones de tipo $l+1$ que la mayor función tipo l de la capa de valencia. Para el hidrógeno las funciones de polarización son funciones tipo p y para los elementos del segundo período son funciones tipo d .

Como es fácil imaginar, mientras mayor sea el número de funciones que tenga una base, la flexibilidad para describir el orbital molecular es mayor. El costo computacional del cálculo está asociado directamente al tamaño de la base, así como la precisión del resultado obtenido.

Una aproximación que con frecuencia se hace para átomos polieletrónicos, considerando que los electrones internos no participan en forma importante en el enlace químico es reducir su descripción, ya que no requieren de la flexibilidad que es necesaria para los de valencia, por lo cual se pueden utilizar las bases de valencia escindida [46] o pseudopotenciales [47]. El primero de los métodos, utiliza una base mínima para los electrones internos y bases más amplias para los electrones de valencia. En el método de pseudopotenciales, se trata de manera explícita únicamente a los electrones de valencia y los electrones internos provienen del campo donde se mueven los de valencia. Existen varias maneras de calcular el potencial de los electrones internos [48].

Una vez que se ha construido el determinante de Slater, el cual es una representación de la configuración electrónica del sistema. A continuación deben encontrarse los coeficientes de la base. Esto se hace con el método variacional dentro de la teoría de Hartree-Fock (HF). El teorema variacional establece que si ϕ es cualquier función normalizada antisimétrica de las coordenadas electrónicas, el valor esperado de la energía E' correspondiente a esta función se puede obtener de la integral

$$E' = \int \phi^* H \phi d\tau$$

donde se integra sobre las coordenadas espaciales y de espín (x, y, z, ξ) de todos los electrones. Si ϕ es la función de onda exacta Ψ , entonces se satisface la ecuación de Schrödinger, y E' es la energía exacta E :

$$E' = E \int \Psi^* \Psi d\tau = E$$

Si ϕ es cualquier otra función de onda normalizada y antisimétrica, se puede demostrar que

$$E' = \int \phi^* H \phi d\tau > E$$

Este método se puede usar para determinar los orbitales óptimos de funciones de onda de un determinante. Se escoge una base y los coeficientes $c_{\mu i}$ se ajustan para minimizar E' .

E' está tan cerca como es posible de E dentro de las limitaciones impuestas por la función de onda de un determinante y la base empleada.

Al utilizar la aproximación de Hartree-Fock de campo auto consistente (SCF), se supone que el movimiento de cada electrón en la molécula, depende únicamente del potencial promedio de los demás electrones, es decir, el hamiltoniano no tiene términos explícitos de dos electrones ya que fueron reemplazados por potenciales efectivos de un solo electrón. Físicamente, la aproximación es la eliminación de las repulsiones instantáneas entre los electrones. A nivel SCF, cada electrón interactúa con el distribución de carga promedio generada por el resto de los electrones. Esto significa que los electrones se ven unos a otros como distribuciones en vez de como partículas. Matemáticamente el uso de esta aproximación se traduce en el reemplazo que se hace del término de repulsión electrónica de dos cuerpos en el Hamiltoniano, por un término de potencial efectivo de un solo cuerpo, el cual incluye una parte no local debido a que los electrones son indistinguibles y sus funciones de onda deben ser antisimétricas ante el intercambio de partícula. El potencial efectivo SCF corresponde al campo promedio de la distribución de la carga electrónica, lo cual es dependiente de la función de onda. Por lo tanto, la resolución de la ecuación de Schrödinger HF se hace de manera autoconsistente (SCF).

Una consecuencia importante de la aproximación SCF es la simplificación que se presenta en la función de onda electrónica. Puesto que ya no hay términos de dos cuerpos, la función de onda puede ser descrita como el producto antisimetrizado de funciones electrónicas individuales. Estas funciones de onda monoeléctronica, son los orbitales. Dicha función de onda, puede obtenerse como la solución de un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales que reciben el nombre de ecuaciones de Hartree-Fock. La función de onda así obtenida, puede demostrarse es variacional.

HF-SCF no da una descripción completa de la distribución electrónica. Para efectos de los modelos que se usan para resolver la ecuación de Schrödinger, los electrones interactúan como partículas. Dada la repulsión electrónica, una función de onda verdadera debe dar una probabilidad menor de encontrar un electrón en la vecindad de otro en cualquier instante, no sólo en promedio.

La diferencia entre la energía real y la energía SCF, se le conoce como energía de correlación y físicamente corresponde a la repulsión instantánea entre los electrones. Esta energía de correlación se encuentra incluida solo parcialmente en los cálculos a nivel SCF, ya que al escribir la función de onda como un producto antisimetrizado de orbitales se debe cumplir con el principio de exclusión de Pauli.

La libertad matemática que se requiere para describir adecuadamente la correlación electrónica puede obtenerse a través de la mezcla de configuraciones, lo cual se logra al permitir que la función de onda sea una combinación lineal de configuraciones electrónicas. Al efectuar este procedimiento, se está permitiendo una ocupación fraccionaria de algunos orbitales, específicamente los llamados virtuales u orbitales externos.

El número de configuraciones electrónicas que debería ser incluido en un cálculo de

correlación es enorme, ya que si existen K orbitales ocupados en el cálculo SCF para la descripción de una especie molecular y hay L orbitales virtuales donde construir configuraciones electrónicas, el número de configuraciones con excitación sencilla corresponde al producto KL y el de doblemente excitadas es un medio del cuadrado del producto de KL . En la mayoría de los cálculos de calidad razonable, L es por lo menos tan grande como K , por lo que el número de sustituciones que se pueden efectuar crece como K^2 elevado a la potencia del número de sustitución. Por lo cual resulta claro que aún para moléculas pequeñas el número de configuraciones puede llegar a ser enorme. Esta es la principal razón del alto costo computacional de estos métodos.

Los métodos utilizados para determinar las combinaciones lineales de las configuraciones electrónicas son muchos, quizá el método más directo consiste en permitir que los coeficientes de la expansión de configuraciones sean parámetros variacionales [49]. Este método es conocido particularmente como *interacción de configuraciones* (CI). Otro enfoque consiste en definir la diferencia entre el Hamiltoniano molecular exacto y el Hamiltoniano SCF como una perturbación que puede ser considerada a cierto orden.

La aplicación de los cálculos *ab initio* al estudio de iones solvatados, está asociado al cálculo de energías de interacción $MP^+ - S$ y $MP^+ - (S)_n$. Los procedimientos que se emplean para calcular las energías de interacción, pueden ser clasificados en supermoleculares, perturbativos o híbridos [50].

En el método supermolecular, se calcula la energía del agregado (supermolécula) y se le resta la energía de cada uno de los componentes aislados

$$E_{int} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad [2 - 58]$$

Para que este proceso sea válido debe de cumplir con algunos requisitos como son:

- Tener consistencia de talla.
- Eliminar el error por superposición de bases.(BSSE)
- Tratar la correlación electrónica adecuadamente.

La consistencia de talla tiene que ver con la proporcionalidad entre el tamaño del sistema y los errores relacionados con el cálculo. Esto es un problema crítico del enfoque supermolecular ya que no tendría sentido efectuar la diferencia entre elementos obtenidos con diferente precisión.

El error por superposición de bases se presenta como una consecuencia del procedimiento matemático de solución del problema, ya que el número de funciones accesible determina la energía del sistema, de manera tal que si algunas funciones que representen orbitales vacíos se ocupan por densidad electrónica de átomos vecinos ocurrirá un falso

descenso de energía por deslocalización. Debe cuidarse mucho la minimización de errores de manera consistente ya que E_{int} es por lo general un número pequeño, resultado de la diferencia de números grandes.

Los métodos perturbativos calculan la energía de interacción como una perturbación a la suma de las energías de los componentes

$$E_{AB} = E_A + E_B + V_{AB}$$

Los métodos híbridos calculan la energía de interacción de la supermolécula a nivel SCF y agregan términos perturbativos.

Del análisis anterior, debe ser evidente que es posible tener muy diferentes calidades de cálculos *ab initio* de un mismo sistema, lo cual hace difícil el efectuar las comparaciones necesarias. En la tabla 2-III se comparan los resultados obtenidos y las distancias de equilibrio para la interacción ion-disolvente, con métodos *ab initio* (de calidades comparables) y semiempíricos del tipo CNDO.

Tabla 2-III. Comparación de resultados obtenidos por métodos teóricos

Ion	<i>ab initio</i>		CNDO	
	$-\Delta E$	r_{eq}	$-\Delta E$	r_{eq}
Li^+	130 - 198	0.181 - 0.230	188 - 216	0.235 - 0.242
Na^+	100 - 170	0.199 - 0.225	86 - 146	0.292 - 0.311
Bc^{2+}	586 - 592	0.150 - 0.156	910	0.170

* E en $kJmol^{-1}$ y r en nm

Una tendencia que se puede observar es que la energía de interacción es menor a medida que aumenta el radio del ion, predicción que confirma la contribución electrostática como mayoritaria. Es muy notoria la falta de acuerdo que existe entre ambos métodos, esto no puede ser explicado de manera única ya que existen varios factores como la predicción de la transferencia de carga del disolvente (para todos ellos agua) al ion por los cálculos CNDO, que se ha encontrado es exagerada.

Es más interesante analizar como se comporta la energía de interacción al aumentar el tamaño del agregado ($n > 1$), ya que como se mencionó anteriormente, los efectos de corto alcance se manifiestan aquí.

El costo del procedimiento supermolecular para el cálculo de energías de interacción aumenta considerablemente a medida que crece el agregado. Por eso muchos autores, han

utilizado esquemas aditivos por pares *i.e.*

$$E_{int}(123) = E_{12} + E_{23} + E_{13} \quad [2 - 59]$$

Basta un poco de intuición química para darse cuenta que esta aproximación no sirve para la interacción que nos interesa, la ion-disolvente y de manera más general para ningún sistema donde la polarización juegue un papel importante.

Supóngase que se tiene un dímero constituido por un ion y una molécula de disolvente polar, la interacción, electrostática en origen ha polarizado la molécula de disolvente y al acercarse una tercera partícula, otra molécula de disolvente al dímero, pueden ocurrir varias cosas dependiendo de la distancia y línea de aproximación. Cuando la segunda molécula se encuentra a una distancia tal que puede interaccionar con el ion provoca simultáneamente una modificación de la polarización de la primera molécula y por tanto de la energía de esa interacción.

Estos efectos provocados por la presencia de varios cuerpos en interacción, reciben también el nombre de efectos no aditivos. Para poder tratarlos cuantitativamente al calcular la energía de interacción, se propone que la energía potencial de un agregado de *N* moléculas se puede escribir como:

$$E_N - \sum_i^N E_i = \sum_{i < j}^N V_{ij} + \sum_{i < j < k}^N \epsilon_{ijk} + \sum_{i < j < k < l}^N \epsilon_{ijkl} + \dots \quad [2 - 60]$$

donde por definición

$$V_{ij} \equiv E_{ij} - (E_i + E_j) \quad [2 - 61]$$

es la energía de interacción de un par de moléculas y la ϵ son las contribuciones no aditivas producidas por $n > 2$ cuerpos.

$$\epsilon_{ijk} = E_{ijk} - \sum E_i - \sum V_{ij} = E_{ijk} - \sum E_{ij} + \sum E_i \quad [2 - 62]$$

$$\epsilon_{ijkl} = E_{ijkl} - \sum E_i - \sum V_{ij} - \sum \epsilon_{ijk} = E_{ijkl} - \sum E_{ijk} + \sum E_{ij} - \sum E_i \quad [2 - 63]$$

donde *E* representa la energía potencial total de un agregado y los índices *i, j, k, l*, representan las moléculas.

La velocidad de la convergencia de la serie depende de manera importante de las distancias intermoleculares y de la simetría de los agregados. La convergencia es más rápida para agregados simétricos [54].

Por el costo que representa, la serie se trunca suponiendo que los términos superiores de la serie tienen una contribución despreciable a la energía de interacción total.

Ha sido bien establecido [51], que los términos no aditivos de tres cuerpos para interacción con iones son muy importantes. Más para cationes divalentes que monovalentes [52].

Los cálculos que se han efectuado sobre agregados del tipo $[M(S)_n]^{p+}$, señalan que los incrementos de energía al adicionar una molécula más de disolvente al agregado, disminuyen a medida que el agregado es de mayor tamaño. Lo anterior refleja únicamente que son los efectos colectivos son los que proporcionan una estabilidad adicional al agregado.

Aunque hasta el momento no ha sido analizado explícitamente el aspecto estructural, debe ser claro ya que toda minimización de energía para una interacción de n cuerpos, va inseparablemente asociada a una optimización de geometría, donde tanto las distancias entre el ion y las moléculas de disolvente que lo rodean se conocen directamente, así como la geometría relativa de las moléculas que lo rodean.

Los números de solvatación primaria, son una característica delicada del cálculo, ya que encontrar un arreglo tal que establezca favorablemente n moléculas, no significa que en solución se den las condiciones para generar dichos agregados, sobre todo si se toma en cuenta que la interacción de la segunda zona de solvatación con la primera, también da lugar a efectos no aditivos que pueden modificar de manera considerable el esquema inicial del agregado $[M(S)_n]^{p+}$.

Una aportación muy importante de este tipo de cálculos, es que permite obtener información que por métodos experimentales no es accesible por que como ha sido analizado previamente, el comportamiento del seno de la disolución, puede enmascarar algunas características de los agregados catión-disolvente. Las distancias de separación entre el ion y las moléculas de disolvente, así como las geometrías se ha encontrado que para algunos iones, son dependientes de la concentración. Este comportamiento puede ser 'desmenuzado' y analizado para comprender sus causas a través de cálculos *ab initio*.

2.6.2. Los disolventes con iones

Toda teoría, tiene la necesidad de validar sus predicciones ante resultados experimentales. Los resultados experimentales se obtienen del comportamiento ante una determinada técnica de muestras macroscópicas, por lo general dichas medidas no representan el comportamiento instantáneo del sistema, sino son el resultado de un promedio espacial, temporal y de muestra de los fenómenos que ocurren en él.

Por lo general a $[M(S)_n]^{p+}$ no se le considera una muestra macroscópica hasta que n es del orden de 10^5 moléculas. Para poder efectuar el análisis termodinámico de dichos sistemas, se requiere de la utilización de la termodinámica estadística. (Ver sección 2.1.2.4.).

Específicamente para el estudio de los fluidos moleculares se han desarrollado dos

métodos; Monte Carlo y la Dinámica Molecular. El primero es básicamente un método de integración numérica que al ser aplicado a sistemas moleculares permite predecir los valores esperados de propiedades estáticas. La dinámica molecular introduce el tiempo como variable, lo cual permite obtener algunos parámetros cinéticos como las funciones de autocorrelación cuyo análisis puede conducir a la obtención de constantes de difusión.

Estos métodos se utilizan porque son la herramienta adecuada para resolver la integral configuracional de la función de partición del ensemble. Solo resolviéndola es que se pueden calcular los valores de expectación para los potenciales termodinámicos del sistema.

La integral configuracional

$$Q_N = \int e^{-\frac{U(x)}{RT}} dx$$

presenta uno de los problemas más difíciles de resolver ya que requiere, encontrar un potencial de interacción molecular ($U(x)$) para el sistema de estudio, es decir *-las reglas de juego* - en una simulación con Monte Carlo o Dinámica Molecular.

Para el caso de disoluciones iónicas se debe contar con un potencial, no solo para manejar las interacciones ion-disolvente, sino también el potencial de las interacciones disolvente-disolvente.

Siguiendo el desarrollo de muchos cuerpos planteado en la sección anterior, el potencial intermolecular buscado se puede escribir como

$$U_N = \sum_{i < j = 1}^N V_2(x_i, x_j) + \sum_{i < j < k = 1}^N V_3(x_i, x_j, x_k) + \dots \quad [2 - 64]$$

Muchos de los potenciales que se utilizaron extensamente hasta hace algunos años (1990) utilizaban únicamente el primer término de la expansión, es decir, eran aditivos por pares, la fuerza total que actúa sobre una molécula, es la suma de las fuerzas que actúan entre ella y las otras $N - 1$ partículas. Esto no es válido, ya que no incluye efectos no aditivos, los cuales se ha demostrado que para moléculas como el agua, son muy importantes [53].

Existen dos enfoques para construir funciones analíticas que describan U_N

- Potenciales empíricos. Su planteamiento proviene de la mecánica estadística y consiste en la construcción de potenciales clásicos para la interacción intermolecular, a los cuales se les ajusta parámetros para que sean capaces de reproducir adecuadamente alguna propiedad macroscópica. Su uso ha sido amplio, algunos de los más conocidos son ST2 [55], RWK [56], TIPS [57], SPC [58].
- Potenciales *ab initio*. Se obtienen a partir del ajuste de una superficie de interacción construida con cálculos a partir de primeros principios a una forma analítica. En la

literatura, es posible encontrar varios ampliamente utilizados, entre los que destacan MCY [59], MCHO [60], NEMO [61]. Algunos de ellos han sido refinados ya en varias ocasiones (MCHO y MCY), con el fin de mejorar sus predicciones. Esta es quizá la principal virtud de estos potenciales, al conocerse las aproximaciones hechas permite un refinamiento progresivo que debiera conducir invariablemente a una mejor descripción del sistema, lo cual en efecto sucede.

Los potenciales intermoleculares han mejorado a la par del desarrollo de sistemas de cómputo eficientes y con grandes capacidades de memoria. En los potenciales utilizados hasta el momento, es posible reconocer el siguiente proceso evolutivo:

1. Potencial de interacción por pares para molécula rígida
2. Potenciales que incluyen efectos no aditivos para moléculas rígidas
3. Potenciales que incluyen efectos de polarización.
4. Potenciales de interacción para moléculas flexibles.

Los últimos dos años han sido testigos de la gran cantidad de trabajos que proponen modelos que utilizan potenciales capaces de incluir los efectos de polarización y la flexibilidad molecular.

Una vez que el potencial se ha elegido y, dependiendo del tipo de información que se desea obtener, este potencial se utiliza ya sea en una simulación por Dinámica Molecular o por Monte Carlo. La información obtenida es dependiente del método de simulación, debido a la manera en que ambos consideran la evolución del sistema. Dinámica Molecular estudia la evolución temporal de las coordenadas y momentos de las partículas del sistema, mientras que Monte Carlo analiza y muestrea los estados energéticamente significativos. Ambos métodos se detallarán un poco más adelante.

Común a ambas técnicas de simulación es la elección del ensemble, su tamaño y el manejo que se haga de las fronteras del sistema.

Al elegir el ensemble, debe de tenerse muy claro que tipo de propiedades son las que se desean describir, ya que algunos resultarían mas adecuados para ciertos fenómenos que otros. Generalmente para DM, se han utilizado ensembles microcanónicos (N, V, E) y para MC (N, V, T) el canónico.

La elección del ensemble no sería significativa si se pudiera simular sistemas de tamaño macroscópico ($\approx 10^{23}$), pero dado el costo computacional que esto tendría resulta impracticable. El tamaño de la muestra a simular, también depende del potencial de interacción entre las mismas. Si se utiliza un potencial simple y la interacción entre partículas, no va mas allá de primeros o segundos vecinos, el número de partículas podrá ser mayor que si se emplea un potencial con efectos de varios cuerpos y de largo alcance. En el caso específico de sistemas acuosos se ha demostrado [62] que el sistema no debe ser menor de 300 moléculas.

Con los sistemas computacionales que se cuenta actualmente, las simulaciones se efectúan frecuentemente en sistemas que tienen de 300 a 1000 moléculas de agua.

Los potenciales que manejan la interacción entre moléculas de agua e iones encuentran que su interacción es apreciable aún mas allá de las fronteras que confinan al sistema de simulación en unas condiciones de presión, volumen y densidad definidas. Se han propuesto varias maneras para sortear los problemas generados por el corte del potencial en la simulación, así como las fronteras del sistema.

Las partículas cercanas a la frontera, que es una fracción importante en una celda de simulación finita, experimentan una fuerza muy diferente a las que se encuentran en el bulto, con objeto de superar los problemas que se generan por dicha razón, se utilizan esquemas con condiciones periódicas a la frontera. Estas condiciones se logran haciendo réplicas de la celda de simulación en todas direcciones. Estas réplicas periódicas o imágenes, contienen una imagen de cada molécula del sistema original y se 'mueven' al igual que este. Si durante la simulación, una molécula sale de la celda computacional, digamos por el extremo $+z$, una réplica de esta partícula entrará por $-z$ (ver Fig. 2.10.) lo mismo ocurre para las otras caras. Esta es una manera de asegurar, entre otras cosas, que la densidad del sistema se conserva.

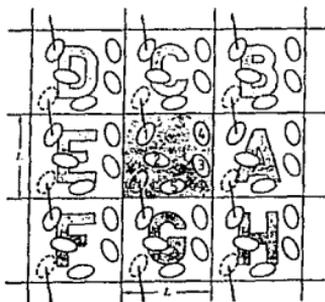


Fig 2.10. Esquema representativo de las condiciones periódicas a la frontera en una celda de simulación

La sola inclusión de condiciones periódicas a la frontera, no es garantía de que los efectos de la frontera desaparecerán, sino que únicamente serán menos acusados. Sin embargo el uso de condiciones periódicas a la frontera, introduce cierta periodicidad ajena al sistema, la cual puede producir complicaciones como anisotropías en el líquido. Particularmente el estudio de sistemas iónicos diluidos, es sensible a este periodicidad artificial, ya que aún cortando el potencial de manera que una molécula no interactúe con su propia

imágen, las réplicas del disolvente más allá de los límites de la celda son afectadas por el potencial de la réplica del ion, situación que difiere con el sistema real, ya que en una solución infinitamente diluida, el ión prácticamente interactúa solo con moléculas de disolvente puro, i.e. las regiones de influencia de los iones no se superponen. Para otro tipo de sistemas, el efecto de las condiciones de frontera, puede representar dificultades si se intenta simular una transición de fase.

A pesar de lo anterior, la experiencia demuestra que el uso de condiciones periódicas a la frontera, tiene un efecto pequeño en las propiedades termodinámicas en el equilibrio.

El cálculo de la energía total del sistema en una configuración dada, es generalmente la parte central de la Dinámica Molecular o del Monte Carlo y frecuentemente depende de la manera en que se maneje el cálculo del potencial de interacción entre las partículas que constituyen el sistema. Si por ejemplo, se tuviera un potencial aditivo por pares, se debería calcular la interacción de la molécula 1 con las $N - 1$ que hay en la celda y en principio deberían incluirse las interacciones con las imágenes de cada una en las celdas vecinas. Esto generaría un número infinito de términos que en la práctica resultarían imposibles de calcular. Por tal razón es necesario limitar los alcances del potencial, es decir, cortarlo a partir de una cierta distancia. Aunque no existe un procedimiento generalmente aceptado, se han propuesto varias aproximaciones. Si el potencial de interacción es de corto alcance, como el de Van de Waals (r^{-6}), es posible efectuar un procedimiento conocido como de imagen mínima el cual consiste en considerar los efectos del potencial hasta una distancia igual al tamaño de la caja. Para interacciones dipolares que decaen como r^{-3} , la situación es mas complicada ya que además del alcance de la misma, se sabe que la dependencia angular de esta interacción es responsable de correlación entre dipolos distantes. A pesar de que se sabe que el corte esférico es una aproximación ruda se ha empleado con frecuencia ya que es fácil de implementar. Este es un problema muy importante en el estudio de sistemas iónicos como las sales fundidas, donde el uso del corte esférico viola la electroneutralidad y la estructura predicha resulta ser incorrecta. Para estos sistemas se usa el método de Ewald [63]. Este consiste en expresar la energía coulombica total por celda de un arreglo periódico infinito como la suma de dos series rápidamente convergentes. Una serie es la suma en el espacio real de un potencial de corto alcance. La otra suma se hace sobre vectores de onda en el espacio recíproco, conmensurables con las condiciones periódicas a la frontera. Este método exagera la periodicidad de por sí artificial del sistema. Una alternativa costosa, pero que produce muy buenos resultados, es la utilización de un campo de reacción (*reaction field*) [64]. Con esta aproximación, la esfera correspondiente al corte del potencial se rodea de un medio continuo dieléctrico, el cual se encuentra polarizado por el momento dipolo neto de la esfera. La interacción entre una molécula y el campo de origen a un término mas en el cálculo de la energía de interacción. Este procedimiento se ha aplicado al estudio de especies del tipo $[M(H_2O)_6]^{2+}$ [65] un campo que representa el resto del disolvente ($\epsilon = 78.54$). La energía libre de la solvatación se obtiene con una buena aproximación ($\approx 12\%$). Los resultados de la estructura de las moléculas de agua alrededor del ion, están en buen acuerdo con los obtenidos mediante técnicas de difracción.

Otro método empleado con frecuencia para sistemas iónicos diluidos y que ha dado

buenos resultados, es el uso de corte esférico del potencial con los resultados corregidos por un término de Born, es decir la adición de un término correspondiente al trabajo de cargar una esfera del radio igual al radio de corte del potencial [66].

El efecto de esta aproximación hecha al cortar el potencial a cierta distancia, no se manifiesta de la misma manera en todas las propiedades del sistema. Se ha encontrado que las propiedades más sensibles son aquellas que tienen alguna dependencia con la correlación angular. La energía de interacción y otras propiedades que son dependientes de la configuración lo resienten menos.

Ya se mencionó que de las simulaciones numéricas únicamente es posible extraer información confiable tanto estructural como energética a partir de sistemas en equilibrio. El criterio que determina si el sistema se encuentra o no en equilibrio, es la energía libre de Helmholtz, cuando esta ha sido minimizada, se puede hablar de un sistema en equilibrio. Dependiendo del sistema simulado, en especial de sus procedimientos de relajación, y de la técnica empleada, el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio varía de un sistema a otro.

A continuación se presenta una descripción de las técnicas de Monte Carlo y Dinámica Molecular, incluyendo allí los criterios particulares de equilibrio, la información obtenida y sus limitaciones.

2.6.2.1. Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular (DM) es una técnica que involucra la evolución temporal de un sistema que se rige por las leyes de la mecánica clásica o de sistemas de partículas que interactúan a través de fuerzas conservativas. Desde un punto de vista meramente técnico, DM es un método que permite la solución numérica del problema clásico de N -cuerpos, pero su propósito principal es el elucidar las propiedades de equilibrio y de transporte de sistemas condensados. Los sistemas que han sido analizados a través de una DM centran la atención en los resultados de las funciones de correlación temporal obtenidos ya que, el cálculo de las propiedades dinámicas de un sistema molecular es la principal ventaja de esta técnica sobre las simulaciones por Monte Carlo un método más flexible y computacionalmente más simple.

Dado el gran número de sistemas que en la literatura se encuentran han sido exitosamente simulados por DM resulta conveniente el señalar algunos de los aspectos generales de esta técnica como son: los potenciales utilizados, las condiciones a la frontera, la solución numérica de las ecuaciones de movimiento, el criterio de equilibrio y las propiedades termodinámicas derivadas del método.

-Los potenciales utilizados o el modelo de fuerzas moleculares utilizado para la si-

mulación corresponde generalmente a un potencial modelo, un potencial empírico o un potencial mecánico cuántico. Los primeros de ellos, del tipo de potencial de interacción de esferas duras, dominó los comienzos de esta técnica, tanto por su simplicidad computacional como por el deseo específico de demostrar que la estructura de los líquidos simples era mas o menos de caracter universal y podía ser bien aproximada por la interacción de esferas rígidas. A medida que las computadoras se vuelven mas poderosas, el uso de potenciales de interacción mas realistas se ha ido extendiendo, el propósito de las simulaciones ha cambiado de la descripción general de las propiedades de los líquidos a propiedades mas específicas como son la relación entre la estructura del líquido y las fuerzas intermoleculares de las partículas que lo constituyen. Este propósito, es mucho mas ambicioso que las primeras simulaciones por DM realizadas por Alder y Wainwright [67]. Aún hoy es imposible modelar las interacciones moleculares con suficiente precisión como para predecir confiabilmente todas las propiedades de un sistema como pueden ser por ejemplo su diagrama de fases en el estado sólido. Esto es debido en gran parte a que es muy difícil incluir los terminos correspondientes a la interacción de muchos cuerpos en un potencial.

-Las condiciones a la frontera del sistema a simular, deben fijarse una vez que se ha elegido el potencial de interacción adecuado. Las condiciones periódicas a la frontera son preferidas en la mayoría de los casos ya que su uso asegura la conservación macroscópica de homogeneidad o la invarianza translacional. En principio, la energía potencial del sistema (y sus fuerzas) debe ser calculada con la suma sobre todas las interacciones en el sistema periódico infinito. En la práctica, las interacciones son cortadas a una distancia menor, por supuesto la mejor elección de este corte depende del tipo de interacción como ya ha sido discutido.

-La solución de las ecuaciones de movimiento de Newton para el sistema, se realiza partiendo de un conjunto apropiado de condiciones iniciales ($t = 0$), que puede ser la información de la posición de las moléculas, sus velocidades, su inercia, etc. y observando la evolución de estas a un tiempo $t + \delta t$. La elección de δt , depende del sistema estudiado, generalmente debe ser menor que el tiempo típico requerido para que una molécula recorra una distancia igual a su longitud. Las condiciones iniciales pueden ser determinadas a partir de las coordenadas del sistema cristalino y las velocidades iniciales son comunmente asignadas al azar y escaladas periodicamente para asegurar que el sistema permanezca con la energía total descendida. La manera en que las ecuaciones de Newton se resuelven depende generalmente del potencial utilizado, ya que los potenciales de partículas rígidas manejan las colisiones de manera diferente que los potenciales continuos. Los métodos mas comunmente utilizados con potenciales realistas resuelven las ecuaciones diferenciales de movimiento utilizando una aproximación de diferencias finitas la mas simple de ellos, es el algoritmo de Verlet, además existen el método de Runge-Kutta y el método predictor-corrector. Cada uno de ellos es mas preciso que el anterior. Toda la precisión del algoritmo de cálculo supone que las ecuaciones de movimiento del sistema son integrables, es decir, que dadas las condiciones, por ejemplo el tamaño del paso, es posible convergir a la trayectoria exacta de una partícula partiendo de unas condiciones iniciales establecidas. Esto se ha demostrado que para líquidos moleculares no es posible [68]. Además ninguno de estos algoritmos puede obtener la solución exacta para tiempos comparables a los tiem-

pos de correlación del sistema de estudio, así como tampoco es necesaria la obtención de las trayectorias exactas de las partículas, sino únicamente asegurar que estas trayectorias permanezcan en la superficie (hipersuperficie) de energía constante, es decir, se deben conservar la energía total y el momento, ya que si esto no ocurre, no es posible obtener los promedios de ensemble correctos.

-Al alcanzar el equilibrio del sistema en un experimento por DM, la información macroscópica del sistema se obtiene a partir de promedios sobre la trayectoria en el espacio de fase, es decir:

$$\langle A \rangle = \lim_{t_M \rightarrow \infty} \frac{1}{t_M} \int_0^{t_M} A[r^{3N}(t), v^{3N}(t)] dt$$

donde $A(r, v)$ es una propiedad definida en el espacio de fase y t_M corresponde al tiempo macroscópico. Tales promedios son consistentes con las propiedades termodinámicas si el sistema es ergódico, es decir si una trayectoria suficientemente larga visita todas las regiones del espacio fase. Probar la ergodicidad es extremadamente difícil y no existe una manera general de hacerlo, por lo tanto deben de analizarse cuidadosamente los resultados numéricos. En la práctica es imposible tomar el límite de $t_M \rightarrow \infty$, por lo cual las simulaciones por DM, corresponden a intervalos de tiempo entre 10^{-10} y 10^{-11} segundos y por tanto, esta técnica está restringida a procesos cuyos tiempos de relajación son por lo menos varios ordenes de magnitud menores. Frecuentemente esto ha provocado que el sistema quede atrapado en un mínimo local o en un dominio pequeño de la superficie de energía constante.

-La predicción de las propiedades termodinámicas e hidrodinámicas de un sistema se pueden hacer a partir de la descripción microscópica del mismo y en particular basándose en la solución de las ecuaciones de movimiento del sistema mediante la dinámica molecular. Por tanto es importante localizar cuales son esas variables dinámicas, funciones de las coordenadas y velocidades de las partículas cuyos promedios temporales o de ensemble correspondan a propiedades observables macroscopicamente. Las variables dinámicas, que corresponden a cantidades termodinámicas promedio, pueden ser derivadas a partir de la función de distribución canónica, por ejemplo la temperatura puede relacionarse con la energía cinética promedio del ensemble canónico. La equivalencia entre la temperatura así obtenida y la temperatura termodinámica es únicamente en promedio. En el ensemble microcanónico usado comunmente en DM, las propiedades así obtenidas son exactas únicamente en el límite de sistemas grandes. Para sistemas finitos, existen correcciones que provienen de la conservación del momento total y de la energía [69]. Promedios de variables dinámicas que corresponden a propiedades termodinámicas a primer orden como la temperatura, la presión, etc. son independientes del ensemble utilizado en el límite de sistemas grandes. Las propiedades de segundo orden como la capacidad calorífica, la compresibilidad, etc. pueden ser calculadas a partir de las fluctuaciones en las variables dinámicas, pero la relación entre estas fluctuaciones y las cantidades termodinámicas dependen del ensemble aún en el límite de sistemas grandes. Dado que la entropía de un sistema depende del volumen del espacio fase que tenga accesible, la energía libre no puede ser determinada a partir del promedio de ninguna variable dinámica. Sin embargo la diferencia de energía libre entre dos estados puede ser calculada como el trabajo termodinámico reversible nece-

sario para transformar el sistema entre los dos estados. De las propiedades dependientes del tiempo, una de las más fáciles de evaluar para un fluido, es el movimiento de una partícula marcada entre un conjunto de partículas idénticas en el sistema. El fenómeno de auto-difusión ha sido bien revisado por la técnica de DM, encontrándose que es de los puntos donde los resultados experimentales encuentran una buena contraparte en los derivados teóricamente. Se sabe que el desplazamiento cuadrático medio de una partícula a partir de su posición inicial crece linealmente en el tiempo después de un período de relajación, con una pendiente proporcional al coeficiente de auto-difusión D . Por lo tanto el promedio de D puede ser evaluado en un ensemble con determinadas condiciones iniciales o como el promedio temporal de los desplazamientos. En la práctica el cálculo se hace a partir de la integral temporal de la función de autocorrelación de velocidades [70]

Como cualquier cálculo numérico, DM puede contener errores de diferentes orígenes y es importante identificarlos para poder cuantificarlos o eliminarlos. Existen tres fuentes principales de error: el tamaño del sistema, el corte del potencial y errores estadísticos. Los primeros son en general pequeños si se utilizan condiciones periódicas a la frontera. Los errores originados por el corte del potencial, son en general más serios ya que si el potencial es truncado a un radio predeterminado se observan grandes errores en la conservación de la energía debido a la discontinuidad del potencial en el punto de corte. Para evitar este problema se puede utilizar una función que desvanezca lentamente el potencial hasta el radio de corte y así evitar la singularidad en ese punto. El problema de aplicar este procedimiento se observa en la energía potencial donde hay que aplicar alguna corrección. Los errores más grandes y problemáticos de simulaciones numéricas son los errores estadísticos que provienen de un muestreo incompleto o insuficiente. Promedios sucesivos sobre un número suficientemente grande de bloques de datos o tiempos suficientemente largos se espera no se encuentren correlacionados uno con otro y por tanto deberán tener una distribución gaussiana alrededor de una media. Típicamente, debería de haber entre 10 y 20 de esos bloques en la corrida total y se podría cerciorarse de que no se encuentran correlacionados uno con otro para así poder calcular la desviación alrededor de una variable $\langle X \rangle$ y así asignarle el correspondiente intervalo de confianza a su estimación. El principal problema que se presenta al tratar de reducir los errores de origen estadístico es que son proporcionales al inverso del cuadrado del tiempo de simulación, por ejemplo si una precisión determinada se obtiene con corridas efectuadas durante un día, aumentar la precisión en una cifra significativa necesitará de aproximadamente tres meses de cálculos.

Las simulaciones por DM normalmente consisten en las siguientes etapas:

- La etapa inicial en la cual las posiciones y velocidades de las partículas son asignadas en la celda de simulación. Las velocidades se eligen de manera tal que fijen una temperatura determinada durante la simulación.
- Un período de equilibración del sistema durante el cual el ensemble adquiere una equipartición entre su energía potencial y la cinética además de establecer una distribución térmica de las velocidades. En este período, las velocidades son frecuentemente escaladas para mantener la temperatura deseada. La extensión de este período, depende de la temperatura, del grado de anarmonicidad de la superficie de potencial muestreada

por las partículas del ensemble, un alto grado de anarmonicidad promueve una rápida redistribución de la energía.

- El período de producción que sigue a la etapa de equilibrio, permite al sistema evolucionar en el tiempo, normalmente durante varios miles de pasos temporales. Las coordenadas de las partículas, así como sus velocidades son almacenadas para un posterior análisis. Este análisis consiste generalmente el cálculo de las funciones de correlación radial, los coeficientes de difusión de las especies así como las funciones de auto-correlación de velocidad.

La técnica de DM es muy poderosa, sin embargo existen ciertas restricciones a su uso, entre las mas importantes se encuentran:

- El cantidad de *tiempo real* disponible a la simulación es limitada generalmente a menos de 100 ps. (A medida que la capacidad de cómputo se incrementa, este límite se expande). Para que la simulación tenga sentido, es necesario que todos los procesos de interés ocurran con una frecuencia estadísticamente significativa durante la simulación.
- La elección que se haga del potencial de interacción deberá ser muy cuidadoso, ya que en particular es muy difícil incluir la polarizabilidad atómica sin el gasto de tiempos enormes de cálculo, esto debido a que los momentos dipolo en todos los átomos tienen que ser calculados generalmente a través de un proceso iterativo, cada paso.
- El método es computacionalmente caro. Las simulaciones en sistemas con alrededor de 1000 átomos e evaluados durante ≈ 50 ps normalmente requieren de decenas de horas en computadoras modernas (Cray XMP). El creciente interés en desarrollar eficientes sistemas de cómputo así como algoritmos intensamente paralelizados prometen disminuir esta limitación.

No obstante las anteriores limitaciones, el uso de DM se ha extendido y refinado durante los últimos años permitiendo además la implementación de esta técnica para el estudio de sistemas fuera del equilibrio así como la incorporación de efectos cuánticos en el sistema de estudio [69]. Es de esperarse que tanto los métodos de DM como de MC permitan obtener resultados de sistemas mas grandes e interesantes, antes de que los otros métodos teóricos lo hagan, esto debido a que el tiempo de cálculo requerido para una DM o MC es proporcional al número de partículas del sistema, mientras que el cálculo *ab initio* del mismo es proporcional a N^4 y si se desea incluir la correlación electrónica, los tiempos de cómputo crecen como N^6 .

2.6.2.2. Monte Carlo

El método de Monte Carlo (MC) es una técnica numérica que puede ser utilizada para

evaluar integrales multidimensionales. Este tipo de integrales juegan un papel importante en el estudio de sistemas moleculares densos. Esta técnica al igual que DM permite establecer el puente entre las propiedades termodinámicas de un sistema con sus propiedades mecánicas cuánticas a través de la mecánica estadística. En la sección 2.1.2.4. se analizó la manera en la que la función de partición de un ensemble se encuentra relacionada con las propiedades termodinámicas de este y como al separar la energía potencial de la cinética es posible evaluar la energía potencial del sistema si esta depende únicamente de la posición de las partículas y se puede encontrar una función analítica que describa el potencial de interacción entre ellas además de contar con un método para resolver la integral configuracional del sistema. Para cualquier potencial que dependa de las distancias entre dos o mas partículas la única alternativa es hacer una integración numérica; como el espacio sobre el que hay que integrar es multidimensional, se usa el método de MC. En lugar de integrar sobre un arreglo regular de puntos, este método integra sobre un muestreo aleatorio de puntos. a la energía de interacción total.

Para aplicar el método a un sistema molecular, deben de cuidarse los aspectos de la selección del tamaño del sistema a simular, el potencial de interacción, las condiciones de frontera, los criterios de equilibrio, de manera muy similar al modo en que fué hecho para DM. Aquí se hará un análisis de la manera en que MC realiza la integración, ya que esto es la principal virtud del método y lo que hace de él una técnica muy elegante para resolver problemas multidimensionales.

La técnica mas simple de MC efectúa la integración sobre un muestreo aleatorio de puntos. Supóngase que se desea evaluar numericamente la integral I:

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

En vez de utilizar un método donde el integrando se evalúe en valores predeterminados de la abscisa, la integral I se puede reescribir como:

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle$$

donde $\langle f(x) \rangle$ es el promedio no pesado de $f(x)$ en el intervalo $[a, b]$. El método de MC aplicado en su manera mas general, calcularía dicho promedio evaluando $f(x)$ con un número grande (por ejem. L) de valores de x distribuidos aleatoriamente en el intervalo $[a, b]$. Es claro que si $L \rightarrow \infty$ este procedimiento permitirá conocer el valor exacto de I Este método así aplicado es de poco valor para resolver integrales multidimensionales debido a que resultaría impracticable el número de puntos necesarios para conocer con precisión el valor de la integral en un intervalo definido.

Para sistemas moleculares el valor de equilibrio en el ensemble NVT de cualquier cantidad mecánica A está dada por

$$\langle A \rangle = \frac{\int A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d^{3N} p d^{3N} x}{\int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d^{3N} p d^{3N} x}$$

en tres dimensiones, donde E es la energía del sistema cuando se encuentra en un punto del espacio fase determinado por el conjunto de p y x de sus N partículas. Para la mayoría de los potenciales intermoleculares, el factor de Boltzmann ($\exp(-E/kT)$) no es del mismo tamaño para todas las partículas del sistema en una configuración dada, es más para muchas de ellas es muy pequeño y por tanto habrá puntos en la región estudiada que tengan un mayor peso que otros. Si en un sistema así comportado se efectúa un muestreo abundante de los puntos para los que el factor de Boltzmann es grande y pocos puntos de las regiones en que el factor es muy pequeño, la factibilidad de resolver la integral con buena precisión aumenta considerablemente. Esta técnica conocida como muestreo por importancia (también recibe el nombre de algoritmo de Metropolis), fué introducida en 1954 por Metropolis, Rosenbluth, Teller y Teller [71] es el método mas comunmente utilizado para resolver el problema de sistemas moleculares. Su implementación en una simulación numérica, se hace de la siguiente manera: Se construye un ensemble (generalmente canónico) con N partículas en una configuración dada, se elige al azar una partícula y se mueve en una dirección también elegida al azar. Se calcula el cambio de energía del sistema ΔE causado por el movimiento. Se $\Delta E \leq 0$ se acepta la movida y se coloca la partícula en la nueva posición. Este paso, lleva al sistema a una configuración de menor energía. En el caso de que $\Delta E > 0$, se acepta la movida con el siguiente criterio: se toma un número al azar ξ , tal que $0 < \xi < 1$. Si $\xi < \exp(-E/kT)$ se acepta la movida, y si es mayor o igual se regresa la partícula a su posición original. Este criterio permite remontar barreras de potencial, es decir, evita quedar atrapado en una configuración que sea un mínimo local de la hipersuperficie de potencial. La magnitud promedio de las barreras que se pueden cruzar depende de la temperatura de la simulación. El número de configuraciones que entran al cálculo del promedio de la propiedad de interés es la suma de configuraciones aceptadas y rechazadas (M):

$$\bar{A} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i$$

donde A_i es el valor de la propiedad \bar{A} del sistema después de llevar a cabo la movida i de acuerdo con el algoritmo descrito.

La relación entre el número de configuraciones aceptadas y rechazadas determina de manera importante la eficiencia del método ya que el paso mas lento de este procedimiento es la evaluación de la nueva energía del sistema y si la configuración resulta rechazada finalmente, el tiempo de cálculo que se requirió para su evaluación puede resultar caro. Un criterio generalmente utilizado en la literatura consiste en tener una razón de aceptadas-rechazadas unitario. La manera en que esto se puede controlar durante la simulación consiste en establecer de que tamaño pueden ser los desplazamientos de prueba de las partículas y fijar además un radio de repulsión de partículas, es decir, una distancia límite para acercar partículas después de la cual toda interacción es repulsiva, de esta manera una configuración que pretenda rebasar estos límites, es automaticamente rechazada sin que sea necesario evaluar el potencial y por tanto no se considera en la contabilidad de las configuraciones rechazadas.

Las diferentes etapas que caracterizan una simulación por MC son similares a las que se siguen durante una simulación por DM:

- La etapa inicial tiene por objetivo llevar al sistema a un estado de equilibrio. La configuración inicial puede ser, desde aleatoria hasta la estructura obtenida de los experimentos por un experimento de difracción, por lo general la elección depende del sistema a simular y la información disponible acerca de él. Es deseable que la configuración inicial sea lo más cercana posible al equilibrio, para evitar hacer esta etapa muy larga. La longitud de esta etapa depende del sistema, se ha observado [72] que para un sistema con 343 moléculas de agua son necesarias aproximadamente 10^7 configuraciones. Durante esta etapa resulta común observar una disminución pronunciada de la energía promedio del sistema, esta etapa se considera ha finalizado cuando los valores de energía promedio comienzan a oscilar a medida que avanza la simulación sin continuar su descenso.
- La etapa de equilibrio puede ser identificada de varias formas, la más usual consiste en analizar el comportamiento de la energía del sistema. Si esta no se encuentra descendiendo y es posible calcular oscilaciones alrededor de un valor promedio, es posible considerar que el equilibrio se ha alcanzado. Es deseable que esta etapa sea lo más extensa posible, con objeto de tener un buen muestreo del espacio de configuraciones y así tener confianza en la estadística posterior. Es común generar archivos donde se almacena la historia de la simulación, tanto los datos energéticos como los configuracionales.
- La etapa de análisis de resultados se realiza con los archivos generados en la etapa anterior. La técnica de MC permite obtener como se sabe información termodinámica y estructural, por lo que se calculan los potenciales termodinámicos de interés o se efectúan las comparaciones con otros sistemas. También las funciones de correlación radial son calculadas en este momento.

Existen algunos problemas, o mejor dicho, aspectos que deben cuidarse durante una simulación por MC, ya que resulta frecuente que aparezcan y si no se reconocen y resuelven oportunamente generaran resultados falsos. Entre ellos se encuentran:

- Estados falsos de equilibrio. Durante el trayecto al equilibrio y dependiendo de las características de la hipersuperficie de potencial puede el sistema quedar atrapado en un mínimo local. Esto puede ser consecuencia del criterio de aceptación y rechazo de configuraciones que se estableció inicialmente no resulte posible remontar la barrera de potencial que confina el sistema, por lo cual es necesario modificarlo. En general resulta difícil identificar este problema, algunas veces se llega a observar que la energía se ha estabilizado y después de varios millones de configuraciones más se observa un descenso de la energía. Existen otros indicadores como puede ser el cálculo de las funciones de correlación radial, etc.
- La extensión de las simulaciones. La aproximación al resultado real de una propiedad observada del sistema, es mejor mientras la estadística de la simulación se efectúa sobre

un número mayor de puntos. Esto se debe a que los promedios sobre la distribución de probabilidad que describen el equilibrio térmico se reemplazan por sumas sobre un conjunto finito de puntos en el algoritmo de MC.

La simplicidad del método de MC hace de él la manera más sencilla y directa de estudiar sistemas moleculares en ensembles canónicos y gran canónicos. Además el uso de esta técnica ha sido de vital importancia para realizar los primeros estudios por simulación de equilibrio de fase y otros como la adsorción de moléculas en superficies catalíticas.[..]

La aplicación de este método tiene grandes perspectivas ya que en la actualidad se está haciendo investigación en otros procedimientos de muestreo que permitan estudiar fenómenos fuera del equilibrio, así como calcular energías libres adecuadamente. Otra área importante de desarrollo de esta técnica de simulación, es la llamada MC de primeros principios, en el cual cálculos cuánticos de sistemas moleculares se resuelven con buena calidad mediante un procedimiento de simulación de este tipo [73].

3. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA

En este capítulo se describirá el esquema de simulación global en particular aplicado al estudio de la hidratación de iones metálicos. El esquema de simulación global, ha sido utilizado durante varios años en el estudio teórico de diferentes sistemas. En la simulación de fenómenos en disolución este esquema ha sido adoptado y apoyado importantemente por los trabajos de E. Clementi [1]. El uso de este método, permite reconstruir las propiedades macroscópicas de un sistema a partir de las propiedades microscópicas de ésta. Este proceso debe realizarse en etapas consecutivas, las cuales pueden ser identificadas como las siguientes:

1. Cálculos cuánticos.

En esta etapa se realizan los cálculos *ab initio* de las moléculas que constituyen el sistema, ya sean estos de un solo tipo o de varios. Siendo este paso el sustento del esquema, debe de ponerse especial atención en varios puntos como son: la elección que se haga de la base a utilizar en el cálculo, ya que como se sabe la calidad de los resultados dependerá de manera importante de ésta, entre otros aspectos debe procurarse la reducción de errores originados por la posible superposición de las bases empleadas para diferentes átomos (BSSE) y para este fin decidir cual de los métodos propuestos en la literatura utilizar, ya sea counterpoise u otro. La elección del nivel de cálculo también importante, es decir, decidir si los cálculos se efectuarán a nivel SCF o si es posible incluir la correlación electrónica y a que orden se hará. Debe también de establecerse si la relajación molecular será considerada es decir si se utilizará la geometría experimental de las moléculas o se efectuará una optimización de sus geometrías.

Fijando las condiciones con las cuales se construirá la hipersuperficie de potencial se calculan los potenciales de interacción comenzando por el de dos cuerpos y dependiendo del tamaño del sistema, del número de átomos que lo componen y según sea la velocidad de convergencia de la expansión de muchos cuerpos, se puede calcular las correcciones de tres o más cuerpos a la energía de interacción. La hipersuperficie de potencial generada en esta etapa se utiliza como punto de partida para la siguiente etapa.

2. Diseño del modelo de interacción

La superficie de potencial generada en la etapa anterior contiene desahablemente un muestreo uniforme de las interacciones entre las moléculas de interés. Hace algunos años era un requisito indispensable que la forma analítica que reprodujera esta superficie de potencial fuera sencilla, con objeto de evaluarla rápidamente en computadora. Con el

advenimiento de sistemas de cómputo con gran capacidad de memoria, las formas analíticas de los potenciales se han ido complicando con objeto de poder incluir funciones más flexibles capaces de reproducir las fuerzas moleculares involucradas, ya que en vez de evaluar cada configuración el potencial, este puede tabularse y consultarse la tabla correspondiente. Es además recomendable que esta forma funcional elegida sea transferible a otros sistemas.

Los potenciales analíticos generalmente manejan la interacción por tipo de átomos, la elección del tipo de átomos por distinguir es dependiente en buena medida de la interacción a representar, por ejemplo si en una molécula existen dos átomos de oxígeno los cuales sean químicamente diferentes se pueden utilizar criterios como tipo de hibridización, carga neta, vecinos inmediatos, para diferenciarlos y caracterizar su interacción. El ajuste de la forma analítica del potencial a la superficie *ab initio* involucra el fijar el valor de cierto número de parámetros propuestos por el modelo.

3. Propiedades estáticas del sistema modelado.

Al contar con un potencial analítico para la interacción se puede establecer la conexión entre la química cuántica del sistema y la mecánica estadística del mismo. La simulación con la técnica de Monte Carlo, permite evaluar las propiedades estáticas del sistema [Ver Secc. 2.6.1.] Dependiendo del ensamble elegido para la simulación, se podrán determinar diferentes propiedades termodinámicas.

4. Propiedades dinámicas del sistema simulado.

Si las propiedades del sistema que interesan, son las dinámicas, debe de incluirse el parámetro temporal, o sea realizar una Dinámica Molecular [Ver Secc. 2.6.2]

En los pasos tres y cuatro, por lo general algunos de los resultados generados son comparables con los que se han obtenido mediante algunas técnicas experimentales, ya que los efectos colectivos si son incluidos en estas etapas. Si los resultados hasta aquí obtenidos presentan una discrepancia importante con los resultados experimentales, es posible (y recomendable) retroceder a la etapa anterior con objeto de analizar las posibles fuentes de error, corregirlas y en su caso refinar el modelo. Con frecuencia se encuentran en el proceso de simulación ya sea con MC o DM regiones de la superficie de interacción que dada su complejidad (medida como el número de grados de libertad en la interacción) fueron pobremente muestreadas por los cálculos *ab initio*, una vez detectado esto, su inclusión se puede efectuar, mejorando así la calidad de la superficie. Es este proceso iterativo el gran atractivo del esquema de simulación global.

A continuación se describen con mayor detalle los métodos que fueron utilizados en el proceso de simulación global en este trabajo, se particulariza especialmente en las características de los métodos que fueron empleados o modificados para los casos $Mg^{2+}-H_2O$ y $Ca^{2+}-H_2O$.

3.1. Construcción *ab initio* de una superficie de interacción

En numerosas ocasiones se ha demostrado que la aplicación de la mecánica cuántica a problemas de interés químico permite una mayor comprensión del sistema de interés. El estudio de la hidratación de iones metálicos, ha sido analizado desde hace aproximadamente veinte años con ayuda de cálculos cuánticos. En la literatura es posible encontrar numerosos ejemplos de este tipo de estudios [2,3,4] en los cuales, con diferentes niveles de aproximación se llega a proponer desde la estructura de iones hidratados hasta valores para ΔH de hidratación.

Al construir una superficie *ab initio* se muestrea la superficie de interacción calculando el mayor número posible de geometrías de interacción, tratando que en este proceso se cubra en forma homogénea la hipersuperficie, esto implica incluir tanto aquellas geometrías que resultan en interacciones atractivas como las repulsivas. La calidad de la superficie así muestreada depende de varios factores entre los que se encuentran:

- La elección de la base para el cálculo.
- La elección del nivel de cálculo.
- La eliminación de errores del tipo BSSE.
- La inclusión de efectos de varios cuerpos.
- La relajación molecular.
- La fragmentación molecular.

A continuación se describe la manera en que cada uno de los aspectos anteriores fué manejado en este trabajo.

3.1.1. Elección de la base para el cálculo

En la Secc. 2.6.1.2. se menciona que la selección de una base resulta crucial para que los resultados obtenidos a partir de un cálculo *ab initio* sean confiables. Además resulta deseable que la base sea de un tamaño tal que no haga de la construcción de la superficie una etapa prohibitivamente costosa en tiempo y recursos de cómputo.

Se sabe que los resultados que se obtienen con bases pequeñas son muy dependientes de la base y de la elección particular que se haya hecho de los exponentes (α) de las gaussianas, efecto que no es deseable para predecir ningún tipo de propiedad de un sistema. Por ejemplo se ha observado que con el uso de base mínima las longitudes de enlace calculadas para un sistema, son usualmente confiables en un intervalo de ± 0.05 Å, mientras que el uso de bases DZ reduce dicho intervalo a tan solo un ± 0.02 Å.[5] Por otra parte, el aumentar el tamaño de la base cuando se trabaja a nivel SCF, no necesariamente mejora la calidad de los resultados obtenidos, en algunos casos se ha encontrado que las predicciones

estructurales empeoran, esto se debe a que dada la flexibilidad de la base y que a este nivel se desprecian las repulsiones instantáneas electrón-electrón, ocurrirá una exageración de la densidad electrónica en la región de enlace lo cual tenderá a disminuir la distancia internuclear, un efecto puramente electrostático que tiene repercusiones importantes en la estructura predicha para la molécula. Por lo tanto en la cercanía del límite Hartree-Fock se ha encontrado que las longitudes de enlace tienden a ser varias centésimas de Angstrom más cortas. Debe encontrarse un compromiso adecuado entre el tamaño de la base empleada y el nivel de cálculo que se quiere obtener, ya que en ocasiones efectuar cálculos con bases muy extensas a nivel SCF resulta más caro que incluir la correlación del sistema con una base más pequeña.

La adición de funciones de polarización a una base por lo general provoca diferencias notables en las estructuras calculadas. Aunque la contribución de este tipo de funciones a la forma de los orbitales moleculares de valencia es muy pequeña, la contribución resulta importante en términos de la flexibilidad de orientación, provocando entonces una modificación en los ángulos óptimos de enlace y en la energía de interacción.

Existen varios ejemplos en la literatura (véase por ej. [3]) donde se analiza el efecto del tamaño de la base en el cálculo de energías de interacción H_2O-M^{2+} , de manera general puede extraerse de las discusiones allí planteadas que dado el carácter electrostático de la interacción y los átomos involucrados, el tamaño de la base no modifica la imagen cualitativa de la hidratación, es decir, números de solvatación, estructura de los agregados, etc. pero los efectos no aditivos presentes en agregados más grandes (por lo menos dos moléculas de agua) son reproducidos adecuadamente únicamente por bases extensas, que incluyan funciones de polarización en la descripción de los orbitales de la molécula del agua. Aunque el efecto de la inclusión de este tipo de funciones en el catión no resulte dramático en la contribución a la energía de la interacción, Kaupp *et. al.* [4] concluyen que la correcta predicción de la geometría de la especie hidratada depende críticamente sobre el uso de este tipo de funciones. Esta observación es cierta únicamente en el caso de que el catión corresponda a un metal representativo, se ha observado [6,7] que para cationes de metales de transición es indispensable que la base contenga suficientes funciones de polarización para lograr resultados confiables.

La interacción de los cationes analizados en este trabajo, con el agua tiene un componente electrostático importante que hace pensar que la inclusión de los efectos de correlación no será crítico, se decidió utilizar una base DZP. Esta base fué optimizada para su uso con pseudopotenciales. Los coeficientes y exponentes de la misma se encuentran a continuación:

Tabla 3.I Base atómica para el oxígeno

Oxígeno 4S, 4P \rightarrow 2S, 2P + D		
Función	Exponente	Coficiente
1	5.779268	-0.139478
1	1.272318	0.283079
1	0.559623	0.534163
2	0.247498	0.302855
3, 4, 5	12.662193	0.063529
3, 4, 5	2.971050	0.256392
3, 4, 5	0.829612	0.505112
6, 7, 8	0.214450	0.416022
9, 10, 11, 12, 13	0.715847	1.000000

Tabla 3.II Base atómica para el hidrógeno

Hidrógeno 4S \rightarrow 2S + P		
Función	Exponente	Coficiente
1	8.020733	0.084153
1	1.480731	0.335516
1	0.671579	0.546603
2	0.179534	0.291626
3, 4, 5	0.856698	1.000000

Tabla 3.III Base atómica para el magnesio

Magnesio 4S, 2P \rightarrow 2S + 2P		
Función	Exponente	Coficiente
1	1.653950	0.127419
1	0.795560	-0.306838
1	0.100290	0.147035
2	0.039910	0.063639
3	0.200000	1.000000
4	0.050000	1.000000

Tabla 3.IV Base atómica para el calcio

Calcio 4S, 2P \rightarrow 2S + 2P		
Función	Exponente	Coficiente
1	1.038630	0.069875
1	0.387283	-0.320809
1	0.063770	0.679720
2	0.025601	0.475606
3	0.820000	1.000000
4	0.023000	1.000000

3.1.2. Elección del nivel de cálculo

Se sabe que el despreciar la correlación electrónica, conduce a la introducción de ciertas deficiencias cualitativas en la descripción electrónica del sistema; por ejemplo, no hay una disociación correcta, no se logra la simetría adecuada de la función de onda para describir la estructura electrónica, las energías de disociación de los enlaces se subestiman, lo cual conlleva una deficiencia cuantitativa en la energía. Por otra parte los métodos para el cálculo de la energía de correlación, ya sean variacionales o perturbativos son computacionalmente costosos. Sin embargo, en los últimos años se han invertido grandes esfuerzos en optimizar los algoritmos de cálculo y en paralelizarlos lo cual ha hecho que programas como Gaussian hagan de los cálculos de correlación a segundo orden algo mucho más común. Aún así es deseable tener una idea de la magnitud de la corrección que sobre la energía de interacción tendrá la inclusión de los efectos de correlación con el fin de poder tomar la decisión de la importancia global de la inclusión de esta.

En este estudio, se decidió efectuar algunos cálculos que incluyen la correlación electrónica con el programa CIPSI [9], el cual es un método perturbativo multiconfiguracional. En los cálculos realizados se incluyeron excitaciones dobles. En la Fig 3.1 se muestran los resultados obtenidos para el sistema $\text{Ca}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ en las geometrías de mayor interacción.

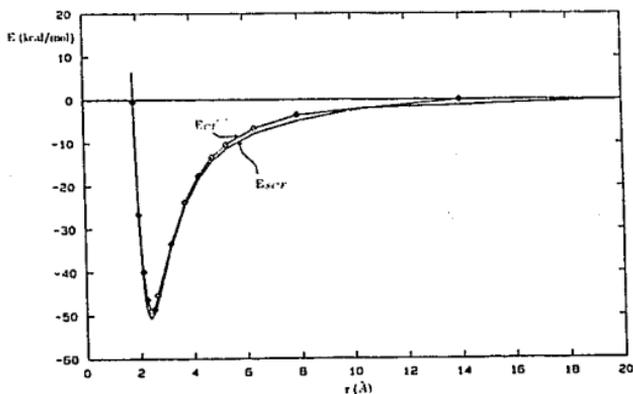


Fig. 3.1. Energía de interacción de dímeros Ca^{2+} -Agua. Comparación de E_{SCF} y E_{CI}

Como puede apreciarse en la Fig. 3.1, la corrección por correlación representa un

pequeño porcentaje de la energía total de la interacción.

En los cálculos efectuados se diagonalizaron pocos determinantes, por lo cual la energía de correlación recuperada en ellos, representa un porcentaje bajo de la energía de correlación total. Para este tipo de sistemas se espera que la correlación electrónica, sea una contribución pequeña a la función de onda total, ya que esta se encuentra constituida predominantemente por un solo estado electrónico [10]. Además se ha afinado [11] que los efectos de correlación para las interacciones entre moléculas polares de capa cerrada es de alrededor de 1 kcalmol^{-1} cantidad que es importante dependiendo de la magnitud total de la interacción.

En cálculos más refinados de la energía de correlación (CI completo) para el sistema $\text{Mg}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ [12], se encontró que la energía de correlación es de alrededor 1 kcal/mol en la distancia de equilibrio, y para trímeros se ha encontrado que es aun menor. Cálculos efectuados por Dierksen *et. al.*[13], demostraron que la inclusión de la correlación electrónica en el estudio de la hidratación de Li^+ , modificaba la distancia Li-O en 0.01 \AA , y la energía de interacción en un 3%. Estos cambios seguramente no tendrán un efecto notable en por ejemplo, las funciones de correlación radial que se obtengan de la simulación. Además la aproximación con que se haga el ajuste de la forma potencial es del orden de 1 kcalmol^{-1}

Con dichos antecedentes, debe esperarse que la inclusión de los efectos de correlación no modificará dramáticamente la hidratación de estos iones metálicos. Y por ello se decidió utilizar la superficie de potencial construida a nivel SCF.

3.1.3. Eliminación del error de superposición de base

Al existir en la base de cálculo funciones para orbitales no ocupados con frecuencia se espera proporcionar al cálculo la flexibilidad intraatómica necesaria para describir de manera correcta la formación de orbitales de enlace y antienlace, sin embargo no con poca frecuencia se encuentra que dada la limitada flexibilidad funcional de bases pequeñas, estos orbitales desocupados son poblados por densidad electrónica de átomos vecinos. Este fenómeno conocido como error por superposición de bases, se refleja en una disminución de la energía, provocada por una aparente deslocalización electrónica, teniendo también como consecuencia un acortamiento de las distancias de enlace calculadas. No existe un acuerdo general de cual es la mejor manera de eliminar este efecto, sin embargo con frecuencia se ha utilizado la *corrección por counterpoise* propuesta por Boys y Bernardi [14]. Esta corrección consiste en calcular los átomos o monómeros del agregado, en la base completa de la molécula, supermolécula o agregado, esto con el fin de conocer la disminución en energía de atracción de los monómeros por la base ajena. Estas contribuciones son restadas de la energía total de interacción. Aunque este método no garantiza eliminar el error completamente, por lo menos lo reduce. La controversia sobre su utilización radica en el hecho de que no es un método variacional y la corrección es una cota superior al error es decir exagera con frecuencia los efectos de superposición. Ya existen otros métodos que parecen ser más seguros en cuanto su utilización [véase por ejem.15] aunque su uso no se ha

generalizado. En este trabajo, todas las energías de interacción de los dímeros $M^{2+}-H_2O$ fueron corregidas con el método de counterpoise.

3.1.4. Efectos de varios cuerpos

Como ya ha sido discutido ampliamente en la literatura [2,16,17] la interacción entre especies iónicas y el agua, es una interacción que tiene grandes contribuciones no aditivas, es decir, la energía con que un ion y una molécula de agua interactúan, es modificada de manera importante por la presencia de otras moléculas de disolvente. Como se mencionó en la Secc. 2.G.1. la manera de tratar cuantitativamente este problema es estudiar la convergencia de la expansión de muchos cuerpos. En los trabajos de Ortega-Blake *et. al.* [2,3] se analizaron los efectos no aditivos de la interacción de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , encontrándose que la no aditividad de tres cuerpos es grande y por lo tanto debe ser incluida en un potencial realista para estos sistemas.

Los términos no aditivos de más cuerpos, resultan difíciles de calcular, ya que como se observa en la ecuación [2-63] se requiere conocer la energía *ab initio* del agregado de n -cuerpos y generalmente eso representa un cálculo computacionalmente muy costoso. Un aspecto que es importante tener en cuenta, es que el número total de las contribuciones de tres y cuatro cuerpos depende factorialmente del número de moléculas del sistema, pero para sistemas bien comportados, su magnitud decrece exponencialmente con la distancia a la que se encuentran estas moléculas, lo cual conduce finalmente a que estos términos (de tres y cuatro cuerpos) a pesar de representar muchas contribuciones, tiene un peso muy pequeño.

La no aditividad de tres cuerpos para estos sistemas, resultó ser grande, como se verá más adelante hay algunas cuya magnitud es aproximadamente el 10% del máximo de interacción de los dímeros. A pesar de que la convergencia de la serie es rápida, los términos correspondientes a la no aditividad de cuatro cuerpos es probable que no sean despreciables y como ya se mencionó anteriormente su importancia se hará manifiesta en el análisis de agregados mayores. En este trabajo efectuamos la aproximación de que los términos correspondientes a la no aditividad de cuatro cuerpos no modificarán drásticamente la imagen de la hidratación durante la simulación y por tanto no incluirlos en la superficie de potencial no será una fuente de error apreciable.

3.1.5. Superficie de interacción calculada *ab initio*

Con las condiciones ya mencionadas anteriormente se calcularon las superficies para la interacción $Mg^{2+}-H_2O$ y $Ca^{2+}-H_2O$, los aspectos más interesantes de ellas se comentan

a continuación.

Los cálculos de la superficie a nivel SCF se hicieron con el programa HONDO, en una versión modificada para el uso con pseudopotenciales.[8]

Los cálculos *ab initio* de los dímeros $M^{2+}-H_2O$ se hicieron colocando en el origen de coordenadas el átomo de oxígeno de la molécula de agua, y los hidrógenos en el plano Y-Z. Se utilizó la geometría experimental y el ion se colocó en 11 diferentes planos alrededor de la molécula de agua. En cada uno de esos planos se efectuaron cálculos a distancias entre 3 u.a. hasta 20 u.a. (1.53 - 10.18 Å). Las energías de interacción de los dímeros fueron corregidas por counterpoise. El cálculo se hace de la siguiente manera:

$$E_{intAB} = E_{AB} - [E_{Ab} + E_{aB}]$$

donde a la energía del dímero AB se le resta la energía de los monómeros calculados en la base del dímero.

En el caso particular de los dímeros ion-agua, la energía se calcula así:

$$E_{int} = E_{ion-agua} - E_{agua}$$

donde la E_{agua} corresponde al cálculo de la energía de la molécula de agua en presencia de la base del ion. No hay BSSE del ion en presencia de la base del agua, ya que al ser un ion con pseudopotenciales en todos sus electrones no existe densidad electrónica en él mismo que pueda ser afectada.

Los cálculos *ab initio* de la no aditividad de trímeros $M^{2+}-(H_2O)_2$ se calcularon construyendo dímeros con las siguientes geometrías. El catión se colocó en el origen de coordenadas, la primera molécula de agua se colocó en el plano X-Z con el oxígeno a la distancia del mínimo de interacción con el ion y la segunda molécula de agua en el plano X-Y. La primera molécula de agua, permanece fija durante todos los cálculos y la segunda se desplaza en el plano X-Y a diferentes distancias del ion. Las no aditividades se calcularon de la siguiente manera:

$$noaditividad = E_{ABC} - (E_{AB} + E_{AC} + E_{BC})$$

MAGNESIO

La superficie de dímeros $Mg^{2+}-H_2O$ se construyó con 228 puntos que corresponde cada uno de ellos a una diferente geometría, es decir diferentes distancias y orientaciones relativas. Se seleccionaron aquellos cuya $E_{int} \leq 10$ kcal/mol.

Se eliminaron 20 puntos que correspondían a geometrías muy repulsivas de la interacción. La línea de mayor interacción es en la que el catión se aproxima directamente al oxígeno de la molécula de agua. Como se puede observar en la Fig 3-2. la distancia de equilibrio se encuentra en 4 u.a.(2.036 Å)

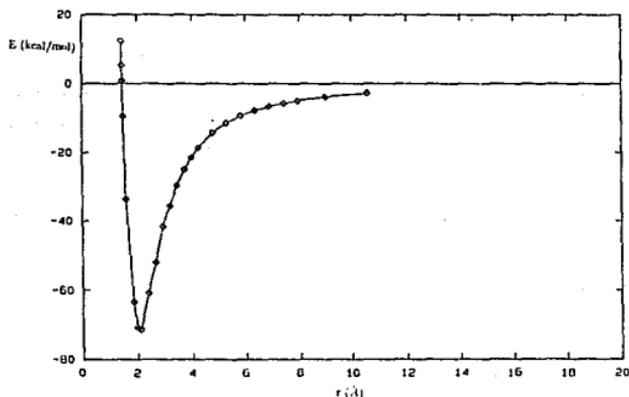


Fig 3.2 Energía de interacción de los dímeros Mg^{2+} -Agua

Se calculó en total la no aditividad de 35 trímeros, de los cuales se seleccionaron 25, se desecharon aquellos que tenían no aditividad muy repulsivas (>10 kcal/mol).

CALCIO

La superficie de dímeros $\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ se construyó con 205 puntos. Se seleccionaron aquellos cuya $E_{\text{int}} \leq 10$ kcal/mol. Se eliminaron 27 puntos que correspondían a geometrías muy repulsivas de la interacción. La línea de mayor interacción es en la que el catión se aproxima directamente al oxígeno de la molécula de agua. Como se puede observar en la Fig 3-3, la distancia de equilibrio se encuentra en 4.25 u.a. (2.163 Å)

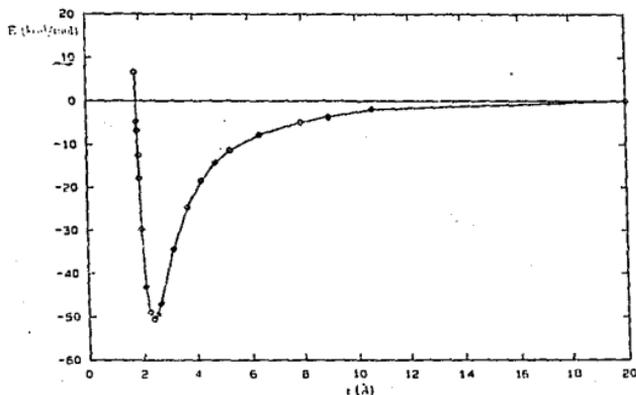


Fig 3.3 Energía de intracción de los dímeros Ca^{2+} -Agua

Se calculó la no aditividad de 36 trímeros. Todos ellos fueron incluidos en la superficie.

3.2. Ajuste a la forma analítica del potencial

Una vez calculada la superficie de interacción $\text{M}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$, es necesario encontrar una forma analítica que la reproduzca adecuadamente con objeto poder efectuar las simulacio-

nes por Monte Carlo. Como se sabe, estas funciones analíticas pueden ser derivadas tanto empíricamente como a partir de superficies de interacción construidas a partir de primeros principios. Dada la superioridad de los potenciales derivados *ab initio* se decidió utilizar el potencial MCHO [18] para agua líquida, derivado en el laboratorio de Biofísica, IFUNAM.

El MCHO (Mobile Charges in Harmonic Oscillators) incluye efectos no aditivos de muchos cuerpos y ha probado reproducir con muy buena aproximación diversas propiedades del agua líquida como son su energía, su estructura, etc.[19]. Además existe el antecedente del uso de este potencial para estudios de hidratación de la urea [20], donde se obtuvieron resultados que concuerdan adecuadamente con la descripción experimental de estas disoluciones. situación que no había sido lograda con el uso de otros potenciales.

El modelo MCHO modela las interacciones de la siguiente manera: Los átomos son representados por un punto que hace las veces de núcleo la carga de este se encuentra en un punto externo, unido al núcleo por un potencial armónico (Ver Fig 3-4).

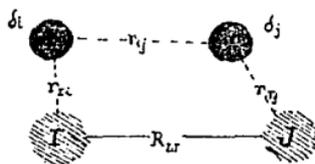


Fig 3-4 Interacción atómica MCHO

Las posiciones de las cargas dependen del campo eléctrico de su entorno, y esto es lo que permite reproducir la polarizabilidad y la no aditividad de muchos cuerpos.

La forma funcional del potencial MCHO entre dos átomos es la siguiente:

$$V_{ij} = A \exp(-n_1 R_{IJ}) + B \exp(-n_2 R_{IJ}) + C \frac{\delta_i \delta_j}{r_{ij}} + a_i r_{1i}^2 + a_j r_{1j}^2 + k r_{ij}^{-n_3} \quad [3-1]$$

La parte intermolecular del potencial, tiene dos contribuciones; la dependiente de las coordenadas nucleares

$$A \exp(-n_1 R_{IJ}) + B \exp(-n_2 R_{IJ})$$

donde R_{IJ} es la distancia entre los centros I y J, y la dependiente de las coordenadas de las cargas

$$C \frac{\delta_i \delta_j}{r_{ij}} + k r_{ij}^{-n_3}$$

r_{1i} es la distancia de la carga δ_i del centro I y r_{1j} es la distancia entre las carga δ_j y δ_i . Los parámetros A, B, n_1 , n_2 dependen del par de átomos que están interactuando. El

parámetro C es igual a uno para todas las interacciones intermoleculares con objeto de asegurar la electroneutralidad por especie molecular.

La parte intramolecular del potencial también tiene dos contribuciones, la dependiente de las coordenadas de las cargas:

$$C \frac{\delta_i \delta_j}{r_{ij}} + k r_{ij}^{-n_3}$$

donde C toma un valor diferente de uno, dependiendo de los átomos de la interacción.

El enlace entre cargas y núcleos de un átomo está representado por:

$$a_i r_{i1}^2 + a_j r_{j1}^2$$

Los parámetros a_i y a_j dependen únicamente del tipo de átomo.

El último término de la ecuación [3-1] es un término repulsivo que evita ocurra un colapso entre cargas opuestas, los parámetros k y n_3 dependen del par de átomos de la interacción.

Con el uso del potencial MCHO para el estudio de la hidratación de los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} es necesario efectuar el ajuste de los parámetros para las interacciones O-O, O-H, H-H, M^{2+} -O y M^{2+} -H. De hecho los parámetros correspondientes a la molécula de agua se mantienen fijos, (los tres primeros) ajustando únicamente los de las otras interacciones (las dos últimas).

Todos los ajustes se realizaron con una rutina de la biblioteca de Harwell [21] llamada VA05AD que busca el mínimo de una función de error (suma de los errores cuadráticos entre los valores predichos por el modelo y al valor al que se quiere ajustar) por gradiente y por una búsqueda de tipo simplex. Esto consiste en buscar el mínimo a partir de una proposición inicial de parámetros, evaluando el error cuadrático y modificando los valores en un procedimiento de aproximación sucesiva.

Los parámetros ajustados, deben de reproducir las energías de interacción *ab initio* de los dímeros, y la no aditividad de tres cuerpos. Como inicialmente hubo problemas en lograr un buen juego de parámetros para la interacción Ca^{2+} - H_2O , se decidió que el potencial también reprodujera el momento dipolar del complejo Ca^{2+} - H_2O calculado este con la misma metodología molecular. Al hacerlo el ajuste mejoró notablemente. Esto se logró debido a que el valor del potencial MCHO, depende de manera implícita en las posiciones de las cargas de los átomos, en otras palabras, el potencial MCHO es capaz de reproducir la polarizabilidad de la interacción ion-agua. Resulta alentador el hecho de que al aumentar la demanda de propiedades que el modelo tenga que reproducir, la calidad de la reproducción de la superficie mejora.

3.2.1. Parámetros ajustados y bondad de los ajustes

Los parámetros para la interacción intermolecular e intramolecular agua- agua se tomaron de la reparametrización del modelo para agua líquida hecha por N. Pastor [22] y se encuentran a continuación:

Tabla 3.V Parámetros de MCHO para agua líquida

Parámetro	O-O	O-H	H-H
<i>A</i>	10 ⁹	999.9427	-1422.4500
<i>B</i>	-10 ⁹	-749.6233	2.18874x10 ¹⁵
<i>n</i> ₁	2.934434	1.040200	2.317225
<i>n</i> ₂	2.941385	0.969373	10.61030
<i>C</i> _{inter}	1.0	1.0	1.0
<i>k</i> _{inter}	2.558486	2615.392	-0.012511677
<i>n</i> _{3inter}	5.645374	5.150225	5.763937
<i>C</i> _{intra}		25.37466	1.064440
<i>k</i> _{intra}		13962.38	0.087119
<i>n</i> _{3intra}		1.011549	1.026989
O: n=60.095280, δ= -1.334915			
H: n=172.50120, δ= 0.067457			

Los parámetros resultantes para la interacción intermolecular entre el agua y los iones Mg²⁺ y Ca²⁺ son los siguientes:

Tabla 3.VI Parámetros de MCHO para la M²⁺-H₂O

Parámetro	MAGNESIO		CALCIO	
	Mg-O	Mg-H	Ca-O	Ca-H
<i>A</i>	193200.4	-5050.545	-680.6644	52196.14
<i>B</i>	59585.12	96466.35	150430.8	-108.1699
<i>n</i> ₁	2.864475	1.266723	7.740941	2.711023
<i>n</i> ₂	6.948184	2.716960	2.181138	7.009704
<i>C</i>	1.00	1.00	1.00	1.00
<i>k</i>	284346.0	366883.2	29828.28	23126.34
<i>n</i> ₃	7.168520	6.434128	4.604055	5.240783
n=150.0224		n=25.00120		
δ=2.0		δ=2.0		

En las Figuras 3.5 y 3.6 se encuentran las gráficas correspondientes a los ajustes de la superficie de dímeros y las no aditividades de tres cuerpos de la interacción Mg²⁺-H₂O. En las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9 se encuentran las rectas correspondientes a los ajustes de las superficies de dímeros, momento dipolo de dímeros y no aditividades de tres cuerpos de la interacción Ca²⁺-H₂O.

Fig 3.5 Ajuste de los dímeros $Mg^{2+}-H_2O$

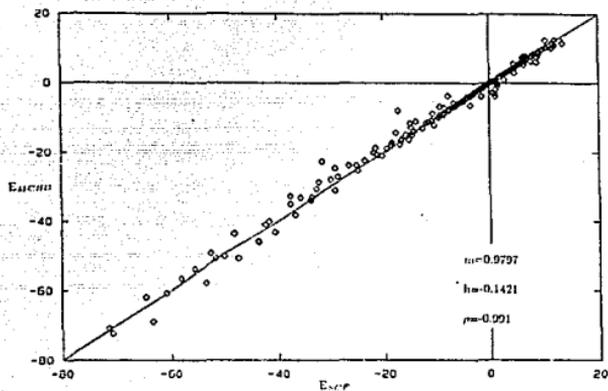


Fig 3.6 Ajuste de no aditividad de los trímeros $Mg^{2+}-(H_2O)_2$

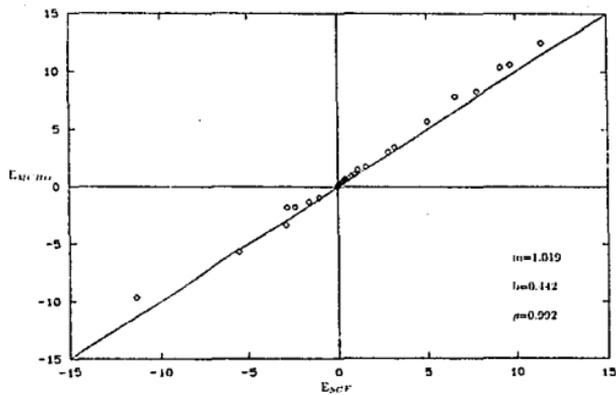


Fig 3.7 Ajuste de los dímeros $\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$

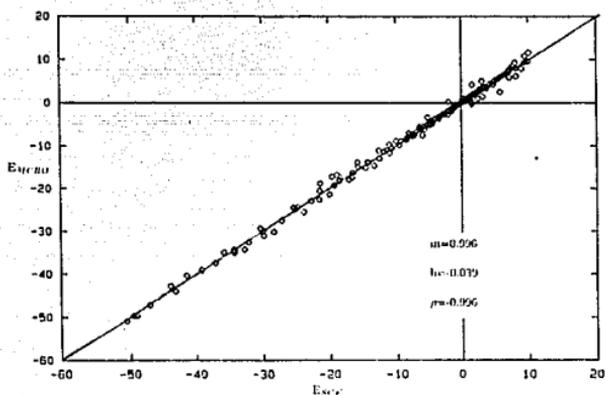


Fig 3.8 Ajuste del momento dipolo de dímeros $\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$

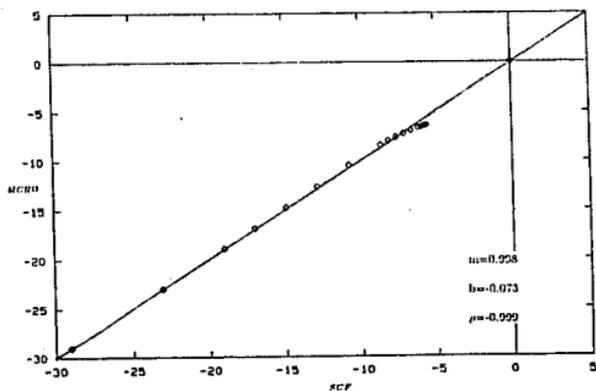
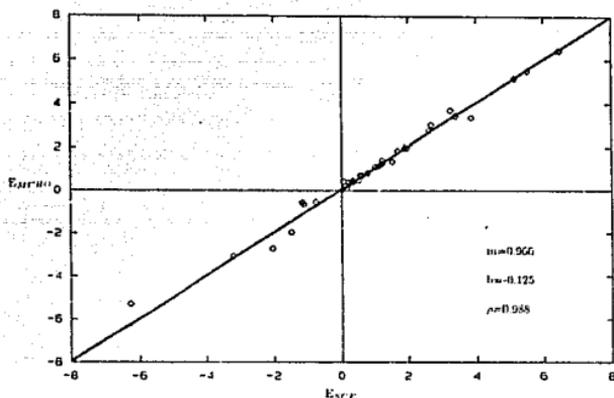


Fig 3.9 Ajuste de no aditvidades de los trimeros $\text{Ca}^{2+}-(\text{H}_2\text{O})_2$



3.3. Simulación por Monte Carlo

En la Sección 2.6.2.2. se describió de manera general el método de Monte Carlo (MC) aquí mencionaremos los aspectos particulares de las simulaciones efectuadas para el estudio de la hidratación de Mg^{2+} y Ca^{2+} .

Como en la gran mayoría de los trabajos de simulación por MC, se utilizó un ensemble canónico (N,V,T) y se utilizó el algoritmo de Metropolis en un programa desarrollado en el Laboratorio de Biofísica, IFUNAM.

Al hacer una simulación por MC, existen tres elementos que deben ser cuidados para garantizar que los resultados que se obtengan y las conclusiones de allí derivadas tengan un significado real, estos son:

- El tamaño del sistema simulado.
- Las condiciones a la frontera y el corte del potencial de interacción
- Los criterios de equilibrio del sistema.

A continuación se analizarán cuales fueron los criterios de selección de cada uno de los elementos anteriores y se comparará con las elecciones hechas en otros trabajos similares de la literatura.

3.3.1. El tamaño del sistema simulado

Existen dos factores que determinan el tamaño del sistema que puede ser simulado, el primero es el potencial de interacción elegido y el otro es la capacidad de cómputo con que se cuenta. No es posible discutir los efectos del tamaño del sistema simulado en los resultados, sin analizar primeramente el tipo de potencial utilizado, ya que como se ha mencionado antes, los potenciales empíricos y los potenciales *ab initio* no son completamente comparables, ya que las parametrizaciones hechas en los primeros hace difícil el juzgar si los resultados son consecuencia del potencial empleado o representan el comportamiento real del sistema.

Los primeros trabajos del área, se efectuaron con potenciales muy simples que manejaban la interacción por pares, además sin contar con la posibilidad de utilizar una supercomputadora. Por esas razones los sistemas simulados fueron de apenas unas cien moléculas y las corridas hechas con muy pocas configuraciones. Por ejemplo las primeras simulaciones por MC para el estudio de la hidratación de iones metálicos efectuadas a finales de la década de los setenta, son estudios sobre la estructura de agregados de diferentes tamaños ($n=4-50$). En [23] y [24] E. Clementi *et. al.*, utilizan un potencial para la interacción por pares ajustado de una superficie construida *ab initio* con base mínima, y obtienen las distancias promedio de la primera y segunda capa de hidratación, además de analizar la influencia de otros ligantes diferentes al agua en la primera zona de hidratación. Sin embargo es poca la comparación que se puede efectuar con propiedades macroscópicas de las disoluciones de esos iones (Zn^{2+} y Ca^{2+}) por ejemplo las energías de hidratación. En los trabajos de K. Hezinger *et. al.*, [25,26] se realizaron simulaciones por DM, de sistemas con 200 moléculas de agua y $CaCl_2$ o $MgCl_2$, utilizando un potencial para la interacción por pares, derivado de una pequeña superficie calculada *ab initio*. Los resultados obtenidos de esas simulaciones son comparados con los estudios de difracción de rayos X de las disoluciones de esas sales, encontrándose un buen acuerdo entre ellos. En dicho trabajo, no se hace ninguna referencia a los aspectos termodinámicos de la hidratación.

En 1985 el uso de potenciales empíricos utilizados por P.Kollman [27] permitió por primera vez comparar los aspectos energéticos de agregados con pocas moléculas (en fase gaseosa) con sistemas que contenían alrededor de 200 moléculas de agua. Se observa una buena reproducción de los valores experimentales para la energía de hidratación de Na^+ ,

K^+ , Mg^{2+} y Cl^- , sin embargo propiedades como el ΔV de hidratación, son predichas incorrectamente. Esto se debe a la forma en que fueron hechos los cálculos y el uso de potenciales empíricos parametrizados para reproducir la energía del agua líquida. Así no es posible asegurar que la concordancia entre los valores encontrados corresponda realmente a las contribuciones de muchos cuerpos presentes en la disolución.

El uso de otro potencial empírico que maneja las interacciones por pares a través de una función con términos de Lennard-Jones y un término coulombico, permitió a W. Jorgensen *et. al.*[28], efectuar la descomposición de la energía de hidratación obtenida como resultado de simulación por MC de disoluciones diluidas de Li^+ , Na^+ , F^- y Cl^- . Los sistemas simulados consistieron en 125 moléculas de agua y un ion. A pesar de que los resultados presentan una desviación de \approx el 15% con respecto al valor experimental, comienza a enfatizarse la gran interrelación existente entre los factores estructurales y energéticos en las disoluciones de especies iónicas. Dado el tamaño del sistema no se pueden efectuar conclusiones válidas acerca del efecto que los iones provocan mas allá de la segunda capa de hidratación, pero los efectos en esta zona, son responsables de la contribución mas importante a las energías de hidratación.

Evidentemente la aparente conveniencia del empleo de potenciales empíricos ha provocado una modificación de ellos para incluir algunas funciones *ab initio* que les permita reproducir la polarizabilidad del sistema o la no aditividad, convirtiéndolos así en potenciales híbridos, ya que son ajustados para reproducir el comportamiento macroscópico (véase por ej. [29],[30] y [31]). Con ellos se han efectuado simulaciones tanto por DM como por MC en sistemas que contienen entre 125 y 200 moléculas de agua. La comparación de los resultados obtenidos con la información experimental es en general buena, en el sentido de que las energías de hidratación predichas presentan desviaciones con respecto al valor experimental, dentro del error experimental aceptado comunmente (\approx 5%), la predicción de la estructura de la primera capa de solvatación suele concordar apropiadamente con los resultados obtenidos por métodos de difracción. Una deficiencia importante es que no predicen adecuadamente las modificaciones en la densidad local alrededor del ion, es decir los efectos de electrostricción, medidos experimentalmente, no son predichos de manera adecuada. Además, uno de los aspectos que se ha considerado como objetivo en el estudio de disoluciones iónicas, es el comprender el efecto que sobre la estructura del disolvente tiene la presencia de una especie cargada, de las cuales se sabe tiene efectos de largo alcance, el uso de sistemas pequeños no permite analizar que ocurre mas allá de una primera o segunda capa de solvatación por lo cual el objetivo de analizar los efectos de largo alcance no ha sido explorado aún.

Para poder estudiar los efectos a largo alcance del ion, es necesario que la simulación cumpla con dos requisitos:

- Un número de partículas suficiente como para construir varias capas alrededor del ion
- Emplear un potencial que reproduzca adecuadamente la estructura, energía del agua y que además pueda manejar adecuadamente las interacciones entre el ion y el disolvente a distancias grandes no solo alrededor de la geometría de equilibrio como ocurre

frecuentemente. Esto último es el requisito primordial para la simulación numérica.

Al contar con un potencial como MCHO, el cual se ha probado que reproduce excelentemente la estructura y energía del agua, además de que se han hecho con el simulaciones en sistemas con alrededor de 1000 moléculas sin que esto implique un costo computacional absurdo, se decidió explorar la influencia del tamaño del sistema simulado. Para el sistema $Mg^{2+}-H_2O$ se hicieron simulaciones en ensembles constituidos por un ion y 150, 340 y 480 moléculas de agua.

3.3.2. Las condiciones de frontera y el corte del potencial de interacción

Es muy importante tomar en cuenta que los efectos de frontera, son una fuente de error sistemático [32] en las simulaciones numéricas y por tanto se debe de tener un cuidado muy especial en la manera en que los efectos de la finitud del sistema son manejados. Como se mencionó anteriormente el uso de condiciones toroidales o periódicas a la frontera permite superar este problema, pero generan una periodicidad artificial (sobre todo en el caso de la simulación de sistemas líquidos) que puede ser importante dependiendo del tipo de interacción simulada. En este trabajo se eligió utilizar las condiciones toroidales a la frontera.

En las simulaciones de disoluciones que contienen iones, el potencial de interacción es de muy largo alcance, y por mucho que se haga crecer el sistema siempre será necesario truncar el potencial de alguna manera, ya que este decae como r^{-1} y el volumen crece como r^3 . Por esa razón debe elegirse la manera en que las contribuciones de largo alcance serán manejadas, aproximadas o despreciadas de manera sistemática durante la simulación. Comúnmente se han efectuado dos tipos de corte del potencial, el corte cúbico también conocido como imagen mínima y el corte esférico. Al utilizar el corte cúbico del potencial, la energía del sistema incluye únicamente la interacción de una molécula con todas las que se encuentran dentro de un cubo centrado en ella, fuera de ese cubo el potencial es cero. Al efectuar el corte esférico únicamente se consideraran las interacciones con moléculas contenidas en una esfera de radio predeterminado. Ninguno de estos procedimientos resulta enteramente satisfactorio para manejar interacciones de largo alcance, pero la mejor opción al uso de cualquiera de ellos dos es el uso de un campo de reacción alrededor de la celda computacional y este aún es muy caro como para aplicarse a sistemas mayores que agregados de decenas de moléculas de agua alrededor de un ion metálico [33].

En un trabajo reciente [19], se revisaron cuales eran los efectos de ambos cortes sobre la energía intermolecular del agua del modelo MCHO, se encontró que el corte con simetría esférica del potencial permite obtener un valor con menor desviación con respecto al valor experimental. Otros trabajos [34] han establecido también que el uso de corte cúbico del potencial introduce efectos del tamaño del sistema muy acusados. Computacionalmente, existe la ventaja de que efectuar el corte esférico del potencial es ligeramente mas rápido que el efectuar el corte cúbico y esto se traduce en la posibilidad de efectuar simulaciones mas extensas, lo cual como se verá a continuación resulta importante.

3.3.3. Los criterios de equilibrio del sistema

Una de las características de las simulaciones numéricas que recientemente ha sido objeto de importantes comentarios [35], es la observación de que existen varios parámetros cuya convergencia es muy lenta, esto tiene como consecuencia la necesidad de efectuar simulaciones extensas para alcanzar el equilibrio del sistema.

Un criterio utilizado comúnmente en las simulaciones para analizar si sus parámetros han alcanzado la convergencia, consiste en revisar las variaciones con respecto a la energía promedio obtenida luego de algunos millones de configuraciones. Si estas variaciones son del orden del 0.1%, se considera haber llegado al equilibrio. Existen además otros parámetros que se pueden analizar como son: las funciones de correlación radial, condiciones de simetría, camino libre medio, etc., que al ser comparadas con las obtenidas experimentalmente para el sistema son un buen indicador de si el sistema ha alcanzado el equilibrio o no. Otra ventaja que tiene la comparación de estos parámetros, es que por lo general es muy rápido. Sin embargo no siempre existen datos experimentales con los cuales efectuar la comparación.

Como el criterio de la energía del sistema puede ser rápidamente verificado en el curso de la simulación ha sido el más utilizado. Para lograr que las variaciones sobre el promedio de la energía sean pequeñas es necesario efectuar corridas muy largas y durante ellas tener precaución en monitorear alguna otra propiedad del sistema que nos permita detectar y evitar que el sistema quede atrapado en mínimos locales.

Una corrida de MC por lo general se encuentra dividida en bloques constituidos por cierto número de configuraciones. En este trabajo cada 10^6 configuraciones se dividió en 20 bloques. Se calculó la energía promedio en cada millón de configuraciones y se observó que después de alrededor de 5 millones de configuraciones las variaciones en la energía eran del 1%, además de que se encontró que las funciones de correlación radial ya tenían un gran parecido con los experimentales.

Se ha notado [20] que en simulaciones de mezclas las oscilaciones de la energía del sistema son grandes ($\approx 5\%$), por lo cual es indispensable tener un parámetro adicional que permita diagnosticar el estado en que se encuentra la simulación.

En el siguiente capítulo, se presentan los resultados de la simulación por Monte Carlo y las comparaciones correspondientes con los resultados experimentales que existen de estos sistemas.

4. ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en las simulaciones por Monte Carlo así como la comparación con los datos experimentales y de otras simulaciones disponibles.

Las simulaciones se efectuaron en celdas de tres tamaños diferentes, las cuales se construyeron a partir de una celda cúbica con 343 moléculas de agua y la densidad experimental del agua líquida a 25°C. Para obtener la configuración inicial de la celda de 150 moléculas de agua se realizó un corte de la celda de 343 moléculas, hasta obtener un cubo que contuviera las 150 moléculas de agua. Para la celda de 480 moléculas de agua, fué necesario primero replicar la celda de 343 moléculas en todas direcciones (26 réplicas) y posteriormente cortar hasta tener un cubo de las dimensiones adecuadas. Las características de cada una de las celdas se encuentran en la Tabla 4.I

Tabla 4-I Celdas computacionales empleadas

Sistema	No.de Moléculas	Longitud de la caja (Å)
$M^{2+}-150$	149	16.46
$M^{2+}-340$	340	21.76
$M^{2+}-480$	480	24.56

En todas las simulaciones de las disoluciones se partió de una configuración de agua pura, equilibrada previamente, a la cual se le retiraron tres moléculas y se colocó en su lugar un ion. La posición del ion (el centro de la celda) no fué modificada durante toda la corrida. En estas simulaciones no se incluyeron los contraiones, por lo cual los resultados termodinámicos son comparables con los que se obtienen para disoluciones infinitamente diluidas (el catión unicamente establece interacciones con moléculas de disolvente).

La parte inicial de las simulaciones, que corresponde al periodo de equilibración, necesitó entre 8×10^6 y 12×10^6 configuraciones dependiendo del tamaño del sistema. Una vez que las oscilaciones en la energía del sistema disminuyeron, se almacenó la historia (energías, configuraciones) de 5×10^6 configuraciones mas, con el fin de hacer posterior-

mente el procesamiento estadístico de la misma.

El tiempo de cómputo requerido para las simulaciones, depende del tamaño del sistema, el programa de Monte Carlo utilizado ha sido optimizado intensivamente así como paralelizado en algunas de sus subrutinas. En la Tabla 4-II se encuentra el tiempo de CPU requerido para efectuar un millón de configuraciones en cada sistema.

Tabla 4-II Tiempo de CPU requerido por 10^6 configuraciones

Sistema	Apollo HP750	CRAY YMP
M^{2+} -150	22h	1h15min
M^{2+} -340	50h	1h50min
M^{2+} -480	--	3h20min

Otros trabajos [7] reportan utilizar ≈ 1 segundo de CPU de CRAY YMP para efectuar una configuración de Monte Carlo en sistemas de 350 moléculas, empleando potenciales de interacción menos refinados que MCHO. En este trabajo para las celdas de 340 moléculas, una configuración de MC utiliza 0.0066 segundos de CPU. Esto únicamente da confianza en el sentido de que aún cuando los cálculos de cada sistema sean costosos, se ha hecho un buen esfuerzo por optimizar el algoritmo de cálculo en las máquinas a las que se tiene acceso.

Los resultados se encuentran divididos en tres grupos: los resultados termodinámicos, los resultados estructurales y por último una sección que se le ha dado el nombre de visión microscópica de la hidratación, donde se presentarán aquellos resultados que únicamente son accesibles a través de una simulación numérica y que por su naturaleza y calidad son una de las principales contribuciones de esta tesis al estudio de especies iónicas en disolución.

4.1. Aspectos Termodinámicos.

Como se explicó en la Secc. 3.3.1 existen varias razones que justifican la necesidad de establecer la influencia del tamaño del sistema simulado. Una de las hipótesis con las que se comenzó es que la energía de hidratación de un ion en agua proviene de las contribuciones de muchas moléculas de agua alrededor de él. Al utilizar cajas con diferente número de moléculas de agua, se esperaba encontrar una mejor aproximación a los valores experimentales a medida que creciera el número de moléculas de agua del sistema.

La energía de hidratación de los iones se calcula como la diferencia entre la energía de

la disolución simulada y una celda equivalente del disolvente puro. La manera particular en la que esto se hizo en este trabajo es: Primero se hizo una simulación con un número determinado de moléculas de agua, N_w , y se obtuvo la energía promedio del sistema, $\langle E_w \rangle$. Del sistema así equilibrado, se eliminó una cantidad N_a de moléculas de agua, que se sustituyó por el ion. Entonces se efectuó una simulación del sistema con $N_w - N_a$ moléculas de agua y una del soluto; con este se obtuvo la energía promedio de la disolución $\langle E_d \rangle$, y la energía de hidratación se calculó como

$$\Delta E_{hid} = \langle E_d \rangle - (N_w - N_a) \frac{\langle E_w \rangle}{N_w} \quad [4-1]$$

donde $\langle E_w \rangle / N_w$ es la energía de interacción por molécula, del disolvente, este valor es función del número de moléculas del sistema. Todas las $\langle E_w \rangle$ utilizadas en este trabajo, fueron obtenidas a partir de simulaciones de aproximadamente 15×10^6 configuraciones tomadas de la referencia [1].

Un punto que es importante marcar es que el *ensemble* utilizado en la simulación es microcanónico (T,V,N) y por lo tanto el valor de ΔE obtenido considera la contribución de la energía potencial a la energía interna ΔU_{hid} . Sin embargo dado que únicamente se está considerando una molécula de soluto, es razonable suponer que el cambio en la presión, con respecto a un sistema de disolvente puro, es muy pequeño, por lo que ΔE_{hid} puede compararse a ΔH_{hid} .

Los resultados de cada uno de los sistemas simulados se encuentran señalados a continuación y posteriormente se hará el análisis global de los mismos.

• Sistema Mg^{2+} -150

Se eligió utilizar un sistema de este tamaño ya que numerosos trabajos en la literatura utilizan celdas con aproximadamente 125 moléculas de agua para de esta manera comparar con los resultados ya reportados.

Para el procesamiento estadístico de las energías de los sistemas, se usaron 5×10^6 configuraciones, registrando la energía cada 10^5 pasos. Cada corrida total se dividió en cinco grupos de 10^6 configuraciones. Para cada grupo se obtuvo la energía promedio de las corridas. En la Tabla 4-III se encuentran los valores promedio de las corridas, reportando como incertidumbre la desviación estándar en cada caso.

Tabla 4-III Promedios de la energía del sistema Mg-150

Corrida No.	$\langle E \rangle^*$
1	-2087.81
2	-2110.90
3	-2110.56
4	-2113.69
5	-2107.50
$\langle E \rangle$	-2106.09
$\delta \langle E \rangle$	± 10.45

* Energía en kcal/mol

Para sistemas de este tamaño de acuerdo a la ecuación 4-2 se tiene que la energía de solvatación de la molécula de agua por molécula, es decir $\langle E_w \rangle / N_w$, es de -11.12 kcal/mol. De manera que el ΔH de hidratación del ion Mg^{2+} será:

$$\Delta H = -2106.09 - (-11.12 \times 149) = -449.21 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

• Sistema Mg^{2+} -340

Existe consenso en que las celdas de este tamaño son el mínimo adecuado para reproducir adecuadamente las propiedades del agua pura, y no se ha establecido aun si también son las indicadas para predecir correctamente las propiedades energéticas y estructurales de sistemas acuosos, por esa razón se eligió emplear una celda con esta cantidad de moléculas.

Los promedios sobre la energía del sistema se realizaron de la misma forma que para el sistema Mg-150. En la Tabla 4-IV se encuentran los promedios de la energía.

Tabla 4-IV Promedios de la energía del sistema Mg-340

Corrida No.	$\langle E \rangle^*$
1	-3973.94
2	-3972.52
3	-3972.72
4	-3989.92
5	-3999.03
$\langle E \rangle$	-3981.63
$\delta \langle E \rangle$	± 12.18

* Energía en kcal/mol

La energía de solvatación de la molécula de agua en sistemas de este tamaño ($\langle E_w \rangle / N_w$), es de -10.32 kcal/mol. De manera que el ΔH de hidratación que se obtiene para el ion es:

$$\Delta H = -3981.63 - (-10.32 \times 340) = -472.83 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

• Sistema Mg^{2+} -480

Como se comentó en la Secc 3.3.1., si se desea estudiar el efecto de los iones a largo alcance, es indispensable usar celdas grandes. Hasta el momento no hay ningún trabajo en la literatura que haya utilizado para la simulación de disoluciones de iones una celda grande. Con el objetivo de observar los efectos a largo alcance del ion, ya que como se sabe el potencial no desaparece aún a distancias de 10 Å, así como la influencia de un número grande de moléculas de disolvente, se decidió emplear esta celda.

El procesamiento estadístico de los datos se realizó de la misma manera que para los sistemas anteriores, en la Tabla 4-V se encuentran los promedios de la energía de este sistema.

Tabla 4-V Promedios de la energía del sistema Mg-480

Corrida No.	$\langle E \rangle^*$
1	-5353.54
2	-5405.58
3	-5389.88
4	-5394.09
5	-5373.16
$\langle E \rangle$	-5383.25
$\delta \langle E \rangle$	± 20.27

* Energía en kcal/mol

Para sistemas de este tamaño se tiene que la energía de interacción por molécula, es decir $\langle E_w \rangle / N_w$, es de -10.32 kcal/mol. De manera que el ΔH de hidratación se calcula:

$$\Delta H = -5383.25 - (-10.32 \times 480) = -429.65 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

• Sistema Ca^{2+} -480

Como se observó, las disoluciones con Mg^{2+} se utilizaron para estudiar el efecto del tamaño del sistema. Un objetivo importante al plantear este trabajo era además reconocer las diferencias entre estos dos iones en disolución. Dado que en el caso de las celdas con Mg^{2+} no se encontró una convergencia relacionada al número de moléculas del sistema, se utilizó exclusivamente la celda mas grande para efectuar las comparaciones de los resultados obtenidos para ambos.

El procesamiento estadístico de los datos se realizó de la misma manera que para los sistemas anteriores, en la Tabla 4-VI se encuentran los promedios de la energía de este sistema.

Tabla 4-VI Promedios de la energía del sistema Ca-480

Corrida No.	$\langle E \rangle$ *
1	-5317.54
2	-5316.62
3	-5289.01
4	-5287.88
5	-5309.10
$\langle E \rangle$	-5304.03
$\delta \langle E \rangle$	± 14.60

* Energía en kcal/mol

Para sistemas de este tamaño se tiene que la energía de hidratación por molécula de agua, es decir $\langle E_w \rangle / N_w$, es de -10.32 kcal/mol. De manera que el ΔH de hidratación se calcula:

$$\Delta H = -5304.03 - (-10.32 \times 480) = -350.43 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

4.1.1. Comparación con los resultados experimentales

Los valores de ΔH obtenidos mediante la simulación por Monte Carlo pueden ser comparados con los valores que se han obtenido experimentalmente y con los resultados de otros estudios teóricos. Experimentalmente la comparación se hace con la información que se obtuvo para la hidratación de sales y fué separada en las contribuciones de anión y catión. (Secc. 2.2.). Los resultados aquí obtenidos podrían compararse con los que se obtienen en simulaciones ya sea por MC o DM utilizando otros potenciales de interacción, sin embargo no se ha encontrado información en la literatura acerca de algún trabajo que proporcione resultados termodinámicos sobre la hidratación de estos cationes.

La comparación con los valores obtenidos experimentalmente, no es fácil ya que en

la literatura, es posible encontrar una dispersión importante del valor de ΔH_{hid} para un ion aislado, además de que con frecuencia no se indica a partir de que procedimiento se obtuvo dicho valor. En la Tabla 4-VII se encuentran los valores comunmente informados en la literatura para los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} .

Tabla 4-VII Valores de ΔH_{hid} experimentales para Mg^{2+} y Ca^{2+} .

Ion	ΔH_{hid} kcal/mol	Referencia
Mg^{2+}	-459.4	2
	-437.0	3
	-461.5	4
Ca^{2+}	-380.6	2
	-362.0	3
	-378.6	4

Además de la dispersión encontrada en los valores, no fué posible en ningún caso encontrar los intervalos de confianza asociados a estos valores ya que no corresponden a medidas directas. Decidimos utilizar los valores de la ref [4], además de ser los valores mas recientes reportados, son los comunmente aceptados.

En la Tabla 4-VIII es posible encontrar la comparación entre estos valores experimentales y los obtenidos en este trabajo así como la diferencia porcentual entre ambos.

Tabla 4-VIII Comparación entre ΔH_{exp} y ΔH_{MC}

Sistema	ΔH_{hid} exp	ΔH_{hid} MC	$\Delta \%$
$Mg - 150$	-461.52	-449.21	-2.66
$Mg - 340$	-461.52	-472.83	+2.45
$Mg - 480$	-461.52	-429.65	-6.90
$Ca - 480$	-378.59	-350.43	-7.43

Como se puede observar, los valores obtenidos tienen un buen acuerdo con los datos experimentales sobre todo tomando en cuenta que no corresponden a medidas directas. Algunos trabajos en la literatura [6,7] corrigen los valores obtenidos de la simulación numérica con un término de Born. Este término corresponde al trabajo electrostático necesario para cargar una esfera del radio del sistema de simulación

$$W_B = 332.0 \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \frac{z^2 e^2}{2r}$$

$$\Delta H_{hid}^* = \Delta H + W_B$$

Sin embargo su uso ha sido desestimado ya que se encontró que el uso de esta corrección llevaba frecuentemente a una sobrecorrección de la entalpía de hidratación. Con los resultados obtenidos en este trabajo, se calculó la corrección de Born a la energía de hidratación encontrándose lo siguiente:

Tabla 4-IX Corrección de Born aplicada a los resultados de la simulación

Sistema	Corr. Born	ΔH^*	Δ %
Mg - 150	-79.67	-528.88	+14.60
Mg - 340	-60.28	-533.11	+15.51
Mg - 480	-53.38	-483.03	+4.66
Ca - 480	-53.38	-403.81	+6.66

Como se puede observar en la tabla anterior, el término de Born siempre produce una sobrestimación del valor de la ΔH_{hid} , y en ninguno de los casos se obtuvo una mejoría significativa.

Analizando a que se debe que el término de Born prediga una corrección tan grande, es posible notar que se esta usando el valor experimental de la constante dieléctrica experimental del agua pura, la cual es por lo general mayor que el valor obtenido en simulaciones teóricas. En las celdas con iones, es de esperarse que el valor de la constante dieléctrica de la celda dependa del tamaño de la misma, al utilizar este valor el término de Born será mas pequeño y por tanto no exagerara la corrección.

Una prueba adicional de la calidad de los resultados obtenidos, es comparar la diferencia relativa entre los valores de ΔH_{hid} (En la Tabla 4-X) para los dos cationes tanto los experimentales como los teóricos. De esta manera es posible darse cuenta si el modelo utilizado incluye de manera completa las diferencias de comportamiento entre ambos cationes, las aproximaciones hechas en ambos iones son las mismas y si el tratamiento ha sido balanceado.

Tabla 4-X Comparacion entre los resultados teóricos y experimentales

Método	Magnesio	Calcio	Diferencia
Monte Carlo	-429.65	-350.43	79.22
Experimental	-461.52	-378.59	82.93
	Diferencia		4.47%

4.1.2. Otros potenciales termodinámicos de la hidratación

Existen otros potenciales termodinámicos, como son el ΔG_{hid} o ΔA_{hid} y el ΔS_{hid} , que serían muy conveniente de obtener partir de una simulación numérica. En este caso particular, se empleo un *ensemble* canónico y el potencial termodinámico asociado a este *ensemble*, es la función de Helmholtz. Estrictamente no es posible obtener ninguna función de energía libre, ya que para eso sería necesario tener un muestreo completo del espacio de configuraciones accesible al sistema, y al haberse efectuado un muestreo por importancia (Algoritmo de Metropolis), se ha dejado fuera una parte muy grande de ese espacio de fase [8].

Existen en la práctica algunos métodos que permiten calcular de manera aproximada los valores de energía libre (una revisión reciente sobre ellos y sus aplicaciones se encuentra en [9]). En el estudio de disoluciones de iones, se han aplicado los de tipo perturbativo, que calculan el cambio de energía libre en una trayectoria definida. Por ejemplo en el estudio de la hidratación de Na^+ [6], se hace partiendo de de una especie neutra (Ne) y se realizan a través de varias simulaciones una carga gradual del ion, hasta llevarlo a (Na^+). Aunque los resultados son relativamente buenos, la confiabilidad de este método depende del número de pasos que se tenga de la trayectoria de integración, lo cual lo hace un método muy costoso computacionalmente.

Recientemente la aproximación de Jayaram y Beveridge [10] ha sido aplicada con buenos resultados a simulaciones de agua líquida hechas con distintos potenciales obteniéndose buenos resultados. Al utilizarse para la hidratación de iones como Li^+ y Na^+ , se obtuvieron desviaciones entre el 15 y 30% con respecto al valor experimental. La ventaja que tiene este método, es que no es necesario efectuar varias simulaciones en diferentes condiciones para obtener el valor de la energía libre, en este método se substituye en la función de partición del *ensemble* la variable uniformemente distribuida a la Boltzmann por el promedio de *ensemble* correspondiente a otra función con distribución también uniforme.

$$\langle e^{E_r \xi / kT} \rangle = \langle e^{E_r^* \xi^* / kT} \rangle_u$$

La característica importante de esta nueva función es que contiene la información sobre la forma y amplitud de la distribución de energías.

$$\langle e^{E_r^* \xi^* / kT} \rangle_u = \int_0^1 e^{E_r^* \xi^* / kT} d\xi^* = \frac{e^{E_r^* \xi^* / kT} - 1}{E_r^* / kT}$$

En tal caso la energía libre se expresa en forma

$$G = E_{min} + kT \ln((e^{E_r^* / kT} - 1) - kT \ln(E_r^* / kT))$$

Ya que típicamente $e^{E_r^* / kT} \gg 1$ en las simulaciones moleculares, se puede hacer la aproximación

$$F = E_{min} + E_r^* - kT \ln(E_r^* / kT)$$

Se hace la propuesta adicional de que E_r^* tiene una distribución normal por lo cual con el valor de expectación de la energía durante una simulación y el valor mínimo de la energía del sistema simulado, es posible calcular la energía libre.

Para aplicar esta aproximación al cálculo de los valores de la energía libre de la hidratación de Mg^{2+} se hizo lo siguiente:

$$\Delta G_{hid} = \langle \Delta G \rangle_{dissolucion} - (\Delta G_{agua} \times N_{agua})$$

El valor de ΔG_{agua} , proviene de la ref [1], donde se calculó para celdas con 343 moléculas de agua efectuando un corte esférico del potencial. El valor obtenido para el agua mediante este método es -6.01 kcal/mol mientras que el valor experimental es de -5.74 kcal/mol. El valor de $\Delta G_{dissolucion}$ se calculó como el promedio del $\langle \Delta G \rangle$ durante cinco millones de configuraciones.

$$\Delta G_{hid} = -2387.33 - (6.01 \times 340) = -343.93$$

Al comparar este valor con el experimental de -439.29 kcal/mol [4] se encuentra una diferencia del 21.7%.

No resulta fácil el explicar el origen de la diferencia entre el valor calculado y el experimental. Varios autores han indicado que el método de Jayaram y Beveridge presenta serias deficiencias en el tratamiento de sistemas binarios, pero aun no se cuenta con la suficiente información como para discriminar el origen de los errores en sistemas iónicos. Por ejemplo en el estudio que existe para la hidratación de Li^+ y Na^+ con el modelo TIP4P, se encuentra que la diferencia es por exceso mientras que en este caso es por defecto. Esta falta de correlación puede ser tanto originada por los potenciales de interacción utilizados o por la aproximación misma en el cálculo de energías libres.

4.1.3. Discusión de los resultados termodinámicos

-Influencia del tamaño del sistema.

En la Tabla 4-VIII se encuentran los valores obtenidos para el ΔH_{hid} en cada uno de los sistemas simulados. De la observación de los resultados allí mostrados no se puede encontrar una relación simple y única entre por ejemplo, el tamaño del sistema simulado y la concordancia con el valor experimental del ΔH_{hid} . Al analizar a que se debe esta falta de correlación, es posible darse cuenta que el factor que fundamentalmente determina el valor de la energía de hidratación de cualquier especie es la energía de solvatación del agua, $\langle E_w \rangle / N_w$ la cual sí depende en forma crítica del tamaño del sistema simulado (-11.12 para 150 moléculas -10.37 para 1000 moléculas [1]).

Si el valor de $\langle E_w \rangle / N_w$, se conoce con muy buena precisión para el potencial de agua utilizado así como para los diferentes tamaños de celdas, el tamaño del sistema per se no parece ser un factor determinante en la calidad de los resultados obtenidos.

A pesar de lo encontrado por J. Chandrasekhar [11] quien al analizar el efecto de simular la hidratación de iones como Li^+ y Na^+ en celdas con 125 y 250 moléculas de agua no encontró diferencias importantes en los resultados termodinámicos, estos resultados muestran que sí existe una influencia del tamaño del sistema sobre los valores de la energía de hidratación. La convergencia de este valor con respecto al número de moléculas simuladas, parece ser muy lento.

Cuando se comparan los resultados obtenidos en el sistema Mg-340 y Mg-480, para los cuales se sabe que la $\langle E_w \rangle / N_w$ es de -10.32 kcal, se encuentra que los resultados del primero, tienen un mejor acuerdo con los valores experimentales. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de que la energía exacta para ambos sistemas no sea ese valor, sino que dadas las condiciones con las que se determinó [1], no es posible con los recursos computacionales existentes obtener una mayor precisión. Al parecer, esto es un problema similar al que se presenta al calcular la energía de interacción de un complejo a través de un cálculo supermolecular, el valor de la energía de interacción se obtiene como la diferencia entre dos números grandes, siempre mayores que el valor de interés. Aquí la energía de hidratación también proviene de la diferencia de dos números grandes.

Por lo tanto si la precisión con que se puede obtener el valor de la energía de solvatación del agua es por ejemplo, del orden de una décima de kcal, esto se reflejará como una incertidumbre de 10 kcal por cada 100 moléculas de disolvente que contenga la celda, lo cual evidentemente afectará el juicio que se pueda hacer sobre la confiabilidad de los resultados. Por lo anterior, la imprecisión asociada al -10.32 kcal/molécula, por pequeña que sea, se verá magnificada en sistemas grandes. Obsérvese también que los errores del sistema Mg-480 y Ca-480 son muy similares, lo que lleva a pensar que tienen el mismo origen. A pesar de que se sabe que la diferencia entre el valor experimental y el valor calculado a través de una simulación disminuye a medida que la celda tiene un número mayor de moléculas, se ha notado que el número de partículas de un sistema crece mas rápidamente que lo que la diferencia entre los valores ya mencionados disminuye, lo cual cuestiona el empleo de celdas enormes para determinar propiedades termodinámicas.

-Calidad de los resultados obtenidos

En términos generales, se puede decir que los resultados obtenidos son de muy buena calidad. Existen dos factores que apoyan la aseveración anterior:

- La diferencia de los valores obtenidos con respecto a los valores experimentales, es pequeña. Con la ventaja en este caso, de que si se desea es posible refinar el cálculo para obtener una mayor aproximación a dicho valor.
- La comparación entre las diferencias relativas en el ΔH_{hid} por ambos métodos, tiene un error pequeño, lo cual indica que las principales diferencias entre ambos iones, han sido incluidas en este esquema de trabajo.

4.2. Aspectos Estructurales

Los resultados de la estructura del agua alrededor de los cationes, se obtienen a partir de las funciones de correlación radial (fdr). En este caso es posible calcular la correlación del ion ya sea con los átomos de oxígeno ($g_{M^{2+}-O}$) o con los de hidrógeno ($g_{M^{2+}-H}$) del agua. En particular estas dos funciones permitirán conocer la estructura del agua alrededor del ion. Además es posible calcular tres fdr adicionales, la g_{O-O} , la g_{H-H} y la g_{O-H} , correspondientes a la correlación agua-agua, las cuales al ser comparadas con las correspondientes a la agua pura, permitirán observar el efecto que el ion tiene sobre la estructura del agua.

La manera en la que se calculan estas funciones es la siguiente: Una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio, se almacena un histograma del número de átomos j que aparecen a una distancia determinada del átomo de referencia i . Esto se hace durante algunos millones de configuraciones (usualmente 4 o 5), y posteriormente se construye la g_{ij} contando los eventos acumulados en cascarones esféricos alrededor del átomo de referencia y se normaliza al comparar la densidad de átomos j en determinado cascarón con la densidad total de ese tipo de átomos en toda la celda.

4.2.1. Estructura del agua alrededor de los cationes

Como se mencionó anteriormente el análisis de la estructura del agua alrededor de los iones se efectúa básicamente a partir de dos funciones de correlación radial; la $g_{M^{2+}-O}$ y la $g_{M^{2+}-H}$. La posición, forma y área bajo los picos de dicha función permiten establecer, la distancia a la que se encuentran los primeros vecinos, el número de vecinos, etc.

El análisis de estas funciones se realizó para los cuatro sistemas simulados. En el caso de los tres sistemas de Mg^{2+} se encontró que estas funciones eran idénticas en la zona de primeros y segundos vecinos, no así a distancias mayores (debido al tamaño de las celdas empleadas). La discusión de las primeras capas de hidratación, así como la comparación entre las funciones del Mg^{2+} y Ca^{2+} , se harán para las cajas de 480 moléculas de agua. Posteriormente se analizará el efecto del tamaño del sistema en las propiedades estructurales obtenidas.

En la figura 4-1 se presentan las funciones de correlación radial $g_{Mg^{2+}-O}$ y $g_{Ca^{2+}-O}$. En la 4-2 las funciones $g_{Mg^{2+}-H}$ y $g_{Ca^{2+}-H}$

Fig 4-1 Funciones de correlación radial $g_{Mg^{2+}-O}$ y $g_{Ca^{2+}-O}$

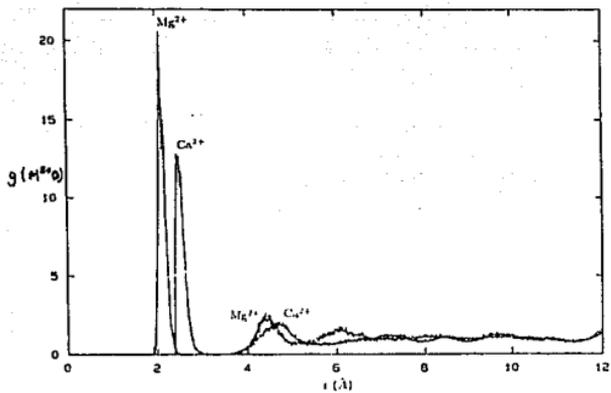
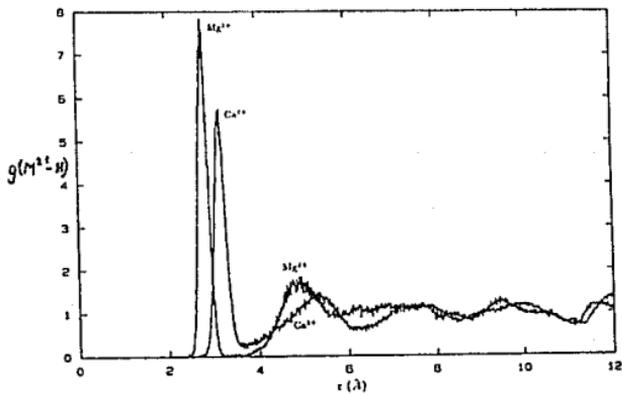


Fig 4-2 Funciones de correlación radial $g_{Ca^{2+}-H}$ y $g_{Mg^{2+}-H}$



En la Tabla 4-XI se encuentran en resumen las características de las funciones de correlación radial g_{MO} , y su comparación con los resultados experimentales más refinados de difracción disponibles hasta el momento [12]. r_{ion-I} , corresponde a la distancia entre el ion y el máximo del primer pico de la función g_{MO} y r_{ion-II} análogamente al segundo pico. Los valores de N_{ion-I} y N_{ion-II} , se obtuvieron de integrar el área bajo ambos picos, es decir, se integró la ecuación 2-33 en el intervalo definido por los mínimos anteriores y posteriores al máximo.

Tabla 4-XI Comparación de los resultados estructurales MC con DRX

Ion	Método	r_{ion-I}	N_{ion-I}	r_{ion-II}	N_{ion-II}
Mg^{2+}	MC	2.12	6.0	4.40	12
	DRX	2.12	6	4.1	12
Ca^{2+}	MC	2.40	7.01	4.66	20
	DRX	2.39	6.98	--	--

* Todas las distancias se encuentran en Å

Existen varios aspectos que hay que enfatizar antes de analizar la comparación con los resultados experimentales de difracción. Como se señala en la Secc. 2.5.4. las funciones de correlación radial por especie no se obtienen de manera directa a partir de un experimento de difracción, es necesario efectuar la descomposición de la función de estructura de la disolución de la sal en sus diferentes componentes. Los experimentos se efectúan en disoluciones concentradas de las sales > 1 M y se sabe que parámetros como los que aquí se analizan; distancias promedio, número de vecinos, son dependientes de la concentración [12]. El problema de la concentración para una molécula única, no es un problema trivial en las simulaciones, ya que puede verse al menos de dos formas; Si se analiza la razón moléculas de disolvente-soluto, es posible definir una concentración particular para cada celda simulada. De otra manera dado que únicamente se tiene una partícula de soluto y todas sus interacciones son con moléculas idénticas de disolvente, la disolución puede ser considerada como una infinitamente diluida. Esta última, es la consideración que hemos hecho en todo este trabajo ya que además en estas celdas no hay contraion.

-Estructura alrededor del Mg^{2+}

En el estudio de disoluciones iónicas, se ha notado que el Mg^{2+} es uno de los sistemas que mejor se adapta a estudios por DRX, ya que los picos originados por la interacción ión-disolvente se encuentran totalmente separados de otros picos en la correlación radial, a diferencia de otros sistemas iónicos donde los picos correspondientes al anión y al catión son muy difíciles de separar.

Dentro de los resultados experimentales, existe una coincidencia casi general de que el número de vecinos en la primera capa de solvatación del Mg^{2+} es seis y que este número no es afectado por la concentración de la sal. El efecto de la concentración sobre la distancia a la que se encuentran estos vecinos es pequeño, encontrándose que para disoluciones 1 M es de 2.12 Å, para 1.95 M, 2.10 Å y para 4.3 M, 2.11 Å. Para este catión se encuentra que los resultados obtenidos por esta simulación, coinciden excelentemente con los obtenidos por difracción de rayos X.

Los resultados de la estructura en una segunda capa de hidratación, merecen especial atención. Para muy pocas especies iónicas ha sido posible asegurar a partir de los experimentos de difracción ya sea de rayos X o de neutrones, la existencia de una segunda capa de hidratación. En el caso del Mg^{2+} , se observó que si las contribuciones de una segunda zona no eran consideradas en el análisis de las funciones de estructura y en su descomposición, el acuerdo entre el modelo y el experimento era muy pobre. El valor de r_{Mg-II} que produjo un mejor acuerdo fué 4.2 Å para una disolución 1.95 M y 4.1 Å y 4.0 Å para disoluciones 1 M y 4.3 M. El valor que se obtuvo en este trabajo, es 0.2 Å más grande que el estimado experimentalmente. En cuanto al número de moléculas en esta zona, los trabajos experimentales coinciden en señalar 12 excepto para el caso de la disolución 4.3 M, donde la relación sal:agua es 1:11.5 y por tanto no hay una formación completa de esta zona.

-Estructura alrededor del Ca^{2+}

Los resultados experimentales de la coordinación de Ca^{2+} , son mucho menos concluyentes que los que se han obtenido para Mg^{2+} . Esto se debe a que en las funciones de correlación radial el pico debido a la interacción entre Ca^{2+} y agua nunca se distingue completamente de los picos vecinos. Aún en las disoluciones más concentradas que se han estudiado (4M) donde se considera que todas las moléculas de agua se encuentran solvata-do a los iones y por tanto no queda agua libre, la separación entre los picos del Ca^{2+} y los del Cl^- es apenas 0.8 Å.

Existen estudios de difracción de rayos X [13] y de neutrones [14] para las disoluciones de sales de calcio, en general hay una buena coincidencia entre ambos métodos. Para la primera zona de hidratación, se tiene que el valor de r_{ion-I} es de 2.39 Å y 2.42 Å para disoluciones 1 M y 4 M respectivamente. El valor obtenido en este trabajo (2.40 Å), coincide bastante bien con estos. El número de coordinación del Ca^{2+} ha sido determinado por métodos de difracción encontrándose una dispersión de valores que va de 6 [13] a 10 [15]. La principal razón de esta dispersión es que a bajas concentraciones de sal la contribución Ca-O tiene un peso muy pequeño en la función de estructura total. Se ha comentado también que si no se establece *a priori* una geometría determinada para esta zona es posible obtener una mejor separación de las funciones de correlación radial. Esta falta de simetría ha sugerido la existencia de un "desorden estático" alrededor del ion, lo cual dificulta la determinación del número de vecinos del calcio en esta zona. El valor de

6.9 moléculas en la Tabla 4-XI, proviene de un experimento de DRX de una disolución 1 M de CaCl_2 [16], sin embargo la mayoría de los trabajos por DRX señalan un número de coordinación de 6. Los trabajos de difracción de neutrones sí encuentran una dependencia de este número con la concentración de la sal, teniéndose que es de 10 para soluciones 1 m, 7.2 para 2.8 m y 6.4 para 4.5 m [12].

Con respecto a la segunda zona de hidratación no es posible comparar con los resultados experimentales, ya que no se han logrado interpretar. Esto se debe a que no hubo la necesidad de introducir parámetros para esta segunda zona en la mayoría de los trabajos, sin embargo muchos de ellos aclaran que no es posible excluir la presencia de cierto orden más allá de una primera capa de hidratación [16].

4.2.1.1. Comparación entre la estructura de hidratación de Ca^{2+} y Mg^{2+}

En numerosas ocasiones se ha atribuido el origen de las diferencias del comportamiento entre Ca^{2+} y Mg^{2+} en disolución a la posible diferencia de ambos cationes para interactuar con el agua. Con frecuencia esto se ha quedado meramente como un comentario ya que no se contaban con los elementos que permitieran entender a partir de los experimentos, el origen de estos comportamientos particulares.

Al analizar las funciones de correlación radial g_{MO} , se encuentran varias diferencias significativas, entre ellas conviene destacar las siguientes:

- El ancho del primer pico de la función de correlación radial.

Al observar las Fig 4-1 se encuentra que el pico es más ancho para el caso del Ca^{2+} que para el caso del Mg^{2+} tanto en este trabajo como en los resultados experimentales. Esto es indicativo del grado de estructura alrededor del catión [17]. El hecho de que en la función g_{Mg-O} este pico sea estrecho y alto, indica una geometría rígida alrededor del catión, o en otras palabras, una alta probabilidad de que los oxígenos del agua se encuentren a una distancia de 2.11 Å del ion. De hecho en la simulación fué posible observar que las moléculas de agua presentan un arreglo octaédrico bastante regular, hecho que confirma lo que en [18] se predijo a partir de cálculos cuánticos y estudio de la no aditividad del sistema. Para el Ca^{2+} se tiene algo diferente, es posible predecir una estructura menos rígida a partir de la forma del primer pico. Las siete moléculas que conforman su primera capa de hidratación no tienen un arreglo geométrico regular como fué posible observar en la simulación.

- Las regiones excluidas de disolvente.

Para ambos cationes es posible encontrar después del primer pico de la fdr una zona donde el valor de g_{MO} es estrictamente cero es decir, aparece una zona de exclusión. La extensión de dicha zona es muy diferente para ambos iones, mientras que para el Mg^{2+} es de 0.84 Å, para el Ca^{2+} es de tan solo 0.4 Å. Esto refleja en cierta medida la flexibilidad relativa de las dos primeras zonas de hidratación, y el intercambio de moléculas de una

capa con las de la siguiente. El magnesio nuevamente indicaría con este dato, tener una primera capa de hidratación muy rígida donde las moléculas de agua de esta zona no son substituidas por las de la segunda zona en el transcurso de la simulación. Una situación menos extrema se encontraría para el caso del calcio. Experimentalmente se sabe que los tiempos de vida media de una molécula en la primera capa de hidratación del calcio son menores que para el magnesio [19]. Este aspecto será analizado a mayor profundidad más adelante.

- El segundo pico de la función de correlación radial.

Al igual que el primer pico, este es más estrecho para el Mg^{2+} que para el Ca^{2+} . Además como ya se analizó el número de moléculas en esta zona es distinto para ambos cationes. Es importante notar la relación entre el número de moléculas en cada región para ambos iones, en el caso del magnesio hay seis en la primera capa y doce en la segunda, mientras que para el calcio hay siete en la primera capa y veinte en la segunda. Aunque no ha sido utilizado como parámetro estructural formal, esto sugiere que el acoplamiento entre las aguas de hidratación alrededor del calcio es menos rígida que la formada alrededor del magnesio.

4.2.2. Efectos de los iones sobre la estructura del agua

El hecho de que el dipolo de la molécula de agua se oriente hacia la carga del ion y que esto a su vez provoque una modificación en la orientación de moléculas de agua más distantes es la causa de que los solutos iónicos modifiquen la estructura del agua. Sin embargo aunque el origen de este efecto es muy claro y ha sido estudiado a través de la dependencia de la constante dieléctrica del disolvente con la distancia del ion [21], la extensión y magnitud del mismo no se ha podido definir adecuadamente.

Como se mencionó anteriormente, los efectos que un soluto tiene sobre la estructura del agua se pueden notar al comparar las funciones de correlación radial g_{O-O} , g_{O-H} y g_{H-H} de la disolución con las correspondientes de agua pura. Hay que hacer notar que de todos los potenciales *ab initio* para agua líquida, el potencial MCHO es el modelo que hasta el momento, mejor reproduce las funciones de estructura obtenidas por Soper y Phillips en la difracción de neutrones por agua [20].

En las siguientes figuras se presentan las g_{O-O} , g_{O-H} y g_{H-H} para las disoluciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} así como las correspondientes para agua pura.

Fig 4-3 Función de correlación radial Oxígeno-Oxígeno para el sistema Mg-H₂O y para el agua pura

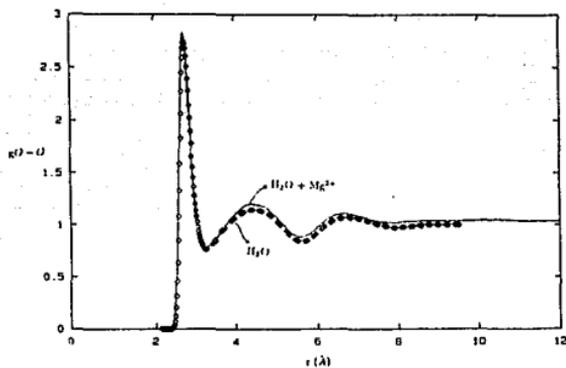


Fig 4-4 Función de correlación radial Oxígeno-Oxígeno para el sistema Ca-H₂O y para el agua pura

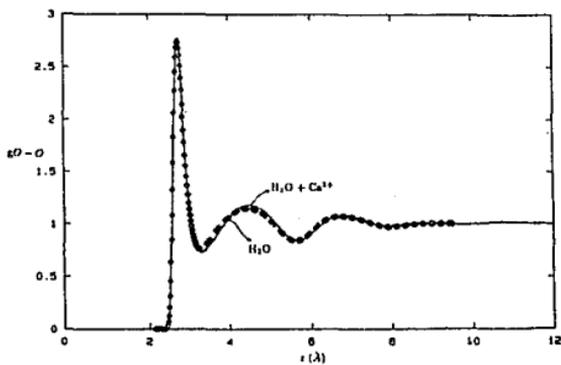


Fig 4-5 Función de correlación radial Oxígeno-Hidrógeno para el sistema Mg-H₂O y para el agua pura

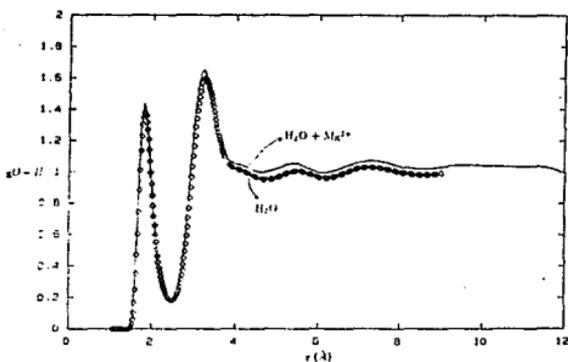


Fig 4-6 Función de correlación radial Oxígeno-Hidrógeno para el sistema Ca-H₂O y para el agua pura

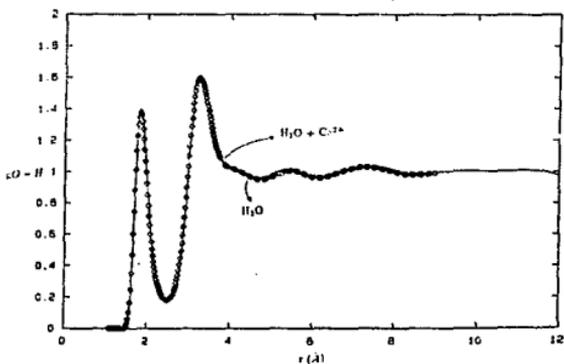


Fig 4-7. Función de correlación radial Hidrógeno-Hidrógeno para el sistema Mg-H₂O y para el agua pura

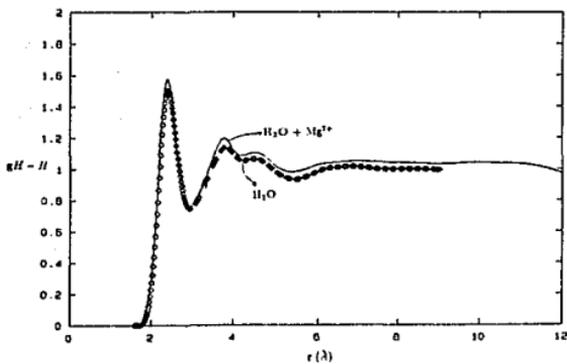
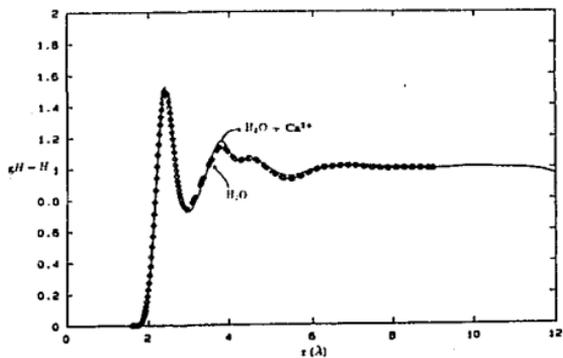


Fig 4-8. Función de correlación radial Hidrógeno-Hidrógeno para el sistema Ca-H₂O y para el agua pura



De las figuras anteriores podemos ver que las diferencias son pequeñas pero importantes. En la correlación de oxígenos, es posible notar que ambos cationes modifican la forma y posición del pico de segundos vecinos. Además es posible ver que las modificaciones aparecen aún a distancias de 8 Å del ion. Es importante recordar que estas funciones, representan el promedio de la estructura del sistema, es decir, el promedio de la correlación de cada molécula con todas las del sistema, evidentemente las moléculas lejanas al ion tienen un peso muy grande en esta función simplemente por ser muchas. Por tanto de estas funciones no es posible determinar con claridad, cual o cuales son las regiones más afectadas, ni en que medida se lo están ni cuales son las principales diferencias entre los efectos provocados por el Ca^{2+} y el Mg^{2+} .

Con objeto de poder obtener alguna información del efecto por zonas, se calcularon las funciones de correlación radial por capas, es decir, la celda se dividió en tres regiones y se calcularon las fdr de las moléculas de agua en cada una de esas regiones. Estas funciones representan la estructura promedio en cada región. Evidentemente el número de moléculas en cada zona no es el mismo y por tanto la estadística no es de la misma calidad para cada una de ellas. Los resultados obtenidos se encuentran en las figuras 4-11 y 4-12

Las celdas se dividieron en las siguientes regiones:

- La primera región comprende las moléculas de la primera y segunda capas de hidratación.
- La segunda región corresponde a una región de transición entre las primeras capas de hidratación y una zona semejante al agua pura.
- La tercera región, los extremos de la caja, es la zona en la que hay mayor número de moléculas y permitirá analizar los efectos de largo alcance. Esta región modela al agua pura.

Las diferencias no son dramáticas, pero obsérvese cuidadosamente la posición y forma del segundo pico de la función para ambos cationes.

Fig. 4-9 Función de correlación radial Oxígeno - Oxígeno en tres regiones alrededor del Mg^{2+} (definidas en el texto)

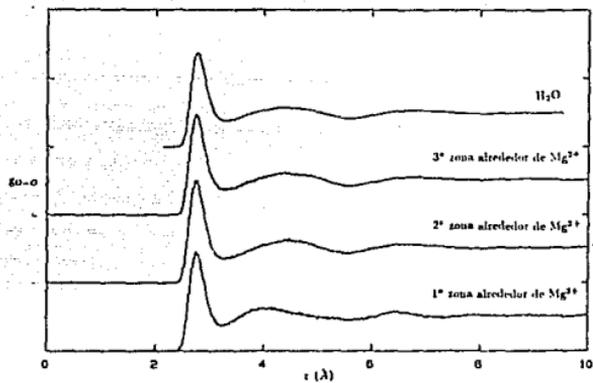
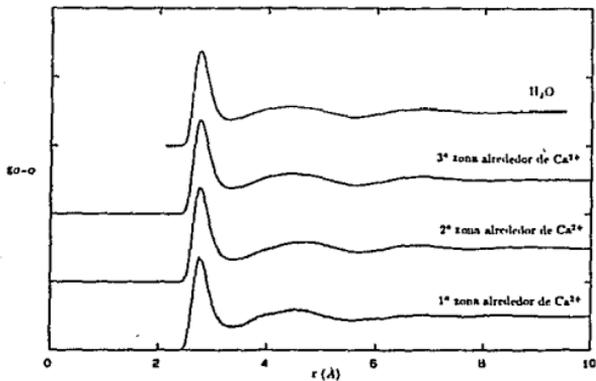


Fig. 4-10 Función de correlación radial Oxígeno - Oxígeno en tres regiones alrededor del Ca^{2+} (definidas en el texto)



Es notorio que el Mg^{2+} tiene un efecto más pronunciado sobre la estructura del agua en sus dos primeras capas de hidratación que el producido por la presencia de Ca^{2+} . Este hecho no es demasiado sorprendente, ya que se ha insistido que la estructura del agua alrededor del Mg^{2+} es mucho más rígida que alrededor de Ca^{2+} y por lo tanto afectará de manera más dramática a la del agua pura.

En la segunda zona alrededor de ambos iones es notorio que la estructura del agua no se ha recuperado totalmente, pero resulta muy interesante el observar que la forma de la función se ha recuperado, aunque todavía no halla una coincidencia en las posiciones de los picos. El tamaño de los picos no es relevante ya que las funciones no fueron normalizadas por capas. La forma de la función en esta zona es un reflejo muy importante de la capacidad del agua para recuperar su estructura aun ante perturbaciones importantes.

Los resultados obtenidos para la tercera zona parecieran indicar que la estructura del agua no se ha recuperado en su totalidad, sin embargo el efecto observado es originado por la simulación misma. En las regiones cercanas al ion, es posible detectar cambios en la densidad, ya sea por las regiones excluidas de disolvente como por las mismas estructuras de hidratación, esto provoca que las moléculas de la orilla de la celda se encuentren empacadas más compactamente que en el agua pura. Esto explica el porque los picos de estas funciones son más altos que los de agua pura, simplemente se trata de un problema de densidad. Este es un claro fenómeno de frontera producido por la simulación.

4.3. La visión microscópica de la hidratación de iones

Uno de los grandes atractivos que tiene el efectuar estudios de sistemas fisicoquímicos a través de una simulación numérica, es que además de ser posible reproducir el comportamiento macroscópico de dicho sistema, permiten también comprender y descomponer ese comportamiento macroscópico, en sus contribuciones microscópicas.

Las figuras 4-13 y 4-14, corresponden a los estereopares de las estructuras de hidratación alrededor de los iones. Estas fueron obtenidas a partir de un configuración instantánea del sistema en equilibrio. Como puede observarse corroboran lo deducido a partir de las funciones de correlación radial acerca de la mayor rigidez en la estructura alrededor del magnesio con respecto al calcio. Estas figuras, son también útiles para analizar de manera cualitativa la interacción entre las moléculas de disolvente que conforman las dos primeras zonas de hidratación. Por ejemplo se puede observar en la figura 4-13, que las moléculas de la primera capa alrededor de Mg^{2+} tienen correlación con las de la segunda capa favoreciendo la formación de puentes de hidrógeno. En el caso del Ca^{2+} (Fig 4-14), la formación de puentes de hidrógeno no se encuentra tan favorecida, debido

principalmente a la falta de simetría en la primera capa de hidratación. Estas figuras, resultaron ser auxiliares importantes en el análisis del origen de la energía de hidratación como se verá a continuación.

4.3.1 Origen de la energía de hidratación

La energía del proceso de transferir un soluto de la fase gaseosa (ideal) al seno de una disolución, puede ser calculado a partir de simulaciones de la disolución y del disolvente puro, de manera tal que la diferencia de energía entre ambas represente el efecto del ion en el disolvente. La energía total de la disolución proviene de la interacción soluto - disolvente y la disolvente - disolvente

$$E_{dis} = E_{s-d} + E_{d-d}$$

Ambos términos en la ecuación anterior, están a su vez constituidos por varias contribuciones, que para el caso específico de las disoluciones iónicas son:

$$E_{s-d} = E_{ION-AGUA} = E_{ION-agua1} + E_{ION-agua2} + \dots + E_{ION-aguaN}$$

$$E_{d-d} = E_{AGUA-AGUA} = E_{agua1-agua1} + E_{agua1-agua2} + \dots$$

$$+ E_{agua1-aguaN} + E_{agua2-agua3} + \dots + E_{agua2-aguaN} + \dots$$

donde $agua_1$, $agua_2$, ..., $agua_n$ representan las moléculas de agua que están en la primera, segunda y enésima capa de hidratación.

Fig. 4-13 Instantánea de la estructura de hidratación alrededor de Mg^{2+}

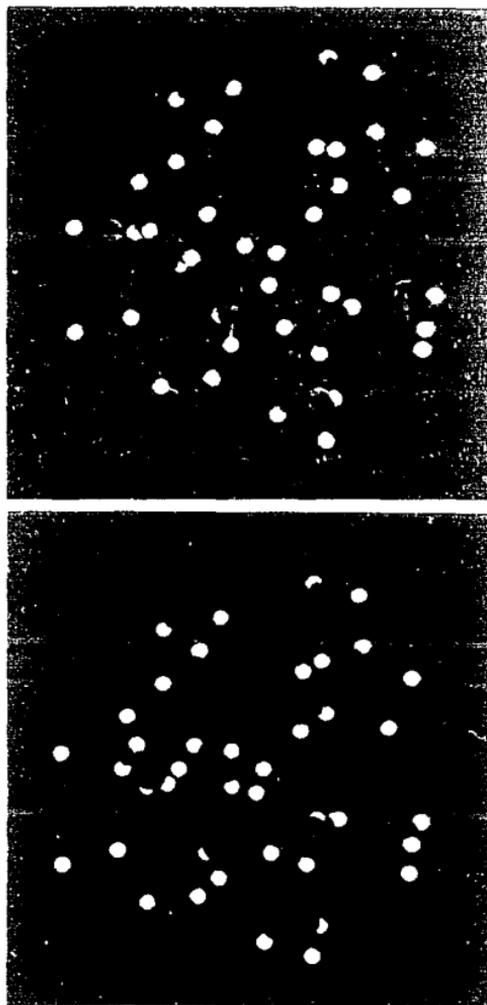
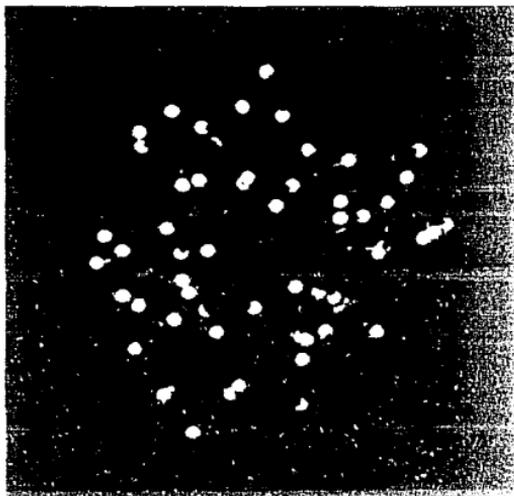


Fig. 4-14 Instantánea de la estructura de hidratación alrededor de Ca^{2+}



En principio es posible calcular cada uno de estos términos a partir de la información almacenada durante la simulación. El punto crítico aquí consiste en poder estimar adecuadamente la localización y extensión de cada una de esas zonas (1,2,..., n) Utilizando las funciones de correlación radial $g_{M^{2+}-O}$, se puede ver que para ambos iones son claramente distinguibles cuatro regiones: (ver Fig. 4-1).

Tabla 4-X Regiones comprendidas entre r_1 y r_2 alrededor de los iones

M^{2+}	Región I	Región II	Región III	Región IV
Mg^{2+}	1.93 - 2.66	3.50 - 5.07	5.07 - 7.00	7.00 - 12.00
Ca^{2+}	2.38 - 3.13	3.53 - 5.75	5.75 - 7.80	7.80 - 12.00

*Todas las distancias se encuentran en Å

Hay que recalcar el hecho de que entre las regiones 1 y 2, existe una zona excluida, que para ambos iones es de distinta extensión.

Para evaluar las contribuciones a $E_{ion-agua}$ y $E_{agua-agua}$ en las disoluciones de los iones, se construyeron las funciones radiales de energía promedio (edr), las cuales corresponden a la energía promedio de una molécula a cierta distancia del ion.

En las figuras 4-15 y 4-16 se encuentran las edr de la interacción ion-agua y en las figuras 4-17 y 4-18 las correspondientes a la interacción agua-agua en presencia de cada uno de los iones.

Es importante mencionar aquí una característica de las edr. El hecho de que haya regiones donde la E_{int} sea cero no significa necesariamente que las moléculas de esa región tengan una interacción de esa magnitud, significa que en esa región puede no haber habido moléculas durante los tres millones de configuraciones que se promediaron y por tanto la interacción es cero. En este caso se sabe a partir de las fdr que las regiones con E_{int} igual a cero corresponden a regiones donde no hay moléculas.

Fig. 4-15 Energía promedio de la interacción Mg^{2+} -agua

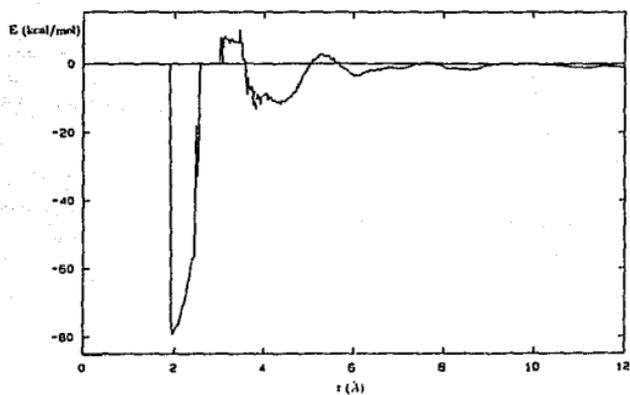


Fig. 4-16 Energía promedio de la interacción Ca^{2+} -agua

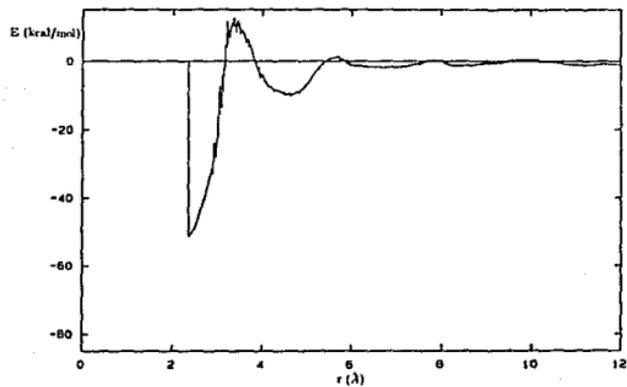


Fig. 4-17 Energía promedio de la interacción agua-agua en presencia de Mg^{2+}

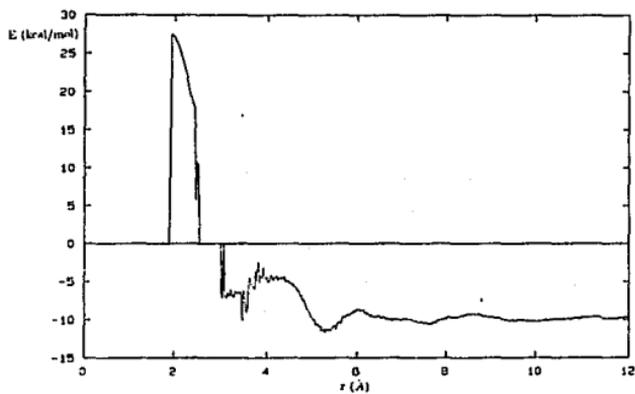
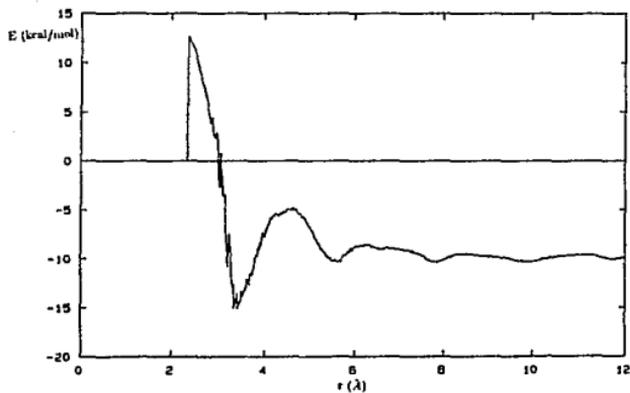


Fig. 4-18 Energía promedio de la interacción agua-agua en presencia de Ca^{2+}



De la observación de las figuras 4-15 a 4-18 se tiene que en las regiones donde la interacción ion-agua es muy favorable, la interacción agua-agua es desfavorable y viceversa para ambos iones.

La sola comparación de los perfiles de las edr, llevaría a la conclusión de que los efectos que ambos iones provocan en el agua, son muy similares, sin embargo un análisis más detallado de los valores de energía promedio para las moléculas de cada región, así como de los volúmenes de cada una de estas zonas permite distinguir algunas diferencias de mayor sutileza que se cree sean las responsables de los diferentes comportamientos observados por ejemplo en sistemas bioquímicos.

-Primera capa de solvatación (Región I).

Del análisis de secciones anteriores, se tiene que; el Mg^{2+} tiene seis moléculas de agua solvatándolo, mientras que el Ca^{2+} tiene siete, las moléculas que rodean al magnesio, están además más estructuradas que las que rodean al calcio.

Existen otros factores que resulta interesante analizar para las moléculas en esta región, como la energía de interacción promedio entre ellas (Tabla 4-XI) y el volumen accesible por molécula (Tabla 4-XII). Siendo esto una medida del efecto de electrostricción provocado por el campo del ion en esta zona.

Tabla 4-XI Energías promedio de interacción para las moléculas de las primeras capas de hidratación

M^{2+}	N	E_{ion-H_2O}	$E_{H_2O-H_2O}$	E_{ion-wI}	E_{wI-wI}
Mg^{2+}	6	-68.21	+20.79	-409.32	+124.75
Ca^{2+}	7	-43.12	+8.56	-301.86	+59.93

*Las energías se encuentran en kcal/mol

Al analizar los volúmenes ocupados por las moléculas en esta capa, se encuentra que el efecto de electrostricción es muy importante. Nótese que el volumen promedio de una molécula de agua en el seno es de 31.14 \AA^3

Tabla 4-XII Volúmenes ocupados por molécula de agua en las primeras capas de hidratación

M^{2+}	$V_I (\text{\AA}^3)$	$V_{molécula}$
Mg^{2+}	62.88	10.48
Ca^{2+}	121.14	17.31

Como era de esperarse el efecto de electroconstricción es más marcado en el caso del ion magnesio. Este empaquetamiento provoca que la interacción promedio entre las aguas de esta región sea repulsiva. La repulsión entre estas moléculas, es fácilmente compensada por las interacciones entre el ion y las moléculas de agua. Este hecho da lugar a una no aditividad muy importante en la interacción de las moléculas en esta capa que ya fue discutido [18]

-Segunda capa de hidratación (Región II).

Esta región es muy distinta para ambos iones, tanto por el número de moléculas en cada una de ellas (12 para magnesio, 20 para calcio), como su estructura y las interacciones disolvente -disolvente que aparecen.

Tabla 4-XIII Energías promedio de interacción para las moléculas de las segundas capas de hidratación

M^{2+}	N	E_{ion-H_2O}	$E_{H_2O-H_2O}$	$E_{ion-wII}$	$E_{wII-wII}$
Mg^{2+}	12	-7.63	-6.29	-91.56	-75.44
Ca^{2+}	20	-7.36	-6.17	-147.17	-123.49

Los volúmenes de estas regiones son diferentes como se puede observar a continuación:

Tabla 4-XIV Volúmenes ocupados por molécula de agua en las segundas capas de hidratación

M^{2+}	$V_{II} (\text{Å}^3)$	$V_{molécula}$
Mg^{2+}	537.14	44.76
Ca^{2+}	716.39	35.82

En la visión estereoscópica de una configuración instantánea de ambos sistemas simulados, es muy notorio que el ion magnesio tiene una estructura más regular en esta zona que lo que tiene el calcio. Aparentemente las moléculas de esta región son muy similares para ambos cationes, sin embargo al analizar la interacción E_{wI-wII} de ambos se encuentra que:

-Todas las moléculas de la primera capa alrededor de Mg^{2+} se encuentran formando puentes de hidrógeno con las de la segunda capa, por lo cual aunque la energía promedio entre ellas no es muy favorable, es compensada por la interacción de puente de hidrógeno que hacen con la primera capa de hidratación.

-Las moléculas que son primeros vecinos del calcio, establecen menos puentes de hidrógeno con las de la segunda zona que en el caso del magnesio. Mientras que la interacción entre las moléculas de la segunda capa es más favorable que la observada para esta región en el caso de magnesio (la diferencia es de alrededor de 1.5 kcal/mol).

El efecto neto de las diferencias mencionadas es una estructura más estable alrededor del Mg^{2+} que del Ca^{2+} . Por otra parte es claro que las moléculas de agua que rodean a ambos iones tienen una estructura y presentan energías de interacción muy distintas a las del disolvente puro.

-Región excluida de disolvente entre las regiones I y II.

Esta zona de exclusión presenta al ion y su primera capa de hidratación como un complejo molecular con un radio de Van der Waals correspondiente a esta zona. Esto explica el comportamiento en disolución acuosa tan distinto de iones que químicamente se esperaría fueran muy similares. La extensión de esta región es del doble para el ion magnesio que para el ion calcio y su perfil en las edr es claramente distinto.

-Regiones III y IV

En estas zonas, el disolvente poco a poco ha recuperado un mayor parecido con el disolvente puro, sin lograrlo completamente ya que trata de atenuar los efectos en los cambios de densidad locales que las regiones 1 y 2 presentan.

En las figuras 4-1 y 4-2 es posible observar un crecimiento anómalo de la $g_{M^{2+}-O}$ en el extremo de la celda. Además el valor de la energía promedio de la interacción agua-agua en esa región es aún muy distinto al valor para agua pura (En presencia de Ca^{2+} es -9.94 kcal/mol y en presencia de Mg^{2+} es de -9.90 kcal/mol, mientras que para agua pura es -10.32 kcal/mol), inicialmente se pensó que era un efecto de largo alcance provocado por el ion, pero posteriormente se encontró que el valor de la energía de interacción agua-agua, es función de la densidad del sistema. El hecho de que la densidad en los sistemas iónicos, no sea homogénea es el causante de los efectos notados en las orillas de la caja, es decir, al introducir el ion en el centro de la celda este provoca los ya mencionados efectos de electrostricción y genera además regiones donde las moléculas de disolvente son excluidas, lo cual dadas las características de la simulación, de mantener fijo tanto el volumen de la celda, como el número de moléculas en ella provoca un empaquetamiento artificial en las orillas de la celda. Esto podría corregirse, permitiendo el aumento del volumen hasta

recuperar la densidad experimental. Este efecto es obviamente sensible al tamaño de la caja, notándose una tendencia muy clara a atenuarse conforme el tamaño de la caja aumenta indicando que este es un artefacto de la simulación.

5. CONCLUSIONES

El análisis hasta aquí hecho, nos permite llegar a las siguientes conclusiones:

- El complejo $[M(H_2O)_n]^{2+}$, donde n representa el número de moléculas en la primera capa, contribuye para estos iones con el 50-55 % del ΔH_{hid} . La inclusión de la interacción con la segunda capa de solvatación recupera casi la totalidad de la entalpía de hidratación.
- Las diferencias de origen cuántico entre Mg^{2+} y Ca^{2+} tienen repercusiones en su comportamiento en disolución. Las principales diferencias encontradas son:
 - + Las estructuras de la primera esfera de hidratación de ambos iones son muy diferentes, encontrándose que la del ion magnesio tiene una estructura más simétrica que la del ion calcio.
 - + El efecto sobre la estructura del agua a largo alcance, es más pronunciado para los sistemas con Mg^{2+} , esto probablemente debido al orden impuesto en las primeras dos capas de hidratación.
 - + Es posible que las diferencias cinéticas para el intercambio de H_2O en la primera esfera de hidratación de ambos iones sean de origen cuántico, ya que a pesar de que la simulación por Monte Carlo no puede analizar la evolución temporal de la hidratación, fué muy marcado el hecho de que para el Ca^{2+} existiera intercambio de moléculas durante la simulación entre sus primeras capas de hidratación.
- Es claro que la estructura del agua es fuertemente modificada por la inserción de un soluto cargado eléctricamente. Al parecer el formar la primera capa de solvatación alrededor del soluto, lo cual es entálpicamente favorable, permite al disolvente efectuar cambios en su estructura y en un corto espacio recuperar su estructura original. La rapidez con la que esto ocurra, depende en gran manera de la rigidez de la primera capa de hidratación.
- La característica del agua de ser buen disolvente no es originada unicamente por el hecho de que establezca interacciones favorables con el soluto, sino principalmente se debe al hecho de que es capaz de 'enmascarar' la presencia de los solutos eficientemente y así reestablecer su estructura original. Evidentemente los solutos con interacciones atractivas grandes hacia el agua pagarán el costo de la deformación de la red del disolvente de una manera más eficiente que aquellos cuya interacción con el agua no sea muy favorable.

- Las modificaciones inducidas en el disolvente son específicas para cada soluto y el hecho de que algunos de ellos tengan una interacción muy débil con el agua, no es con frecuencia un argumento suficiente para despreciar el efecto que sobre la estructura de esta tenga dicho soluto, ya que la modificación de la energía de interacción entre moléculas de agua es un efecto de mayor alcance que la interacción soluto-disolvente.

6. BIBLIOGRAFIA

Referencias del Capítulo 1

- [1] Reichardt C.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; 2a. Ed.; VCH Publishers; Alemania; (1992)
- [2] Aikawa J.K.; *Magnesium its biological significance*; CRC Press; (1981)
- [3] Spiro G.T.; *Calcium in Biology*; John Wiley and Sons; (1983)

Referencias del Capítulo 2

- [1] Cotton F.A. and Wilkinson G.; *Inorganic Chemistry*; 5a. Ed.; Cap 29; Wiley New York; (1988).
- [2] Kollman P.A. and Kuntz I.D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **94**; 9326, (1972).
- [3] Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.; *J. Chem. Phys.*; **58**; 5627; (1973).
- [4] Russeger P., Lislicka, H. and Shuster P.; *Theor. Chim. Acta*; **24**; 194; (1972).
- [5] Kebarle P.; *Ann. Rev. Phys. Chem.*; **28**; 445; (1977).
- [6] Born, M.; *Z. Phys.*; **1**; 45; (1920).
- [7] Bucher M. and Porter L.; *J. Phys. Chem.*; **90**; 3406; (1986).
- [8] Krishan V. and Friedman H.L.; *J. Phys. Chem.*; **73**; 3934; (1969).

- [9] Rashin A. and Honig B.; *J. Phys. Chem.*; **89**; 5588; (1985).
- [10] Rassin A. and Namboodiri K.; *J. Phys. Chem.*; **91**; 6003; (1987).
- [11] Gilson M.K., Honig B.; *Proteins*; **4**; 7; (1988).
- [12] Bashford D., Karplus M., Canters G.W.; *J. Mol. Biol.*; **203**; 507; (1988).
- [13] Roux B., Yu H. A. and Karplus M.; *J. Phys. Chem.*; **94**; 4683; (1990).
- [14] Voet A.; *Trans. Faraday Soc.*; **32**; 1301; (1936).
- [15] Latimer W. M., Pitzer K. S. Slansky C. M.; *J. Chem. Phys.*; **7**; 108; (1939).
- [16] Friedman H.L. and Krishnan C.V. in *Water. A Comprehensive Treatise*; Ed. by F. Franks; Plenum Press NY; (1973).
- [17] Glueckauf E.; *Trans. Faraday Soc.*; **51**; 1235; (1955).
- [18] Bernal J.D. and Fowler R.H.; *J. Chem. Phys.*; **1**; 515; (1933).
- [19] Frank H.S. and Evans M.W.; *J. Chem. Phys.*; **13**; 507; (1945).
- [20] Marcus Y.; *Ion Solvation*; Wiley-Interscience; Cap 3; 33; (1985).
- [21] Pierotti R.A.; *Chem. Rev.*; **76**; 717; (1976).
- [22] Bockris J. O'M. and Reddy A.K.N.; *Modern Electrochemistry*; Vol 1; Plenum Press; (1973).
- [23] Buckingham A.D.; *Disc. Faraday Soc.*; **24**; 151; (1957).
- [24] Kim J.I.; *J. Phys. Chem.*; **82**; 191; (1978).
- [25] Burgess J.; *Metal Ions in Solution*; 1 Ed.; Ellis Horwood Ltd. England; (1978).
- [26] Gutmann V.; *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*; Plenum NY; (1978).
- [27] Ben-Naim A.; *J. Phys. Chem.*; **79**; 1268; (1975).
- [28] Mendelejev D.I.; *Rastvory*; AN SSSR; Moskva Izd.; (1959);
- [29] Glasstone S.; *Termodinámica para Químicos*; Ed. Aguilar; 5a. Ed.; (1978).
- [30] Millero F.J.; *Chem. Rev.*; **71**; 147; (1971).
- [31] Neilson G.W., Enderby J.E.; *Adv. Inorg. Chem.*; **34**; 195; (1989).
- [32] Mayer I., Lukowitz I., Radnai T.; *Chem. Phys. Lett*; **188**; 595; (1992).
- [33] Purcell K.F. and Kotz J.C.; *Inorganic Chemistry*; Saunders; (1987)

- [34] Wen W.Y. in *Ions and Molecules in Solution*; Ed. by N. Tanaka et. al.; Studies in Physical and Theoretical Chemistry Vol 27; Elsevier; (1983).
- [35] *X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions: Hydration and Complex Formation*; Ed. M. Magini; CRC Press; (1988).
- [36] Blades A.T., Jayaweera P., Ikonomau M.G., Kebarle P.; *J. Chem. Phys.*; **92**; 5900, (1990).
- [37] Kochanski E., Constantin E.; *J. Chem. Phys.*; **87**; 1661, (1987).
- [38] Fukui H., Miura K., Ugai T., Abe M.; *J. Phys. Chem.*; **81**; 1205, (1977).
- [39] Hertz H.G. in *Water. A Comprehensive Treatise*; Vol 3; Ed. by F. Franks; Plenum Press NY; (1973).
- [40] Terpstra D., Combes, D., Zwick A; *J. Chem. Phys.*; **92**; 65; (1990).
- [41] Lilley T.H. in *Water. A Comprehensive Treatise*; Vol 3; Ed. by F. Franks; Plenum Press NY; (1973).
- [42] Verral R.E. in *Water. A Comprehensive Treatise*; Vol 3; Ed. by F. Franks; Plenum Press NY; (1973).
- [43] Symons M.C.R., Waddington D.; *Chem. Phys. Lett.*; **32**; 133; (1975).
- [44] Enderby J.E., Neilson G.W. in *Water. A Comprehensive Treatise*; Vol 6; Ed. by F. Franks; Plenum Press NY; (1979).
- [45] Licheri L., Piccaluga G., Pinna G.; *J. Chem. Phys.*; **64**; 2437; (1976).
- [46] Sauer J.; *Chem. Rev.*; **89**; 199; (1989).
- [47] Szasz L.; *Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules*; John Wiley & Sons, (1985).
- [48] Durand Ph., Barthelat J.C.; *Theo. Chim. Acta.*; **38**; 283; (1975).
Barthelat J.C., Durand Ph., Serafini A.; *Mol. Phys.*; **33**; 179; (1977).
- [49] Dykstra C.; *Ab Initio Calculation of the Structures and properties of Molecules*; Studies in Physical and Theoretical Chemistry 58; Elsevier; (1990).
- [50] Rybak S., Jerzierski B., Szalewicz K.; *J. Chem. Phys.*; **95**; 6576; (1991).
- [51] Ortega-Blake I., Hernández-C. J., Novaro O.; *J. Chem. Phys.*; **81**; 1894; (1984).
- [52] Clementi E., Kistenmacher H., Kolos W., Romano S.; *Theor. Chim. Acta*; **55**; 257; (1980).
- [53] Pastor-C. N., Ortega-B. I.; *J. Chem. Phys.*; in press

- [54] Gil Adalid L., Ortega-Blake I.; *J. Chem. Phys.*; **94**; 3748; (1991)
- [55] Stillinger F.H., Rahman A.; *J. Chem. Phys.*; **60**; 1545; (1974).
- [56] Reimers J.R., Watts R.O., Klein M.L.; *Chem. Phys.*; **64**; 95; (1982).
- [57] Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.; *J. Chem. Phys.*; **79**; 926; (1983).
- [58] Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Hermans J.; *Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration in Intermolecular Forces*; Ed. by B. Pullman; Reidel, Dordrecht; (1981).
- [59] Matsuoka O., Clementi E., Yoshimine M.' *J. Chem. Phys.*; **64**; 1351; (1976).
- [60] Saint-Martin H., Medina-Llanos C., Ortega-Blake I.; *J. Chem. Phys.*; **93**; 6448; (1990).
- [61] Wallqvist A., Karlström G.; *Chem. Scripta*; **29A**; 131; (1989).
- [62] Catlow C.R.A.; in *Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids*; Ed. by C.R.A. Catlow; Parker S.C., Allen M.P.; Kluwer Academic Publishers; Serie C: Mathematical and Physical Sciences; Vol **293**; (1990).
- [63] Ewald P.P.; *Annals. Phys.*; **64**; 263, (1921).
- [64] Barker J.A., Watts R.O.; *Mol. Phys.*; **26**; 789; (1973).
- [65] Sánchez-Marcos E., Pappalardo R.R.; Rinaldi D.; *J. Phys. Chem.*; **95**; 8929; (1991).
- [66] Straatsma T.P., Berendsen H.J.C.; *J. Chem. Phys.*; **89**; 5876; (1988).
- [67] Alder B.J.; Wainwright T.W.; *J. Chem. Phys.*; **27**; 1208; (1957).
- [68] Ladd A.J.C.; in *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids*; Ed. C.R.A. Catlow et. al.; Kluwer Academic Publishers; (1988).
- [69] Catlow C.R.A.; in *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids*; Ed. C.R.A. Catlow et. al.; Kluwer Academic Publishers; (1988).
- [70] Allen M.P.; Tildesley D.J.; *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press; (1987).
- [71] Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E.; *J. Chem. Phys.*; **21**; 1087; (1953).
- [72] Saint-Martin H. *No Adividad en un Potencial Analítico Intermolecular. La Interacción Agua-Agua*; Tesis de Maestría en Investigación Biomédica Básica; UNAM; (1988).

[73] Frenkel D.; in *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids*; Ed. C.R.A. Catlow *et. al.*; Kluwer Academic Publishers; (1988).

[74] Kestin J., Dorfman J.R., *A Course in Statistical Thermodynamics*; Academic Press; (1971).

Referencias del capítulo 3

[1] Clementi E.; *Supercomputers and supercomputing in Chem. Res. and Development in Theor. Biochem. and Mol. Biophysics*; Vol 1; Ed. by D.L. Beveridge; Adenine Press; (1991).

[2] Ortega-Blake I., Novaro O., Lés A., Rybak S.; *J. Chem. Phys.*; **76**; 5405; (1982).

[3] Ortega-Blake I., Hernández-C. J., Novaro O.; *J. Chem. Phys.*; **81**; 1894; (1984).

[4] Kaupp J.; *J. Phys. Chem.*; **96**; XXXX; (1992).

[5] Dykstra C.; *Ab Initio Calculation of the Structures and properties of Molecules*; Studies in Physical and Theoretical Chemistry 58; Elsevier;(1990).

[6] Curtiss L.A., Halley J.W., Hautman J.; *Chem. Phys.*; **133**, 89; (1989).

[7] Cordeiro M.N.D.S., Gomes J.A.N.F., Gonzalez-Lafont A., Lluch J.M., Bertran J.; *Chem. Phys.*; **141**; 379; (1990).

[8] Dupuis M., Rys J., King H.F.; *Quantum Chem. Prog. Exchange*; M335; (1977). Adaptado para pseudopotenciales por: Daudey J.P.; Universite Paul Sabatier; Lab. Physique Quantique; (1989).

[9] Huron B., Malrieu J.P., Rancurel P.; *J. Chem. Phys.*; **58**; 5745; (1973).

[10] Bounds D.G.; *Mol. Phys.*; **54**; 1335; (1985).

[11] Kollman P., Kuntz I.D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **96**; 4766; (1974).

[12] Corongiu G., Clementi E., *J. Chem. Phys.*; **69**; 4885; (1978).

[13] Diercksen D.; *Theor. Chim. Acta*; **36**; 249; (1975).

[14] Boys S.F., Bernardi F.; *Mol. Phys.*; **19**; 553; (1970)

[15] Mayer I., Vibók A.; *Intn. J. Quantum. Chem.*; **40**; 139; (1991).

[16] Cieplak P., Kollman P.; *J. Chem. Phys.*; **92**; 6761; (1990).

- [17] Perera L., Berkowitz M.; *J. Chem. Phys.*; **95**; 1954; (1991).
- [18] Saint-Martin H., Medina-Llanos C., Ortega-Blake I.; *J. Chem. Phys.*; **93**; 6448; (1990).
- [19] Saint-Martin H., Ortega-Blake I.; *J. Chem. Phys.*; submitted
- [20] Hernández-C. J., Ortega-Blake I., Bonilla-M. M., Moreno M.; *J. Chem. Phys.*; in press
- [21] VA05AD. Harwell Subroutine Library; Harwell Laboratories; U.K.; (1974).
- [22] Pastor-C. N.; *Efectos de Hidratación: Refinamiento de un modelo estereodinámico para el agua líquida*; Tesis de Licenciatura en Investigación Biomédica Básica; UNAM; (1992).
- [23] Clementi E., Corongiu G., Jönson B., Romano S.; *J. Chem. Phys.*; **72**; 260; (1980).
- [24] Clementi E.; *IFEB Letters*; **100**; 313; (1979).
- [25] Probst M.M., Radnai T., Heizinger K., Bopp P., Rode B.M.; *J. Phys. Chem.*; **89**; 753; (1985).
- [26] Szász G.I., Dietz W., Heizinger K., Pálinkas G., Radnai T.; *Chem. Phys. Lett.*; **92**; 388; (1982).
- [27] Lybrand T.P., Kollman P.; *J. Chem. Phys.*; **83**; 2923; (1985).
- [28] Chandrasekhar J., Spellmeyer D.C., Jorgensen W.; *J. Am. Chem. Soc.*; **106**; 903; (1984).
- [29] Kollman *J. Chem. Phys.*; **92**; 6755; (1990).
- [30] Kollman *J. Am. Chem. Soc.*; **112**; 9144; (1990).
- [31] Guardia E., Padró J.A.; *J. Phys. Chem.*; **94**; 6049; (1990).
- [32] Allen M.P.; Tildesley D.J.; *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press; (1987).
- [32] Sánchez-Marcos E., Pappalardo R.R.; Rinaldi D.; *J. Phys. Chem.*; **95**; 8929; (1991).
- [33] Allen M.P.; Tildesley D.J.; *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press; (1987).
- [34] Clementi E., Corongiu G.; *J. Chem. Phys Estructura del agua a dif T.*

Referencias del Capítulo 4

- [1] Saint-Martin H., Ortega-Blake I.; *J. Chem. Phys.*; submitted
- [2] Phillips, C.S.G., Williams R.J.P.; *Inorganic Chemistry*, Vol 1; Clarendon Press; (1965).
- [3] Rosseinsky D.R.; *Chem. Rev.*; **65**; 467; (1965).
- [4] U.S. National Bureau of Standards; *NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*; **11**; Suppl 2; (1982).
- [5] Dr. Alain Queré T. *comunicación personal*
- [6] Straatsma T.P.; Berendsen H.J.C.; *J. Chem. Phys.*; **89**; 5876; (1988).
- [7] Kollman P.; Cieplak P.; *J. Chem. Phys.*; **92**; 6761; (1990).
- [8] Allen M.P.; Tildesley D.J.; *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press; (1987).
- [9] Beveridge D.L., DiCapua F.M., *Annu. Rev. Biophys. Chem.*; **18**; 431; (1989).
- [10] Beveridge D.L. Jayaram B., *J. Phys. Chem.*; **94**, 7288, (1990).
- [11] Chandrasekhar J., Spellmeyer D.C., Jorgensen W.; *J. Am. Chem. Soc.*; **106**; 903; (1984).
- [12] *X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions: Hydration and Complex Formation*; Ed. M. Magini; CRC Press; (1988).
- [13] Licheri L., Piccaluga G., Pinna G.; *J. Chem. Phys.*; **64**; 2437; (1976).
- [14] Hewish N.A., Neilson G.W., Enderby J.E.; *Nature*; **297**; 138; (1992).
- [15] Cummings S., Enderby J.E., Howe R.A.; *J. Phys. Chem.*; **13**; 1; (1980).
- [16] Probst M.M., Radnai T., Heinzinger K., Bopp P.; *J. Phys. Chem.*; **89**; 753; (1985).
- [17] A. K. Soper; *comunicación personal*
- [18] Ortega-Blake I., Hernández-C. J., Novaro O.; *J. Chem. Phys.*; **81**; 1894; (1984).
- [19] Purcell Kotz; *Inorganic Chemistry*
- [20] Soper A.K., Phillips M.G.; *J. Chem. Phys.*; **88**; 187; (1984).
- [21] Bucher M. and Porter L.; *J. Phys. Chem.*; **90**; 3406; (1986).