



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**“HIDRATACIÓN DE LAS SUPERFICIES
MOLECULARES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

F Í S I C O

P R E S E N T A:

Roxana Mitzayé del Castillo Vázquez



TUTOR: DR. ABRAHAM F. JALBOUT

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de datos del jurado

<p>1. Datos del Alumno del Castillo Vázquez Roxana Mitzayé 55 75 96 63 50 25 14 42 roxanadelcastillo@yahoo.com.mx Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 099083380</p>
<p>2. Datos del tutor Dr. Abraham Jalbout</p>
<p>3. Datos del Sinodal 1 Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo</p>
<p>4. Datos del Sinodal 2 Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa</p>
<p>5. Datos del Sinodal 3 Dr. Pablo de la Mora y Palomar</p>
<p>6. Datos del Sinodal 4 Dra. María del Pilar Carreón Castro</p>
<p>7. Datos del trabajo escrito Hidratación de las superficies moleculares. Tesis realizada en el Instituto de Química. 109 p 2007</p>

Agradecimientos y Dedicatorias

A mis padres: Por su apoyo no sólo en mi carrera, sino a lo largo de toda mi vida.

A mis hermanos: Por ayudarme y estar a mi lado.

Carmela: Por estar junto a mí cuando más la necesito.

Mamamina: Por su apoyo a pesar de la distancia.

Dr. Abraham F. Jalbout: Le agradezco que aceptara ser mi asesor y todo el apoyo incondicional que me ha ofrecido.

Dr. Flavio Contreras: Por su gran ayuda en la elaboración de esta tesis, sin la cual no hubiera posible. Agradezco todo el tiempo invertido en la revisión de está tesis.

A César Galván y Emiliano Valdés, por ayudarme a ser mejor persona y por su amistad incondicional.

A todos mis amigos que me han apoyado en las buenas y las malas

ÍNDICE

Resumen	1
Introducción	3
Capítulo 1 Antecedentes	
1.1. Métodos Computacionales de la Mecánica Cuántica para átomos y moléculas	5
1.1.1 El método del Campo Auto Consistente SCF	6
1.1.2 Introducción a la correlación electrónica	13
1.1.3 Conjuntos Base	18
1.1.3a Bases N-21G y N-31G	22
1.1.3.b Bases extendidas.	22
1.2. Complejos aniónicos	24
1.2.1 Complejos aniónicos por uniones covalentes	26
1.2.2 Complejos aniónicos unidos por dipolo	31
1.2.3 Sistemas AISE (Aniones con electrones suspendidos internamente)	33
Capítulo 2 Objetivos	39
Capítulo 3 Metodología	
3.1. Generalización de Procesos computacionales para cálculos moleculares.	41
3.1.1 Esquema general de un programa de cálculo	41
3.1.5 Optimización de las geometrías	43
3.1.6 Convergencia de los cálculos SCF	43
3.1.6a Guess inicial	43
3.2. Metodología utilizada	44

Capítulo 4	Resultados y Discusión.	46
4.1	Complejos de Cicloalcanos interactuando con una molécula de agua.	50
4.2	Complejos de Cicloalcanos interactuando con un de dimero de agua.	58
4.2 a.	Ataque anverso y la formación de aniones AISE	59
4.2 b.	Formación de complejos aniónicos unidos por dipolo y Ataque reverso.	64
4.3	Complejos de Cicloalcanos interactuando con un trímero de agua.	70
Capítulo 5	Conclusiones.	77
Apéndice		82
Referencias		105

Lista de figuras

Figura 1. Representación esquemática de los tres tipos de complejos moleculares aniónicos para el dimer de la tiamina: a) anión covalente, b) dipolo y, c) AISE (dimer de uracilo)
Pág. 26

Figura 2. Se muestra las graficas de la densidad electrónica HOMO para el dimer de uracilo (a) y el trímero de uracilo (b). Estas fueron tomadas de referencia [19], graficadas con un nivel de contorno de $0.05 \text{ bohr}^{-3/2}$.
Pág. 29

Figura 3. Graficas HOMO de un anión unido por dipolos para el sistema de citosina-guanina, tomado de la referencia [26].
Pág. 32

Figura 4. Los orbitales ocupados en el anión de $\text{OH}_2(\dots(\text{FH})_4)_2$ con los electrones excedentes, calculado mediante la teoría de nivel UMP2/6-31++G**X tomado de la referencia [31].
Pág.34

Figura 5. Se muestra la grafica HOMO del sistema aniónico AISE para el dimer de la citosina-guanina, tomado de la referencia [18].
Pág.37

Figura 6. Diagrama de Flujo del proceso generalizado para realizar cálculos moleculares.
Pág. 42

Figura 7. Esquema molecular representativo de la molécula de ciclooctano
Pág. 47

Figura 8. Esquema molecular representativo de la molécula de ciclohexano
Pág.48

Figura 9.- Complejos aniónicos para las estructuras I-VIII interactuando con una molécula de agua calculadas en el nivel de teoría UHF/3-21G*X. Se indica la distancia (Å) entre la molécula de agua y las especies están representadas. Se presentan en las graficas las densidades electrónicas HOMO donde están ubicados los electrones excedentes.

Pág. 50-53

Figura 10. Gráficas del orbital HOMO de las estructuras aniónicas $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{H}_2\text{O})_4$ para los casos de hidratación en la especie **I**. Pág 56-57

Figura 11. Estructuras aniónicas con sus respectivas orbitales HOMO para las estructuras formadas por los ciclohexanos(**I**, **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII**) y ciclooctanos (**II**, **III**) interactuando con un dimero de agua $(\text{H}_2\text{O})_2$, para los complejos de ataque anverso. En la representación estructural la distancia entre la molécula de agua y las especies se muestra en ángstrom (Å). Pág.60-62

Figura 12. Estructuras en ataque reverso graficadas al nivel de UHF/3-21G*X. Las estructuras son las mismas que la Figura 11 (la distancia de unión entre el dimero de agua y la estructura **I** está dada en Å). También se representan los orbitales HOMO de los electrones excedentes para todos los complejos. Pág. 65-67

Figura 13. Gráfica de las energías VDE calculadas por el nivel de teoría UHF Y UMP2//UHF, para el ataque anverso y reverso. Pág. 70

Figura 14. Estructuras aniónicas y los orbitales HOMO para los complejos de ciclooctano y calculadas para el nivel de teoría UHF/3-21*X. Pág. 72-74

Figura 15. Valores de las energías VDE como función del incremento en el número de anillos de ciclohexano (estructuras **I**, **VI-VIII**). El caso de ataque anverso está nombrado como A y el caso de ataque reverso como B. Pág. 77

Lista de Tablas

Tabla 1. En esta tabla se presentan algunas energías VDE (eV) obtenidas para algunas bases moleculares del ADN. También se presenta el nivel de teoría usado. Se hace énfasis en distinguir el complejo aniónico. Pág. 28

Tabla 2. Se muestran valores VDE para algunos dímeros y sus complejos, estos valores son de los aniones AISE más estables. Los valores experimentales de $(\text{HF})_3$ se muestran en paréntesis. Pág. 38

Tabla 3. Energías totales (hartrees/partículas) calculadas por el nivel de teoría UHF/3-21G*X para las estructuras mostradas en la Figura 9, también se indican la energía VDE (meV). Adicionalmente se comparan los valores de VDE para aniones unidos por dipolos que fueron examinados previamente para el caso sin agua [57]. En el sistema de hidrocarburos se muestran en esta tabla. Pág. 54

Tabla 4. Energías totales (en hartrees/partículas) calculadas en los niveles de teoría UHF/3-21G*X y UMP2/3-21G*X//UHF/3-21G*X para las estructuras mostradas en las figuras 11 y 12, donde A es el ataque anverso y B es el ataque reverso. Se indican las energías Anión//Anión en la geometría del anión y Neutral//Anión para el sistema neutral en la geometría aniónica. La energía VDE está indicada en meV. Adicionalmente, se presentan los valores de las energías VDE para el ejemplo previo donde se examinó los aniones unidos por dipolo para superficies de hidrocarburos. Pág. 59

Tabla 5. Energías totales (hartrees/partículas) calculadas con el nivel de teoría UHF/3-21G*X para las estructuras. Se incluye las energías de Anión//Anión y Neutral//Anión. La energía VDE está dada en meV. Pág. 71

Resumen

El propósito de esta tesis es el de poder diseñar trampas de electrones localizadas en superficies moleculares. Esto involucra de manera directa la hidratación de las superficies moleculares hipotéticas, siendo estas las nuevas trampas electrónicas. Cálculos previos, que han servido como ejemplo para esta tesis han demostrado que agrupamientos de grupos de OH pueden formar estructuras estables unidas por puentes de hidrógeno, localizadas a un lado de las superficies de los cicloalcanos (i.e. en las hojas de ciclohexano), mientras que los átomos de hidrógeno unidos en el lado opuesto de la superficie forman paquetes cargados positivamente que atraen a la carga negativa extra. La densidad electrónica excedente en estas superficies estabiliza las interacciones vía moléculas de agua. Nuestros cálculos han demostrado que los sistemas aniónicos son estables respecto a la energía vertical de separación VDE (energía necesaria para desprender al electrón de la molécula de manera vertical al enlace).

Los cálculos han sido hechos con una molécula de agua, un dímero de agua y un trímero de agua, y han sido comparados con otros cálculos, previamente publicados, donde se han calculado las energías VDE de las superficies de los hidrocarburos sin moléculas de agua.

En el caso del dímero de agua interactuando con las moléculas de ciclohexano y ciclooctano hemos obtenido dos orientaciones posibles, las hemos nombrado “ataque anverso” y “ataque reverso”. Distintas orientaciones nos han dado como resultado distintas energías VDE. Es notorio observar que las energías VDE para el ataque anverso son mucho menores que las energías VDE para el ataque reverso, lo cual nos indica que si la molécula del dímero de agua se orienta bajo la superficie de los ciclo-alcanos, entonces los electrones estarán más amarrado. Todos los sistemas estudiados han sido estables respecto a la energía VDE.

El resultado obtenido ha sido que las energías VDE aumentan conforme se agregan más moléculas de agua en el sistema, dando como resultado sistemas más estables. Las energías

VDE implican que los electrones excedentes son fuertemente atraídos a las superficies del ciclohexano.

La molécula de ciclohexano es muy común, en especial en la industria. Aunque la molécula de ciclo-octano no es tan común en la industria o en la naturaleza, ha sido de relevancia gracias a su geometría, la cual permite la visualización de los efectos producidos por un electrón de prueba, introducido para polarizar el sistema. Se ha escogido a moléculas de agua para interactuar con las superficies de los cicloalcanos mencionados por su simplicidad en su obtención y sus enlaces por puentes de hidrógeno.

La relevancia de estos estudios radica en el hecho de entender el comportamiento cuántico de los complejos aniónicos, llevando a su posible producción de manera eficiente. La descripción de los complejos aniónicos unido por dipolo y AISE (aniones con un electrón suspendido internamente), siendo los más relevantes en la tesis, permitiendo visualizar la posibilidad de la creación de estos simplemente introduciendo un electrón en el sistema.

Introducción

En 1959, Richard Feynman mencionó por primera el término nano-tecnología en una conferencia dada para la sociedad americana de física. En esos momentos usar el simple término de nano-tecnología parecía una mera especulación brindada por la ciencia ficción. En la actualidad, la nano-ciencia es una realidad. Esto fue posible por el estudio de las moléculas de ADN y de diversas estructuras del carbono. La creación de nano-tubos de carbono promete el mejoramiento de la electrónica, mientras que el estudio del ADN promete el mejoramiento de la biotecnología molecular. Observando esto, uno podría preguntarse si Feynman se habría imaginado todo lo que implica utilizar el término nano-tecnología y las promesas a futuro que implica.

Por otro lado, el desarrollo de las computadoras ha sido inminente, siendo estas una parte fundamental de la actividad humana contemporánea. En un corto período de tiempo, las computadoras se han convertido en indispensables, en especial para el científico, él cual encontró un aliado leal para el desarrollo de la investigación científica y ha podido traspasar la barrera impuesta por la dificultad matemática que implica la no existencia de soluciones analíticas. Las computadoras han hecho posible que las nano-tecnología sea una realidad. Han permitido que problemas de muchos cuerpos sean resueltos numéricamente. La descripción del comportamiento de diversas moléculas ha llevado a la ciencia de materiales a un nuevo auge y, por así decirlo, el principio variacional propuesto por la teoría de campos se resuelva con un clic.

Para desarrollar la nano-tecnología hay que entender muy bien el comportamiento de superficies moleculares, ya que para escalas nano-métricas (10^{-9} m) es indispensable la geometría del sistema a estudiar. Esto es una experiencia obtenida de los estudios de nano-tubos de carbono. Si se logrará desarrollar otros tipos de nano-tubos, se tendría una gran gama de aplicaciones. Para esto, el primer paso es el conocimiento pleno del comportamiento de la superficie molecular que formará el nano-tubo.

Otra parte fundamental para el desarrollo de la nano-ciencia es la interacción de las ciencias entre sí. La interdisciplina es inminente para el siglo XXI y para todos los desarrollos científicos venideros.

Capítulo 1.

Antecedentes

1.1. Métodos Computacionales de la Mecánica Cuántica para átomos y moléculas

La teoría del campo auto consistente (SCF por sus siglas en inglés Self Consistence Field) [1], consiste en tomar el hamiltoniano, que describe la ecuación de Schrödinger estacionaria. Este hamiltoniano tiene la propiedad de no tener constricciones holonómicas, por lo cual es necesario realizar un severo ajuste a éste. La manera de hacer este ajuste es por medio de la obtención de los multiplicadores de Lagrange y de esta forma aplicar el principio variacional para obtener las ecuaciones de Euler-Lagrange, consiguiendo la energía correspondiente al hamiltoniano corregido.

Históricamente, el artículo que abrió el interés sobre la teoría del campo auto consistente (SCF), fue el de C.C.J. Roothaan en 1960 [4], en el cual se explora detalladamente el procedimiento para lograr la energía variacional con el hamiltoniano corregido. Siguiendo éste, se publicaron varios artículos de Uzinaga entre 1960 y 1961 donde se explora una aplicación difícil del formalismo utilizado por Roothaan. Luego, aparecieron los primeros intentos por generalizar SCF. Estos fueron presentados por Birss y Fraga en los años de 1963 y 1964. En estos artículos se hace evidente un ajuste en los términos de los multiplicadores de Lagrange, que aparecen en los operadores de acoplamiento, resultantes directos de las condiciones necesarias de ortogonalidad en las constricciones en el caso de

singulete. A su vez, esto fue considerado por Uzinaga en un artículo publicado en 1969, que en muchos aspectos contienen todos los requerimientos para llevar más allá la teoría SCF.

En 1972 apareció un artículo de Peters, señalando las principales ventajas de utilizar el operador de proyección para simplificar las ecuaciones de Euler. Basándose en el formalismo de Peters, Hirao mejoró los formalismos en un artículo publicado en 1974, siendo en la actualidad el formalismo más utilizado.

Hirao y Nakatsuji señalaron la importancia de utilizar multiplicadores de Lagrange y la condición de hermiticidad. En el artículo de Carbo y Riera de 1974 se señaló la importancia de sintetizar el formalismo, manejando multi-configuraciones de sistemas cerrados o abiertos.

Gilbert en 1965 y, Das y Wahl, en colaboración en 1966, publicaron los primeros procedimientos computacionales para desarrollar el método SCF.

1.1.1 El método del Campo Auto Consistente (SCF)

La ecuación de Schrödinger fue desarrollada en 1925 por el físico austriaco Erwin Schrödinger. Con la mecánica cuántica desarrollándose, el físico Douglas Hartree, propone en 1928, por argumentos físicos intuitivos, que la función de onda real fuera aproximada por otra función la cual pudiera ser resuelta usando el método de separación de variables y se le pudiera aplicar el principio variacional. La demostración formal del método de Hartree fue encontrada por Slater y Fock en 1930.

Hartree trató el caso de átomos con altos números atómicos, así obtuvo una función de onda con n-electrones. Consideró el hamiltoniano del sistema sin tomar en cuenta las interacciones electrónicas. El operador Hamiltoniano para un átomo con n-electrones es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \quad (1.1)$$

Donde $\hat{h}(i)$ es el operador de la energía cinética y la energía potencial que siente el electrón i -ésimo. Al colocar este hamiltoniano en la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios se obtiene la ecuación (1.2).

$$\hat{H}\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (1.2)$$

Que es una ecuación diferencial parcial en $3Z$ dimensiones.

Básicamente, lo que propuso Hartree era que, la función de onda para el hamiltoniano (1.2), pudiera expresarse como producto de varias funciones [2]:

$$\phi = g_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \dots g_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (1.3)$$

El problema se reduce a determinar las funciones g_1, g_2, \dots, g_n que minimicen la integral variacional $\int \phi^* \hat{H} \phi dv / \int \phi^* \phi dv$. Después de encontrar la mejor función de g_i , la ecuación (1.3) seguirá siendo una función aproximada. Como la ecuación de Schrödinger para n -partículas no es separable, entonces la verdadera función de onda no puede ser escrita como el producto de n funciones de onda.

En general se propone las funciones g_i , en coordenadas esféricas, con la forma [1, 2, 3]:

$$g_i = h_i(r_i)Y_{li}^m(\theta_i, \phi_i) \quad (1.4)$$

Donde se ha hecho una aproximación a los orbitales mono-eléctricos considerando que estos son productos de los armónicos esféricos y del factor radial. La función g_i está normalizada.

Para la función (1.4), la densidad de probabilidad para el electrón i es $|g_i|^2$. Se toma al electrón 1 y la interacción de éste con los electrones 2,3,...,n, así se empezará a esbozar la distribución estadística de la carga electrónica en donde se mueve el electrón 1. Se tendrá el promedio de la interacción inmediata del electrón 1 con los demás electrones. La energía potencial de la interacción entre el punto cargado Q_1 y Q_2 está dada por la relación

$V_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$. Ahora, se toma Q_2 y sustituyéndolo por una densidad de carga ρ_2 por

unidad de volumen. La carga eléctrica para un volumen infinitesimal dv_2 es $\rho_2 dv_2$, agregando la interacción entre Q_1 y este elemento infinitesimal de carga, se tiene:

$$V_{12} = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dv_2$$

Para 2 electrones (con carga individual de $-e$), la densidad de carga de la nube electrónica hipotética es $\rho_2 = -e|s_2|^2$, y para el electrón marcado como 1, $Q_1 = -e$:

$$V_{12} = -e'^2 \int \frac{|s_2|^2}{r_{12}} dv_2$$

Donde $e'^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$. Sumando la interacción con otros electrones:

$$V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j \quad (1.5)$$

La energía potencial de interacción entre el electrón 1 con los otros electrones y el núcleo será:

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze'^2}{r_1} \quad (1.6)$$

Hasta aquí la aproximación ha sido hecha suponiendo que la función de onda es un producto de orbitales de un electrón. Asumiendo que el potencial efectivo que actúa en cada electrón de un átomo puede ser aproximado como una función que sólo depende de r . Promediando $V_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$ sobre los ángulos para llegar a la energía potencial dependiendo sólo de r_1 :

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1} \quad (1.7)$$

Usando que $V_1(r_1)$ es la energía potencial de la ecuación de Schrödinger de un electrón.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (1.8)$$

ε_1 es la energía del orbital del electrón 1.

Se hará lo mismo para el electrón 2, considerando que se mueve en una nube electrónica debido a los otros electrones.

$$-e \left(|g_1(1)|^2 + |s_3(3)|^2 + |g_4(4)|^2 + \dots + |g_n(n)|^2 \right)$$

Para mejorar el orbital $g_2(2)$, se calcula el potencial efectivo $V_2(r_2)$. De esta manera se podrá resolver la ecuación de Schrödinger para $g_2(2)$. Se continua con este procedimiento hasta tener un conjunto de orbitales mejorados para los n electrones, luego se regresa al orbital 1. El conjunto final nos da la función de onda SCF de Hartree.

La energía potencial en (1.8) incluye, en promedio, la energía repulsiva entre electrones 1 y 2, 1 y 3, ..., 1 y n . Si se toma $\sum_i \varepsilon_i$, se contará dos veces cada repulsión electrónica. La forma correcta para obtener la energía total E del átomo es:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e'^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j$$

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>1} J_{ij} \quad (1.9)$$

Donde la repulsión de los electrones es promediada en los orbitales de Hartree en (1.3) y se ha restado de la suma de las energías de los orbitales.

La suma de las densidades de probabilidad de Hartree para los electrones de las subcapas llenas es calculada usando (1.2):

$$2 \sum_{m=-l}^l |h_{n,l}(r)|^2 |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 = 2 |h_{n,l}(r)|^2 \sum_{m=-l}^l |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \quad (1.10)$$

¹ La notación J_{ij} indica las integrales Coulombianas.

Donde el factor 2 viene por los dos electrones que se encuentran en cada orbita. Por otro lado se sabe que la sumatoria de los armónicos esféricos es igual a $(2l+1)/4\pi$. Lo cual da como resultado que la ecuación (1.10) sea $[(2l+1)/2\pi]h_{n,l}(r)^2$, sin ser dependiente de los ángulos. Una subcapa cerrada da una densidad de probabilidad con simetría esférica². Algo similar pasa, si se tiene la subcapa llena a la mitad, se tendría que omitir el factor 2 de la ecuación (1.10) y se seguiría conservando la simetría esférica.

Para tratar problemas de mecánica cuántica molecular existen dos métodos de aproximación que son eficaces para tratar con sistemas de muchos electrones. El método Heitler-London-Pauling-Slater o mejor conocido como enlace-valencia (VB), donde se considera la función de onda de la molécula como constituida por las funciones de onda de los átomos que conforman a la molécula. El otro método es Hund-Mulliken, que también es conocido como orbitales moleculares (MO), el cual es una extensión de la teoría de Böhr sobre la configuración electrónica en átomos y moléculas. A cada electrón se le asigna una función de onda o un orbital molecular [4]. Nosotros usaremos el método (MO) en esta tesis.

El método SCF para átomos hay geometría central, por lo que no es difícil de tratar. Cuando se tienen moléculas, SCF puede ser muy complicado por la carencia de geometría central. La mayoría de las veces, al utilizar el método (MO), se hace la aproximación de partícula libre para los electrones en capas interiores. Para los electrones que se encuentran en la capa de valencia, se considera cada capa como una combinación lineal de varios orbitales atómicos.

Ya mencionamos la aproximación que utilizó Hartree. Fock utilizó la aproximación de Hartree más algunos términos, ya que Hartree no utilizó el principio de exclusión de Pauli. Así que Fock aumento el término de interacción (determinante de Slater) al hamiltoniano propuesto por Hartree.

² Este resultado es el Teorema de Unsöld

Las ecuaciones diferenciales, para encontrar los orbitales moleculares por medio del método de Hartree-Fock, tienen la forma general:

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad i=1,2,\dots,n \quad (1.11)$$

Donde u_i es el i -ésimo espin-orbital, el operador \hat{F} es llamado como **el operador de Fock**, que es el hamiltoniano efectivo de Hartree-Fock:

$$\hat{F} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (1.12)$$

Los índices α y β se refieren al núcleo, mientras que los índices i y j se refieren a los electrones. El primer término de (1.12) es el operador de energía cinética del núcleo. El segundo término es el operador de energía cinética de los electrones. El tercer término es la energía potencial de repulsión entre núcleos, $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre el núcleo α y β cuyo número atómico es Z_{α} y Z_{β} . El cuarto término es la energía potencial de atracción entre los electrones y el núcleo, $r_{i\alpha}$ es la distancia entre el electrón i -ésimo y el núcleo α . El último término es la energía potencial de repulsión que existe entre los electrones, r_{ij} es la distancia entre el electrón i -ésimo y j -ésimo, que es el término extra que propuso Fock.

Con fines de expresar lo anterior de manera más cuantitativa, se tomará el caso en el cual se tenga una molécula con subcapa cerrada. La expresión para las energías moleculares electrónicas de Hartree-Fock E_{HF} está dada por el teorema variacional como $E_{HF} = \langle D | \hat{F} | D \rangle$, donde D es el determinante de Slater de la función de onda de Hartree-Fock.

De aquí, la energía de Hartree-Fock para una molécula diatómica o poliatómicas con subcapas cerradas, será:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_{ii} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.13)$$

$$\hat{J}_j(l)f(l) = f(l) \int |\phi_j(m)|^2 \frac{1}{r_{lm}} dv_m \quad \hat{K}_j(l)f(l) = \phi_j(l) \int \frac{\phi_j^*(m)f(m)}{r_{lm}} dv_m \quad (1.14)$$

Para obtener la expresión para las energías orbitales ε_i , se debe multiplicar (1.14) por $\phi_i^*(l)$ e integrar sobre todo el espacio; usando que ϕ_i está normalizada:

$$J_{ij} = \langle \phi_i(l) | \hat{J}_j(l) | \phi_i(l) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(l) | \hat{K}_j(l) | \phi_i(l) \rangle$$

En las integrales Coulombianas J_{ij} y las integrales de intercambio K_{ij} , la integración va sobre las coordenadas espaciales de los electrones l y m .

En la ecuación (1.11) el eigenvalor ε_i es la energía del espín-orbital i -ésima. La expresión de Hartree-Fock para la energía total del átomo involucra integrales K_{ij} de intercambio adicionalmente que las integrales Coulombianas J_{ij} .

Introduciendo un conjunto restringido de espines-orbital, donde la restricción consiste en trabajar con capas cerradas en todo los cálculos. Se llama función restringida de Hartree-Fock (RHF, por sus siglas en inglés). Obviamente, no todas las moléculas pueden ser descritas por electrones apareados en orbitales con capa cerrada.

Para trabajar moléculas con capas abiertas, se tienen dos importantes aproximaciones: Hartree-Fock restringido (**ROHF**, por sus siglas en inglés.) y Hartree-Fock sin restricciones (**UHF**, por sus siglas en inglés). En el método **ROHF**, todos los electrones, excepto aquellos que explícitamente ocupan capas abiertas, ocupan capa cerrada. La ventaja de usar este método es el poder encontrar las eigenfunciones del operador \hat{S}^2 . La desventaja es que la constrictión dada por el principio de Pauli aumenta la energía obtenida por el método variacional.

El método **UHF** se basa en considerar a los espines-orbitales de la forma $\{\chi_i\}$ de la siguiente forma:

$$\chi_i(\vec{x}) = \psi_j^\alpha(\vec{r})\alpha(\omega)$$

$$\psi_j^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega)$$

Donde los electrones orbitales con espín α están descritos por el conjunto de espines-orbital $\{\psi_j^\alpha | j=1,2,\dots,k\}$, los electrones orbitales con espín β están descritos por $\{\psi_j^\beta | j=1,2,\dots,k\}$. Hasta el momento se había considerado el caso particular en que $\psi_j^\alpha \equiv \psi_j^\beta \equiv \psi_j$. Esto claramente indica que los electrones con espín α y espín β , deben ser descritos con una función espacial diferente.

La función de onda UHF nos da una menor energía que otras funciones de onda HF y es muy útil prediciendo el espectro de resonancia-espín de los electrones.

1.1.2 Introducción a la correlación electrónica.

Para calcular la energía de enlace se toma la diferencia entre las moléculas de Hartree-Fock y las energías atómicas, teniendo un error de varios electrón-volts para átomos ligeros, lo cual conlleva a tener un procedimiento inestable. Se debe buscar una manera de mejorar la función de onda y las energías obtenidas por Hartree-Fock. Las energías calculadas por el método de Hartree-Fock tienen típicamente un error de $\frac{1}{2}$ % a 1%. En general, en química estos errores son muy grandes, por ejemplo, la energía total de un átomo de Carbono es alrededor de 1000 eV y el $\frac{1}{2}$ % de este número es 5 eV. Mientras que la energía de un enlace simple es de alrededor de 5 eV/molécula [3].

La función de onda obtenida por SCF Hartree-Fock toma en cuenta las interacciones entre electrones de forma promedio. Normalmente, se debe considerar las interacciones instantáneas entre los electrones. Donde los electrones se repelen entre sí. Aquí se podría definir lo que es un hoyo Coulombiano, el cual rodea a un electrón en un átomo, ésta es una región en donde la probabilidad de encontrar a otros electrones es muy pequeña. El movimiento de los electrones está relacionado con el movimiento de sus electrones vecinos, de esta manera se podría decir que son electrones correlacionados. Así que se requiere encontrar la forma de introducir la correlación electrónica en la función de onda.

Para la función de onda Hartree-Fock, existe una pequeña probabilidad de encontrar electrones con el mismo espín en la misma región espacial, así que la función de Hartree-Fock tiene alguna correlación en el movimiento de electrones con el mismo espín. Esto hace que las energías de Hartree-Fock disminuyan más que las energías de Hartree. Es conveniente introducir al **radio de Fermi**, que hay alrededor de cada electrón en una función de onda de Hartree-Fock, donde se indica que se tiene una región en donde la probabilidad de encontrar a un electrón con el mismo espín es muy pequeña.

En general, se ha introducido [5]. Dos maneras para suministrar la correlación instantánea en los electrones. La primera forma es, introducir una distancia inter-electrónica r_{ij} en la función de onda. Este método sólo es práctico si se trabaja con un sistema con pocos electrones.

El segundo método es la configuración electrónica. Es importante notar que, para el primer y mayor orden de corrección de la función de onda se mezclan en contribuciones para configuraciones excitadas, lo cual da un aumento en la interacción de la configuración (CI), también llamado configuración mezclada (CM).

Teoría de Perturbaciones

Retomando la ecuación (1.2), se requiere encontrar los valores propios y las funciones propias del hamiltoniano final [3,6]. Una posible manera es pensar que el hamiltoniano perturbado no es muy diferente a un hamiltoniano \hat{H}^0 para un sistema que cumple con la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} = E_n \psi_n^{(0)} \quad (1.15)$$

Se conoce la solución de la ecuación de Schrödinger para el hamiltoniano sin perturbar \hat{H}^0 . La diferencia entre los hamiltonianos es la perturbación \hat{H}' :

$$\begin{aligned} \hat{H}' &\equiv \hat{H} - \hat{H}^0 \\ \hat{H} &= \hat{H}^0 + \hat{H}' \end{aligned} \quad (1.16)$$

La manera de relacionar el hamiltoniano perturbado con el no perturbado es aplicando gradualmente un cambio continuo que comienza siendo el sistema sin perturbación y termina siendo el sistema perturbado. Matemáticamente, corresponde a introducir un parámetro λ en el hamiltoniano.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (1.17)$$

Donde λ será cero para el sistema sin perturbación. Conforme se aumenta el valor de λ , aumenta la perturbación, cuando se tiene que $\lambda = 1$ la perturbación ha sido completamente aplicada.

El tratamiento de la teoría de perturbaciones para el caso degenerado es muy distinto al caso no degenerado. Para el caso no degenerativo, se sustituye la ecuación (1.17) en la ecuación (1.2). Es importante notar que el hamiltoniano depende de λ . De tal forma que:

$$\psi_n = \psi_n(\lambda, q) \quad \text{y} \quad E_n = E_n(\lambda) \quad (1.18)$$

Donde q son las coordenadas generalizadas del sistema. Expandiendo en series de Taylor, ambas ecuaciones:

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n \Big|_{\lambda=0} + \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \\ E_n &= E_n \Big|_{\lambda=0} + \frac{dE_n}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{d^2 E_n}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \end{aligned} \quad (1.19)$$

Por hipótesis, cuando $\lambda \rightarrow 0$, entonces $\psi_n \rightarrow \psi_n^{(0)}$ y $E_n \rightarrow E_n^{(0)}$. Introduciendo la siguiente notación:

$$\psi_n^k = \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0}, \quad E_n^k = \frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \Big|_{\lambda=0}, \quad \text{para } k=1,2, \dots \quad (1.20)$$

Las ecuaciones se convierten en:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \dots \quad (1.21)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (1.22)$$

Por lo general se llama a $\psi_n^{(k)}$ y $E_n^{(k)}$ como la corrección de k-ésimo orden a la función de onda o a la energía. Suponiendo que las series (1.21) y (1.22) convergen cuando $\lambda = 1$ y esperando que para perturbaciones pequeñas sólo sea suficiente tomar los primeros términos para tener una buena aproximación.

Un requerimiento extra necesario es utilizar la condición $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$, normalmente llamada la normalización intermedia “intermediate normalization”, que simplifica muchísimo el cálculo para encontrar el valor de λ .

Sustituyendo en (1.21) en la ecuación de normalización intermedia se obtiene:

$$1 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \dots \quad (1.23)$$

Esta ecuación es cierta para todos los valores de λ que están en el rango de 0 a 1, los coeficientes que son potencias de λ deben ser iguales. Evaluando el coeficiente de λ^0 , se tiene que $1 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle$, que se satisface por la condición de normalización de $\psi_n^{(0)}$. Evaluando los coeficientes de λ^1, λ^2 y así consecutivamente, se adquiere:

$$0 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle, \quad 0 = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle, \quad \text{etc} \quad (1.24)$$

Sustituyendo (1.21) y (1.22) en (1.2), se tiene:

$$\left(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \right) \left(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \right) = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots \right) \left(\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \right) \quad \dots\dots(1.25)$$

Juntando las potencias de λ :

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(0)} + \lambda \left(\hat{H}' \psi_n^{(0)} + \hat{H}^0 \psi_n^{(1)} \right) + \lambda^2 \left(\hat{H}^0 \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)} \right) + \dots = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda \left(E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} \right) + \lambda^2 \left(E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} \right) \quad (1.26)$$

Ahora (asumiendo convergencia) las dos series de ambos lados en la ecuación (1.26) son iguales para cada término de λ .

Igualando los términos para la potencia de λ^0 , tenemos la ecuación de Schrödinger para el sistema sin perturbación.

Se evalúa los términos del coeficiente λ , se obtiene:

$$\begin{aligned}\hat{H}'\psi_n^{(0)} + \hat{H}^0\psi_n^{(1)} &= E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} \\ \hat{H}^0\psi_n^{(1)} - E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} &= E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} - \hat{H}'\psi_n^{(0)}\end{aligned}\quad (1.27)$$

Depende de que tan precisa sea la aproximación, más términos deben tomarse de las series de Taylor. Luego se aplica el principio variacional, es decir, tomando la ecuación (1.27), multiplicando por su respectivo conjugado e integrando sobre todo el espacio. A esto se le llama la corrección de la ecuación de onda o la corrección de la energía. En las ecuaciones (1.27) sólo se ve la primera corrección, si se quisiera encontrar la segunda, se tendría que dejar los tres primeros términos de las series de Taylor y repetir el proceso ya mencionado.

En 1934, Møller-Plesset [3,7] propuso un tratamiento para átomos y moléculas, en donde la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-Fock. Pero las aplicaciones de este método no se realizaron sino hasta 1975 con Pople y Bartlett [44].

El hamiltoniano sin perturbar en (MP), es tomado como la suma del operador de Fock para un solo electrón.

$$\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (1.28)$$

Que cumple con la ecuación:

$$\hat{H}^0\phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \phi_0 \quad (1.29)$$

La primera corrección (MP) de la energía en el estado base es:

$$E_0^{(0)} - E_0^{(1)} = \langle \varphi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \varphi_0^{(0)} \rangle + \langle \phi_0 | \hat{H}' | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle$$

Dando como resultado:

$$E_0^{(0)} - E_0^{(1)} = E_{HF}$$

La segunda corrección (MP) de la energía

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \varphi_s^{(0)} | \hat{H}' | \phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad (1.30)$$

Las funciones sin perturbar $\varphi_s^{(0)}$ son los posibles determinantes de Slater que forman los n espines-orbital. Cada función de onda puede ser clasificada por los números de espines-orbitales virtuales, a esto se le llama el nivel de excitación.

En la ecuación (1.30), el elemento de matriz $\langle \varphi_s^{(0)} | \hat{H}' | \phi_0 \rangle$ es igual a cero para todos los $\varphi_s^{(0)}$ que tienen niveles excitados iguales o mayores a tres. El determinante que representa a las capas cerradas es representado por ϕ_0 . El hamiltoniano $\hat{H}^0 = \sum_m \hat{f}(m)$ tiene como eigenfunción a la función dos veces excitada φ_{ij}^{ab} . A pesar de esto, los eigenvalores del hamiltoniano difieren de los eigenvalores de la eigenfunción. Por lo que se sustituye $E_0^{(0)} - E_s^{(0)}$ por $\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$.

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^n \sum_{j=1}^{n-1} \frac{|\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (1.31)$$

Tomando la energía molecular como $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$ nos da los cálculos llamados como MP2 en donde el 2 indica que la corrección se ha hecho al segundo orden.

1.1.3. Conjuntos Bases.

La mayoría de los métodos cuánticos, ya sea SCF, teoría de perturbación o clusters acoplados, empiezan con la selección del conjunto base. Esta selección es indispensable para que el método cuántico de resultados satisfactorios.

Respecto a los cálculos para encontrar las funciones de onda SCF, Roothaan [4] propuso expandir los orbitales espaciales ϕ_i como combinación lineal de un conjunto base χ_i :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (1.31)$$

Para hacer una representación exacta de los MOs ϕ_i , los conjuntos base χ_s deben ser conjuntos completos. Esto requiere un número infinito de conjuntos base. Sustituyendo la expansión (1.31) en la ecuación de Hartree-Fock (1.11) se obtiene:

$$\sum_s c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s$$

Multiplicando por χ_r^* e integrando se adquiere:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (1.32)$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (1.33)$$

La ecuación (1.32) forma un conjunto de b ecuaciones simultáneas homogéneas con b variables desconocidas c_{si} , $s=1,2,\dots,b$, que describen el MO en (1.31). Para soluciones no triviales:

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (1.34)$$

Estas ecuaciones seculares cuyas raíces nos dan las energías de los orbitales ε_i . Las ecuaciones de Roothaan (1.32) deben ser resueltas por medio de un proceso iterativo, donde F_{rs} las integrales dependen de los orbitales ϕ_i . Que a su vez dependen de los coeficientes desconocidos c_{si} .

Uno comienza por plantearse las expresiones de los MOs ocupados como una combinación lineal de funciones base, como en (1.31). Este conjunto inicial de MOs es usado para calcular el operador de Fock \hat{F} . Los elementos de matriz de la ecuación (1.34) son calculados, y las ecuaciones seculares (1.35) se resuelven si se da un conjunto inicial de

ε_i 's, estos ε_i 's se usan para resolver la ecuación (1.32) para un conjunto mejorado de coeficientes, dando un conjunto mejorado de MOs que son usados para calcular un mejorado \hat{F} , y así sucesivamente.

Un conjunto típico de funciones base conocido para cálculos atómicos de Hartree-Fock es el conjunto de **orbitales tipos Slater (STOs)** [2] que tienen la siguiente forma normalizada:

$$\left[\frac{2\zeta}{a_0} \right]^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0} Y_l^m(\theta, \phi) \quad n, l, m \in Z \quad (1.35)$$

El parámetro ζ es llamado el **exponente orbital** y contiene todos los posibles valores positivos que forman un conjunto complejo. Para tener una completa aproximación de los orbitales Hartree-Fock, se debe incluir un número infinito de orbitales de Slater en las expansiones.

Para representar un orbital molecular (MO) con muchos electrones, se requiere tener una combinación lineal de varios tipos orbitales de Slater. Para cálculos pesados, es conveniente hacer aproximaciones de MO simples. Es necesario usar orbitales de hidrógeno con cargas nucleares efectivas, pero Slater sugirió un método aún más simple. Aproximar un MO por una función de la forma (1.29), en la cual el exponente ζ debe ser:

$$\zeta = \frac{(Z-s)}{n} \quad (1.36)$$

Donde Z es el número de electrones, n es el número cuántico orbital principal y s es la constante de protección calculada por un conjunto de reglas de conjunto.

Para moléculas no lineales, la forma real de los orbitales de Slater se dará al ser reemplazado Y_l^m por $(Y_l^{m*} \pm Y_l^m)/2^{1/2}$. Cada MO ϕ_i es representado como $\phi_i = \sum_r C_{ri} \chi_r$, donde χ_r son los conjuntos base. A esto se le llama LC-STO.

Para moléculas poliatómicas, el método LC-STO usa STO centrados en cada átomo. La presencia de más de dos átomos causa una dificultad enorme al momento de evaluar las

integrales. En el caso de una molécula triatómica, se tiene que lidiar con la integral que involucra tres núcleos, la integral que involucra dos núcleos y la integral que involucra un núcleo, con todas sus posibles combinaciones. Lo cual hace que el método sea poco viable.

Una manera para simplificar la evaluación de las integrales moleculares, Boys [2] propuso en 1950 usar funciones Gaussianas (GTF, por sus siglas en inglés) en lugar de usar el conjunto base STO para los MO. La forma de estas funciones gaussianas centradas en la molécula a en coordenadas cartesianas es:

$$g_{ik} = Nx_a^i y_a^j z_a^k e^{-\alpha r_a^2}$$

Donde N es la constante de normalización, i, j, k son enteros no negativos y α es un exponente orbital positivo. Cuando $i+j+k=0$ (que ocurre cuando $i=j=k=0$), el GTF se llama orbitales Gaussianos tipos s , cuando $i+j+k=1$, son orbitales Gaussianos tipo p , que contiene el factor x_a, y_a, z_a . Cuando $i+j+k=2$, se tiene un orbital de tipo d . Existen orbitales Gaussianos tipo d , con los factores $x_a^2, y_a^2, z_a^2, x_a y_a, x_a z_a$ y $y_a z_a$. En general, combinaciones lineales de Gaussianas pueden tener la forma :

$$Nr_a^l e^{-\alpha r_a^2} (Y_l^{m*} \pm Y_l^m) / 2^{1/2}$$

Hay que hacer evidente la falta del número cuántico principal n . Cualquier orbital MO s , ya sea $1s, 2s$, etc., será representado como una combinación de varias Gaussianas con diferentes exponentes, cada Gaussianas tendrá la forma $e^{-\alpha r_a^2}$. Por otro lado los orbitales p serán representados como combinaciones lineales de Gaussianas, cuya forma es $x_a e^{-\alpha r_a^2}$, para los orbitales d serán Gaussianas de la forma $x_a^2 e^{-\alpha r_a^2}$, así sucesivamente. Si en lugar de utilizar Gaussianas cartesianas se tomarán Gaussianas esféricas se tendrían:

$$Nr_a^{n-1} e^{-\alpha r_a^2} (Y_l^{m*} \pm Y_l^m) / 2^{1/2}$$

A pesar de que las Gaussianas dan mucho más posibilidad de cálculos, es importante hacer notar que las Gaussianas no tienen localizada su cúspide en el centro del núcleo de la molécula, por lo tanto se tiene una pobre representación para valores pequeños de r_a .

Elección de la base.

Un paso fundamental para realizar cálculos computacionales es la elección del conjunto base [45]. Existen conjuntos bases así como cálculos poliatómicos. La base más eficiente es aquella que reduzca el tiempo de cálculo y describa mejor los orbitales moleculares.

1.1.3a Bases N-21G y N-31G

Para resolver el problema del empleo de una base mínima, Pople y colaboradores [44] diseñaron otro conjunto base. Así, basados en el hecho de que los electrones interiores “core” han de tener poca influencia en los aspectos químicos, se realiza una separación en el tratamiento de dichos electrones y los de valencia, intentando aumentar la flexibilidad de estos (split-valence), manteniendo una representación mínima para los electrones interiores. De estas funciones las más populares son las 3-21G y las 6-31G, en ellas se indica que para los electrones interiores se ha empleado una GTO contraída con N orbitales de tipo GTO primitivo, cada uno. La capa de valencia se representa con dos funciones de base contraídas, la primera con 2 ó 3 primitivas respectivamente, y la segunda con tan sólo 1 función GTO primitiva.

Los parámetros de estas funciones (coeficientes y exponentes) se optimizan variacionalmente empleando el método UHF.

1.1.3.b Bases extendidas.

Un **conjunto mínimo de bases** para cálculos de SCF moleculares consisten de unas simples funciones base para cada capa interior AO y para cada capa de valencia AO para cada átomo. Un **conjunto de bases extendidas** es un conjunto que es más grande que el conjunto mínimo de bases. Un conjunto mínimo de bases para cálculos de SCF hace más fácil los cálculos a comparación que las bases extendidas, pero esta última proporciona más exactitud.

De igual forma que en el apartado anterior, Pople [44] diseñó estas bases. Se las suele denominar añadiendo ** si se extiende el conjunto base con funciones de polarización, y ++ si se añaden funciones difusas. Se denominan funciones de polarización a aquellas que tienen una simetría superior a la precisa por la base mínima de un átomo, e.g. para el H sería una función p, para Li-F una función d, etc, Los exponentes de estas funciones se obtienen de cálculos sobre moléculas sencillas.

Las funciones extendidas difusas proceden de considerar configuraciones atómicas excitadas no muy alejadas energéticamente de la configuración del estado fundamental. Su aplicación surge del hecho de que ciertas configuraciones excitadas juegan un papel muy importante en la descripción de muchas moléculas, y sobre todo cuando hay un exceso de electrones -aniones-.

Nivel de Teoría

Ya que se ha elegido el método de cálculo, se tendrá que elegir el conjunto base. Para esto se debe seguir dos pasos:

1. Elegir la forma funcional de este conjunto base.
2. Decidir el número de funciones precisas para el cálculo.

Ya se han mencionado la forma funcional de los conjuntos base más comunes:

Funciones de tipo Slater (STO)

Funciones de tipo Gaussiana (GTO)

Se ha visto que al usar las funciones tipos Gaussianas no es preciso emplear un excesivo número de funciones para obtener resultados razonablemente precisos. Así pues, por cada cálculo es preciso indicar el tipo y número de funciones de base empleadas en el mismo.

1.2 Complejos aniónicos.

Es muy importante estudiar el comportamiento de los electrones en moléculas, ya que los electrones son los que permiten llevar a cabo el enlace molecular. Esto nos lleva a interesarnos en los electrones que se encuentran en las capas de valencia. Estos electrones pueden ser liberados o atrapados, según sea el caso. La motivación para realizar este capítulo es estudiar los nuevos descubrimientos que se han hecho recientemente en donde se relaciona el comportamiento de los electrones excedentes en diversas moléculas.

A principios del 2007, el grupo de trabajo formado por A. Jalbout y L. Adamowicz [8] publicaron un artículo de tipo “Review” en donde se estudiaba la atracción electrónica entre bases del ADN. En este artículo se enfatiza los posibles complejos aniónicos que son encontrados en el estudio de electrones excedentes en moléculas.

Para tener un estudio más completo se tiene que buscar la manera de cuantificar la estabilidad de los electrones excedentes en moléculas, una forma de hacer esto, es caracterizando la **energía de separación vertical (VDE, por sus siglas en inglés)** y la **afinidad adiabática electrónica (AEA, por sus siglas en inglés)**.

La afinidad electrónica está definida como la energía liberada cuando un electrón es agregado a un átomo. Cuando se refiere a la afinidad electrónica adiabática, se indica que se toma el valor de la afinidad electrónica y se le realiza una corrección adiabática. Valores positivos de AEA sugieren la proximidad a la ionización, también sugiere que el electrón queda atrapado en la molécula, lo cual puede influenciar las reacciones químicas involucradas en la transferencia de electrones. Mientras valores negativos de AEA nos dicen que hay inestabilidad en la formación aniónica (relativo al sistema neutral en su estructura de equilibrio)

Por otro lado la energía de separación vertical es la cantidad de energía requerida para mover un electrón del anión en equilibrio geométrico. El valor de VDE se refiere al primer potencial vertical de ionización del anión.

Los complejos aniones producidos por los electrones excedentes, pueden ser de dos tipos; complejos aniónicos por uniones covalentes y complejos aniónicos unidos por dipolo. En un complejo aniónico por uniones covalentes los electrones excedentes ocupan orbitales moleculares de valencia y su densidad es fuertemente distribuida alrededor de la estructura molecular. En el caso aniones unidos por dipolo, el electrón está débilmente unido y ocupa un orbital difuso tipo- σ . Así, la densidad de un electrón unido por dipolo está principalmente distribuida fuera de la estructura molecular del sistema. Hay un criterio por el cual los aniones unidos por dipolo son formados, pero generalmente el momento dipolar del sistema en cuestión tiene un mínimo de 2.5 debyes³ para permitir la formación de un anión unido por dipolo. Hay otra forma de complejo molecular aniónico, identificada como **“complejo aniónico con un electrón suspendido internamente”** o AISE, por sus siglas en inglés. En un anión de este tipo la densidad de electrones excedentes es localizada entre los dos dipolos moleculares.

En la Figura 1 están representados los tres tipos de aniones mencionados anteriormente. El estado aniónico representado en la Figura 1.a está ejemplificado por el anión covalente del dimero-tiamina, la Figura 1.b se representa el anión unido por dipolo para el dimero-tiamina, la Figura 1.c se ve representado el AISE para el dimero de uracilo. En las gráficas de la Figura 1 se representan los orbitales ocupados por los electrones excedentes para estos tres tipos de aniones. Estos fueron introducidos y aplicados por Skurski, Kim, Gutowski y otros [9-11]. En esta figura se muestra el anión y la densidad electrónica del orbital HOMO representada con curvas de nivel.

El término HOMO se refiere al último orbital molecular ocupado, es decir, al orbital ocupado con energía más alta. En cambio, LUMO se refiere al orbital molecular desocupado con energía más baja. Por consiguiente, LUMO tiene mayor energía que HOMO, y la diferencia entre LUMO y HOMO es el potencial de ionización.

³ El debye (D) es una unidad del momento dipolar eléctrico. 1 D equivale a 3.33564×10^{-30} coulombs metro. (en unidades SI)

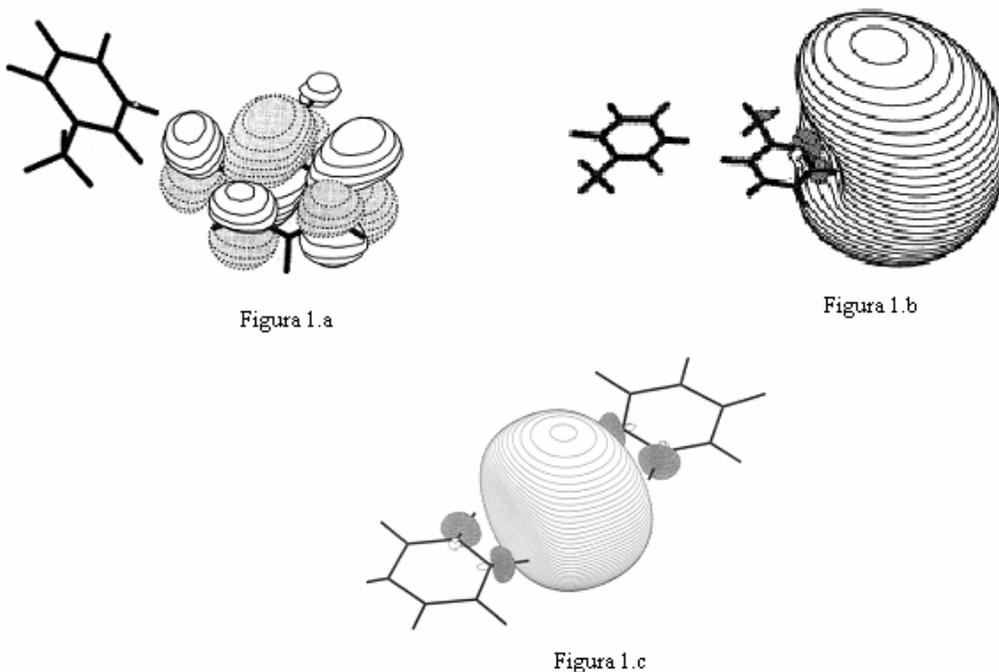


Figura 1. Representación esquemática de los tres tipos de complejos moleculares aniónicos para el dímero de la tiamina: a) anión covalente, b) unido por dipolo y, c) AISE (dímero del uracilo)

1.2.1 Complejos aniónicos por uniones covalentes.

Los aniones covalentes de bases de ADN han sido extensamente estudiados y revisados en la literatura. Se empezará discutiendo los sistemas de uracilo y tiamina. Para el anión del uracilo hay disponibles una variedad de experimentos así como valores teóricos de afinidad electrónica (EA) y valores de energía de separación vertical (VDE). El anión covalente de uracilo tiene el valor experimental de 0.75 –0.80 eV para EA [12-13].

Se ha demostrado teóricamente [14-15] que bases moleculares individuales del ADN, como el uracilo, no forman estados aniónico por uniones covalentes que sean estables, pero sus complejos si lo hacen. También se ha reportado el efecto del agua en la formación aniónicas con uracilo. Así, se ha corroborado teóricamente que los estados aniónicos covalentes y los estados formados por la unión de dipolos deben coexistir [16]. Cálculos en el dímero de uracilo [15], han demostrado que electrones excedentes son localizados en uno de los anillos del uracilo causando deformación en el anillo [17]. Al nivel de teoría UMP2/6-31++G** se ha obtenido la energía de 0.176 eV para la afinidad electrónica en el

anión unido por dipolo. Este valor sugiere que estos tipos de aniones son estables, si el valor AEA es positivo, el anión covalente debe ser observado experimentalmente.

En estudios recientes [17] realizados al dimero de uracilo y trimero de uracilo con capa cerrada se ha encontrado que los sistemas aniónicos covalentes contienen la mayor parte de la densidad electrónica del orbital HOMO localizada en sólo una de las moléculas de la respectiva estructura del uracilo. Las energías de separación adiabáticas calculadas mediante el nivel de teoría MP2/6-31++G** son 0.25 eV para el anión covalente del dimero y 0.0048 eV para el anión del trimero. Los estudios que relacionan la formación de aniones mediante el llenado de capas en el uracilo son mucho más realistas para describir la estructura de las moléculas del ADN, donde los sistemas capas cerradas ocurren naturalmente. En la Figura 2 se muestran los orbitales ocupados por los electrones excedentes en el dimero y trimero del anión de uracilo.

Tabla 1. En esta tabla se presentan algunas energías VDE (eV) obtenidas para algunas bases moleculares del ADN. También se presenta el nivel de teoría usado. Se hace el énfasis en distinguir el complejo aniónico.

Sistema	Nivel de Teoría	Anión Covalente	Anión Unido por dipolo	Referencia
Uracilo (H ₂ O) ₃	UMP2/6-31++G*// UHF/6-31+G**	1.48	0.013	18
Dimero de Uracilo	UMP2/6-31++G*// UHF/6-31+G**	0.176		19
Dimero de Uracilo (capa cerrada)	UMP2/6-31++G*	0.25		17
Trimer de Uracilo (capa cerrada)	UMP2/6-31++G*	0.048		17
Uracilo-Tiamina	UMP2/6-31++G*// UHF/6-31+G**	0.28		20
Adenina-Imidazole	UMP2/6-31++G**X		0.0896	21
Adenina (H ₂ O)	UMP2/6-31++G**X	0.016		22
Adenina (H ₂ O) ₂	UMP2/6-31++G**X		0.090	22
Adenina (H ₂ O) ₃	UMP2/6-31++G**X		0.003	22
Adenina (H ₂ O)	UMP2/aug-cc-pVDZ	0.09		23
Adenina (H ₂ O) ₂	UMP2/aug-cc-pVDZ	0.50		23
Adenina (H ₂ O) ₃	UMP2/aug-cc-pVDZ	0.94		23
Adenina (H ₂ O)	UMP2/aug-cc-pVDZ	1.25		23
Adenina (CH ₃ OH)	UMP2/6-31++G*// UHF/6-31+G**		0.011	24
Adenina (CH ₃ OH) ₂	UMP2/6-31++G*// UHF/6-31+G**		0.058	24
Adenina (CH ₃ OH) ₃	UMP2/6-31++G*// UHF/6-31+G**	0.020	0.001	24
Dimero de Tiamina	UMP2/6-31++G**X	0.028	0.098	25
Guanina-Citosina	UMP2/6-31++G**X	0.750	0.0950	26

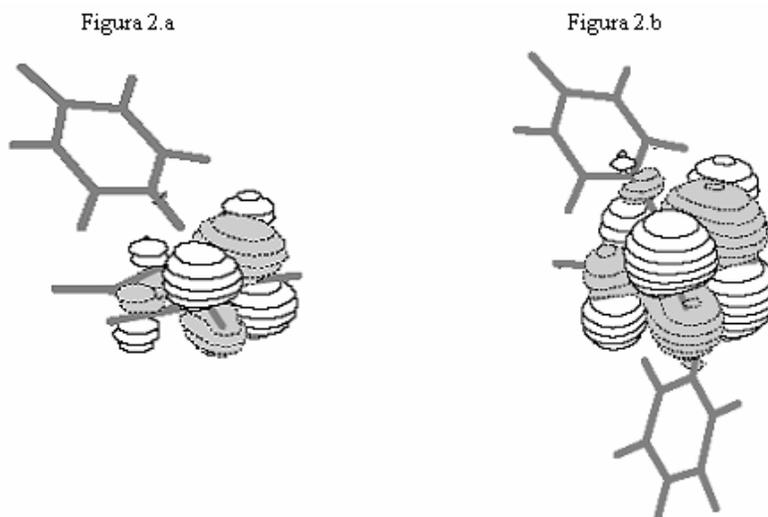


Figura 2. Se muestra las graficas de la densidad electrónica HOMO para el dimero de uracilo (a) y el trimero de uracilo (b). Estas fueron tomadas de referencia [19], graficadas con un nivel de contorno de $0.05 \text{ bohr}^{-3/24}$.

En estudios hechos [27] en las estructuras de agua con uracilo ($\text{U} (\text{H}_2\text{O})_3$) se ha revelado que estos complejos y complejos relacionados son adiabáticamente inestables respecto al atrapamiento de electrones, esto fue calculado mediante el nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ con una energía AEA aproximada a 0.11 eV. Los cálculos de la energía VDE revelan que la estabilidad relativa de la separación del electrón es de 1.48 eV. Este valor relativo de la energía VDE muestra que los aniones que se forman corresponden a los complejos aniónicos por uniones covalentes. Es interesante comparar el sistema neutral en la geometría del equilibrio, el sistema aniónico para el $\text{U} (\text{H}_2\text{O})_3$ y las graficas de las densidades electrónicas del orbital HOMO del anión, las cuales sugieren que las moléculas de agua se reordenan alrededor de la molécula de uracilo cuando los electrones excedentes se atraen y aumenta la penetración de la densidad electrónica por el átomo de hidrógeno de las moléculas de agua. Como los hidrógenos tienen una carga parcialmente positiva, tal penetración aumenta la estabilidad del anión. Entonces, la molécula de agua en el sistema $\text{U} (\text{H}_2\text{O})_3$ actúa como solvente permitiendo que los electrones excedentes estén más localizados, reduciendo la energía del sistema. Estos mismos cálculos también han demostrado que el sistema $\text{U} (\text{H}_2\text{O})_3$ también forma aniones unidos por dipolos.

⁴ Un Bohr en unidades SI es $5.291772108 \pm 18 \times 10^{-11} \text{ m}$.

Otras bases moleculares del ADN tienen comportamientos muy particulares cuando se forman complejos aniónicos por uniones covalentes. Por ejemplo, el anión producido por el uracilo con la tiamina tiene dos configuraciones posibles. La primera es la configuración U-T, mientras la segunda es la configuración T-U. A pesar de esto, existe una tendencia general, la cual consiste en que la densidad electrónica se localiza exclusivamente en una de las moléculas, así que la otra molécula se comporta como estabilizador de la carga electrónica total. La energía VDE encontrada [20] es de 0.87 eV para T-U y 0.71 eV para U-T.

Otro complejo aniónico interesante es el formado por el dímero tiamina-tiamina, el cual se une de manera covalente. Se ha observado [24] que la configuración más estable es la estructura que tiene una orientación muy cercana a la perpendicular de los dos anillos. También se calculó la energía de separación adiabática (ADE) en el nivel de teoría MP2/6-31+G**, siendo está de 0.27 eV en una de las posibles configuraciones del dímero y 0.28 eV para la otra posible configuración. La diferencia tiene que ver con el hecho de que tienen un patrón de acoplamiento muy diferente.

En el nivel de teoría DFT/B3LYP-6-31++G** se encontró que la energía para las dos posibles configuraciones de este anión es de 0.69 eV. En este nivel de teoría no se puede diferenciar los dos sistemas, igualando la energía de las dos configuraciones para el anión del dímero T-T. Por otro lado, al nivel de teoría MP2 las dos configuraciones tienen una diferencia de 0.01 eV energética entre los dos isómeros. Llegamos a la conclusión de que el dímero forma un anión estable covalente.

Desde el punto de vista estructural, es obvio, que la densidad de electrones en el dímero T-T está localizada exclusivamente en una de las moléculas de la tiamina. La comparación entre los métodos DFT y MP2 en las energías de atadura sugiere que el método DFT sobreestima significativamente las energías de atadura y el método MP2 subestima estos valores. Siendo necesario aplicar un mayor orden en la correlación electrónica (i.e. QCISD, CCSD, etc.) para obtener un valor más realista que aquel encontrado por los métodos mencionados.

1.2.2 Complejos aniónicos unidos por dipolo.

En esta sección se discutirá la habilidad que tiene la base de ADN y sus complejos para formar aniones estables unidos por dipolos. Mucho de los sistemas descritos aquí tienen una similitud con aquellos discutidos anteriormente, ya que muchos aniones pueden existir en una multitud de estados (es decir, covalentes, unidos por dipolos ó AISE).

Se empezará discutiendo el anión unido por dipolo del uracilo y de sus complejos. En estudios previos [28], se ha predicho la estabilidad del anión unido por dipolo del dimero del uracilo. En estos estudios se ha utilizado el nivel de teoría HF/3-21G con algunas bases adicionales de funciones bases muy difusas. También se ha colocado las funciones difusas en un punto separado por 1 Å de la estructura molecular. El valor de AEA es 0.086 eV. Luego, una aproximación similar permite obtener el valor de AEA para la tiamina de 0.088 eV. Este valor es encontrado mediante los cálculos de alto nivel MP2/6-31++G**X, dando una energía de AEA para el anión unido por dipolos del uracilo de 0.047 eV y 0.032 eV para la tiamina. Esto da una diferencia del 50% para estas dos moléculas resultando del mejoramiento de los cálculos y han sido usados para ilustrar que tan sensible es el resultado del valor de AEA para los aniones unidos por dipolos con el nivel de teoría.

El anión unido por dipolo formado por el dimero de tiamina-tiamina es extensamente estudiado en la referencia [24]. Los cálculos sugieren que la energía AEA debe ser de 0.098 eV para que se forme de manera estable este anión.

La tiamina puede formar complejos aniónicos meta-estables con otras bases del DNA, como la guanina. Mientras se ha previsto que el anión covalente del complejo guanina-tiamina tiene una afinidad electrónica negativa, el estado aniónico unido por dipolo del dimero de la guanina-tiamina tiene un valor positivo de 0.095 eV obtenido por el nivel de teoría MP2/6-31++G**X, esto sugiere que este complejo molecular es estable en relación con el atrapamiento de electrones, si los electrones ocupan un orbital σ -difuso. También se ha pronosticado que la mayor parte de la densidad electrónica se encuentra cerca de la molécula de citosina. Debido a que el momento dipolar del complejo es relativamente grande, se cree que el atrapamiento de los electrones excedentes debe ocurrir en el estado

aniónico unido por dipolos. Un anión covalente debe formarse después de la creación del anión unido por dipolos, inclusive si hay un promedio bajo de estos dipolos como resultado de la transferencia electrónica intermolecular y la transformación estructural. La grafica de la densidad electrónica HOMO para el sistema aniónico unido por dipolos se muestra en la Figura 3.

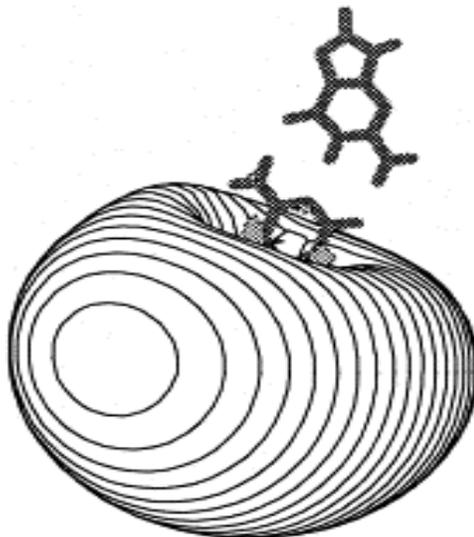


Figura 3. Graficas HOMO de un anión unido por dipolos para el sistema de citosina-guanina, tomado de la referencia [26].

Se considera la posibilidad de la adenina para formar aniones unidos por dipolos cuando se mezclan complejos con agua, metanol ó imidazole [46-48]. Para este primer caso, se ha considerado el anión unido por dipolos de los complejos de la adenina $(H_2O)_n$ ($n=1-3$). Cuando $n=1$ se ha localizado tres estructuras similares, pero se ha encontrado que sólo uno de los complejos puede formar un anión unido por dipolos, siendo la energía AEA de 0.016 eV por el nivel de teoría MP2/6-31++G**X. Cuando $n=2$ se ha localizado nueve estructuras en la superficie de la energía potencial en donde seis de estas estructuras tienen momentos dipolares lo suficientemente altos para atrapar los electrones excedentes en un estado unido por dipolos. El mayor valor AEA obtenido para una de las estructuras es de 0.09 eV. Esta estructura no tiene una contra parte neutral, pero es interesante ver que el momento dipolar de la adenina y de las dos aguas se alinean (para minimizar el momento dipolar) permitiendo la máxima estabilización de los electrones excedentes en un estado aniónico unidos por dipolo. Cuando el electrón en esta configuración se ha removido este

converge a la estructura del complejo neutral que tiene una diferencia significativa de la estructura del anión. Para el complejo del trimero, se utilizó el método MP2 para obtener el valor AEA del anión unido por dipolos que es 0.003 eV debido al pequeño momento dipolar del sistema.

Luego se ha considerado el anión adenina-metanol. Los cálculos [22] que se han hecho para los complejos de la adenina $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n=1-3$) han sugerido que la formación del anión unido por dipolo con $n=1, 2$ es posible, pero no cuando $n=3$. Para $n=1$, se tuvo tres estructuras estables en la superficie de la energía potencial del anión unido por dipolo. El momento dipolar mayor que se obtuvo para una de las estructuras fue de 3.93 Debyes dejando la energía AEA de 0.0114 eV obtenida por el nivel de teoría MP2/6-31+G**X. Cuando el complejo de la adenina involucra dos moléculas de metanol se consideró obtener nueve estructuras estables, pero sólo dos de estas estructuras tienen aniones estables unidos por dipolo. El valor máximo obtenido para la energía AEA fue de 0.06 eV por el nivel de teoría MP2/6-31G**X para estas estructuras, que hace aniones estables.

Finalmente, se estudio [23] la posibilidad de la atracción de electrones por medio de sus dipolos para el complejo de la adenina-imidazole. Se ha identificado nueve estructuras, de las cuales siete forman aniones estables unidos por dipolos. El valor máximo de AEA fue 0.09 eV en el nivel de teoría MP2/6-31+G**X//UHF/6-31+G**X para la configuración en que el electrón es localizado por el imidazole y al lado de la molécula de adenina.

1.2.3 Sistemas AISE (Aniones con electrones suspendidos internamente).

En esta sección presentaremos resultados obtenidos para el estado aniónico AISE. Este tipo de atrapamiento aniónico se refiere a los aniones con electrones suspendidos internamente en inglés sería “anions with internally suspended electrons” AISE. Estas estructuras pueden formarse en dos pasos. En primer lugar, un anión unido por dipolo se forma por una de las sub-unidades del complejo. Luego, la segunda sub-unidades (o las unidades que quedan) atrae al electrón por medio de la atracción de su dipolo que se encuentra en el lado opuesto de la molécula. En estos sistemas, el electrón excedente es suspendido entre las dos capas cerradas de los fragmentos moleculares.

En otros estudios [29] en relación con el fenómeno de la formación de AISE en el anión del trimero de ácido fluorhídrico HF , han demostrado que este sistema aniónico es metaestable donde el electrón es atrapado entre las moléculas de ácido fluorhídrico (HF). En estudios posteriores [30] se ha predicho que la estructura $(OH_2 (\cdots FH \cdot e \cdot FH \cdots)_4)$ tiene un valor de 4.8 eV para la energía VDE, lo cual indica que es un anión muy estable (ver Figura 4).

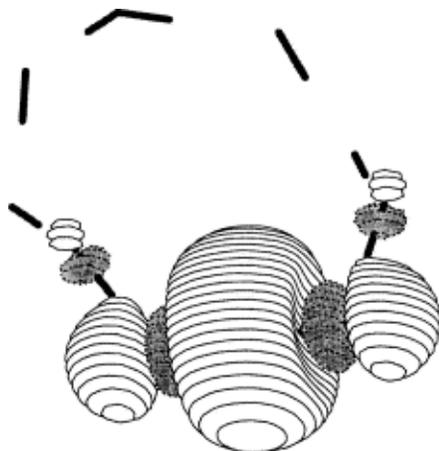


Figura 4. Los orbitales ocupados en el anión de $OH_2(\dots(FH)_4)_2$ con los electrones excedentes, calculado mediante la teoría de nivel $UMP2/6-31++G^{**}X$ tomado de la referencia [31].

Se ha investigado la formación de AISE involucrados en sistemas de bases de ácidos nucleicos. En estudios recientes [30] en complejos solventes de uracilo se ha considerado los aniones AISE formados por el sistema formado por los dímeros de uracilo-agua y uracilo- HF . La presencia de electrones facilita las uniones débiles entre las capas cerradas de estos sistemas. En las estructuras AISE, los electrones excedentes existen dentro de la estructura y no de la superficie, como un anión unido por dipolo. La interacción AISE es una de las posibles maneras de interacción y es muy parecida a los puentes de hidrógeno, y está relacionado con los enlace de electrones. Para el sistema de uracilo-agua se ha obtenido un valor para la energía VDE de 0.28 eV por el nivel de teoría $MP4/6-31++G^{**}X//MP2/6-31++G^{**}X$ y para el sistema uracilo- HF se tiene una energía VDE de 0.28 eV. Como la molécula de uracilo tiene un momento dipolar que es suficiente para formar aniones estables unidos por dipolo, de esta manera captura los electrones excedentes

en estados difusos unidos. Este electrón puede interactuar con agua con la molécula de HF para formar un anión AISE para unirse con el uracilo. La energía VDE de cada especie es sustancialmente mayor que las energías VDE de los tradicionales aniones unidos por dipolo, debido a que la estabilidad es mayor. Aunque, la estructura exacta de anión AISE y el mecanismo de formación no se ha determinado experimentalmente.

Se ha examinado [30] la estabilidad en un electrón suspendido internamente en una molécula de uracilo con dos pares de moléculas de HF . En este trabajo se identificaron 5 estructuras de uracilo- $(HF)_2$ que forman sistemas AISE estables. Las estructuras más estables generalmente son aquellas que están arreglados de la manera $uracilo-HF \cdots e \cdots HF$. En la estructura $uracilo-HF \cdots e \cdots HF$ ambos HF están directamente contactados con el electrón excedente y el electrón no tiene contacto directo con la molécula de uracilo. El momento dipolar de la molécula HF está dirigido hacia un lado de los electrones excedentes y el momento dipolar del dimero de uracilo- HF está dirigido hacia el lado opuesto. Estos momentos dipolares interactúan para estabilizar el electrón que se encuentra entre las dos especies. Este resultado aumenta los valores de la energía VDE. Similarmente se explora la posibilidad de que el potencial del uracilo y dos moléculas de agua formen un sistema aniónico estable AISE. Para este complejo molecular, se ha obtenido el valor de la energía VDE de 0.45 eV, que es sustancialmente menor que el anión AISE del anión más estable $uracil-HF \cdots e \cdots HF$, que tiene el valor aproximado de 0.71 eV.

Ahora discutiremos los complejos AISE del uracilo con pequeñas moléculas y átomos, al igual como los complejos con glicina, adenina y sus correspondientes estados AISE que resultan de la adhesión de los electrones excedentes en el sistema [32]. Como en el primer caso, se ha estudiado la habilidad del uracilo para formar un complejo dimero unido por un enlace de electrones. En ese trabajo se ha encontrado que un anión AISE puede formarse y ser meta-estable con respecto a una unión adiabática de separación, pero con respecto a la energía de separación vertical es estable. Se ha calculado vía el nivel de teoría MP2 que la energía VDE del anión del dimero AISE es de 0.47 eV, lo cual es muy alto, revelando que las dos moléculas de uracilo se conectan de forma efectiva con el electrón excedente. Este resultado muestra que un considerable aumento de la energía disocia el sistema en

productos (es decir, una molécula neutral de uracilo y un anión unido por dipolo de uracilo) y la estabilidad del anión AISE del complejo del dímero de uracilo aumenta.

En todos los casos estos cálculos han demostrado que el remover un electrón excedente en el AISE puede causar un cambio estructural significativo en el complejo. Esto se debe al gran número de estados inestables en que los dos fragmentos de las capas cerradas se encuentran después de haber removido los electrones excedentes ya que sus dipolos apuntan directamente hacia sus caras.

Finalmente, se ha estudiado la posibilidad de que el sistema uracilo-adenina forme un anión AISE. Para este sistema se ha considerado dos isómeros, a los cuales se les ha calculado su energía VDE vía el método MP2, esta energía es de 0.36 eV para ambas estructuras. Estas estructuras son estables y similares a los otros complejos aniónicos del uracilo [32].

En otros estudios [33] se ha demostrado que la tiamina-adenina forma sistemas AISE estables. Se ha obtenido dos estructuras AISE estables con valores VDE de alrededor de 0.20 eV. En ambas estructuras la molécula de la tiamina es separada de la molécula de la adenina por alrededor de 7.2 Å. El valor de VDE es positivo y grande lo cual sugiere que el anión AISE de la tiamina-adenina es estable.

Similarmente, se ha calculado el sistema aniónico AISE para la citosina-guanina [17], y se ha demostrado que es relativamente estable con respecto a la separación de electrones. Para esta molécula se ha señalado que las moléculas de citosina y guanina forman un arreglo geométrico casi perpendicular con un electrón suspendido en medio. El valor VDE del sistema por el método MP2 es de 0.40 eV, que es similar al obtenido en el sistema del dímero de uracilo. Los enlaces de electrones formados en el anión AISE de la citosina-guanina son mostrados en la Figura 5 donde las gráficas de la densidad electrónica HOMO representan los electrones excedentes.

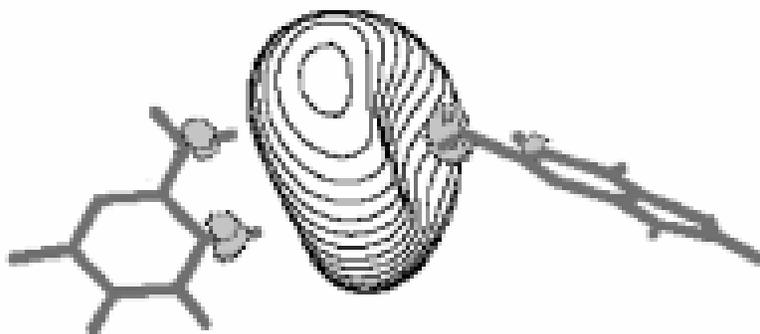


Figura 5. Se muestra la grafica HOMO del sistema aniónico AISE para el dímero de la citosina-guanina, tomado de la referencia [18].

Se ha hecho hincapié en los aniones AISE que están involucrados en las bases de ADN, los sistemas sólo representan mínimos locales en la energía potencial en las superficies de los aniones mencionados anteriormente. La tabla 2 resume los valores VDE para los aniones AISE más estables. Se debe mencionar que el propósito de estudiar los aniones AISE ha sido el de explorar toda la energía potencial de la superficie del complejo aniónico, pero la posibilidad de los dos sistemas cerradas formando un complejo que atrape electrones excedentes. Creemos que la formación de estos e-bonds se puede agregar nuevos elementos a la estructura de la hélice del ADN cuando los electrones excedentes penetran.

La formación de aniones de AISE, desde los electrones excedentes se inmoviliza, creando una forma adicional para atrapar electrones y puede contribuir al efecto relacionado con el daño al ADN por el proceso de radiación.

Tabla 2. Se muestran valores VDE para algunos dimeros y sus complejos, estos valores son de los aniones AISE más estables. Los valores experimentales de $(HF)_3$ se muestran en paréntesis.

Sistema	Nivel de Teoría	AISE VDE	Referencia
$(HF)_3$ A	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	0.24 (0.21)	34
$(HF)_3$ B	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	0.43 (0.44)	34
$(OH_2(\cdots FH \cdot e \cdot FH \cdots)_4)$	MP2/6-31++G**X	4.8	35
Uracilo (HF)	MP4/6-31++G**X// MP2/6-31++G**X	0.28	36
Uracilo (H ₂ O)	MP4/6-31++G**X// MP2/6-31++G**X	0.24	36
Uracilo (HF) ₂	MP2/6-31++G**X	0.71	37
Uracilo (H ₂ O) ₂	MP2/6-31++G**X	0.45	38
Uracilo-He	MP4/6-31++G**X// MP2/6-31++G**X	0.059	39
Uracilo-Ne	MP4/6-31++G**X// MP2/6-31++G**X	0.059	39
Uracilo-Uracilo	MP2/6-31++G**X	0.47	40
Uracilo-Glicina	MP2/6-31++G**X	0.16	41
Uracilo-Adenina	MP2/6-31++G**X	0.36	42
Tiamina-Adenina	MP2/6-31++G**X	0.20	33
Citosina-Guanina	MP2/6-31++G**X	0.40	17

Capítulo 2

Objetivos

En la literatura científica se ha tratado de desarrollar nuevas trampas de electrones en moléculas y se ha estudiado el agrupamiento de electrones en superficies moleculares importantes. En estos estudios siempre se ha tratado de definir nuevas estrategias para los cuales los momentos dipolares eléctricos formados de la agrupación de moléculas puedan ser usados como trampas de electrones excedentes en superficies moleculares.

A grandes rasgos, se ha podido comprobar que el momento dipolar de la estructura de una molecular es importante en el fenómeno de atrapamiento de electrones. Una molécula con un momento dipolar significativo sirve como una herramienta útil para la formación de complejos aniónicos unidos por dipolo y estados aniónicos AISE.

En el capítulo 1 se ha visto que hay tres tipos de complejos aniónicos posibles en bases del ADN. A partir de esto, es de nuestro interés estudiar dos de los tres complejos aniónicos en las moléculas de ciclohexano y ciclo-octano

1. Crear nuevos modelos por los cuales una molécula de agua, dimero o trimero de agua pueda estabilizar la densidad electrónica en una superficie molecular hipotética.
2. Analizar las diferencias de las energías VDE entre los ciclo-alcanos de uno, dos, tres, cuatro, cinco y seis anillos.

3. Estudiar la interacción de ciclo-alcanos formados por anillos de ciclohexano y el ciclo-octano con una, dos y tres moléculas de agua, variando la polaridad de los alcanos vía el aumento de grupos hidroxílicos.

4. Observar como se comportan la densidad electrónica excedente en la interacción entre las moléculas de los hidrocarburos con agua.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Generalización de Procesos computacionales para cálculos moleculares

3.1.1 Esquema general de un programa de cálculo.

Para realizar cálculos computacionales es importante visualizar el procedimiento a seguir por el cual se llevarán a cabo estos cálculos computacionales [43].

1. Datos de entrada

Geometría, carga y multiplicidad

Base (Espacio de Disco)

2. Cálculo de integrales mono y bielectrónicas.

3. Obtención del Guess

4. Solución de las ecuaciones SCF

5. Cálculos Post-SCF

6. Cálculos de gradientes de las energías (regresamos al punto 2)

7. Obtención de propiedades. (E.g. Momentos dipolares, Energías HOMO-LUMO, etc.)

En la Figura 6 se muestra un diagrama de flujo del proceso a seguir. Cabe destacar que este esquema muestra a grandes rasgos el algoritmo que se realiza. Para fines didácticos, en el diagrama de flujo no se ha considerado los cálculos de las integrales atómicas, ya que sólo harían engorroso el diagrama de flujo.

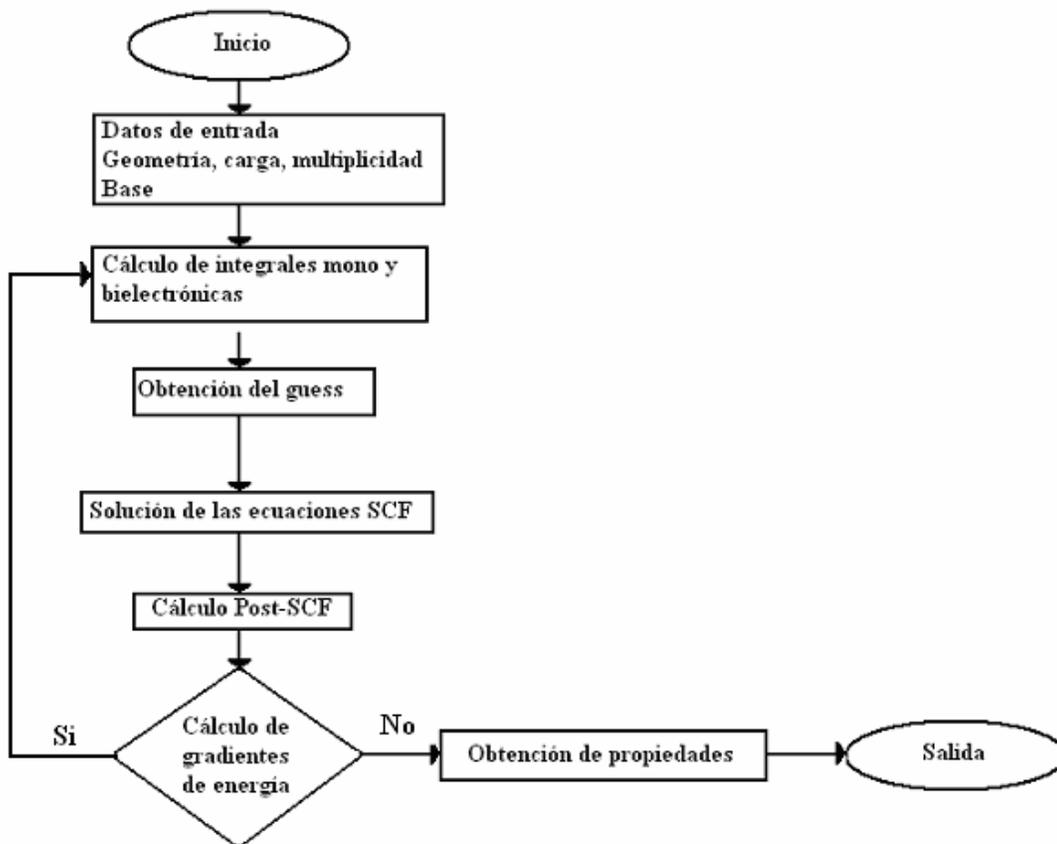


Figura 6. Diagrama de Flujo del proceso generalizado para realizar cálculos moleculares.

A la hora de abordar la selección del método de Cálculo es indispensable pensar en los medios que disponemos, el tamaño del sistema a estudiar y la precisión de los datos que deseamos obtener [45]. Se ha escogido el método ab initio Hartree-Fock.

Se debe ver si la representación del estado electrónico que se requiere se puede obtener con un solo determinante o son precisos más, así se debe escoger entre HF u otro método. Se debe considerar si tiene todos los electrones apareados, si es de interés que la función de onda sea función propia de S^2 , (RHF o ROHF), o no es preciso (UHF), si se requiere mejorar la energía se puede lograr implementando algún método perturbativo (Moller-Plesset de orden 2, 3 o 4), o bien realizar interacción de configuraciones con simples, dobles o triples excitaciones.

Por último se realizaron los cálculos de la energía de correlación a partir de una función de onda de partida.

3.1.2 Optimización de geometrías.

La optimización de geometrías suele hacerse en atención a la minimización energética, es decir la búsqueda de la configuración nuclear de mínima energía.

En la optimización de geometrías, el vector gradiente se transforma según la representación totalmente simétrica del grupo puntual, una búsqueda de geometría conserva el grupo puntual, pero puede existir un verdadero mínimo a otra simetría distinta. Para comprobar si estamos en el verdadero mínimo debemos de calcular el Hessiano (matriz de segundas derivadas de la función, en realidad sería la primera derivada de la matriz Jacobiana). Es preferible empezar con una geometría más baja y dejar que el programa utilizado la optimice, si este fuera el caso, habría que colocar en los datos de entrada la indicación de no haber simetría.

El método utilizado para hacer la optimización de la geometría empleando el gradiente es el de Newton-Raphson.

3.1.3 Convergencia en los cálculos SCF.

La convergencia puede ser mayor o menor con los distintos métodos de cálculo, en virtud el método en sí, e.g. el método RHF suele ser más rápido que los ROHF y estos a su vez más que los UHF. Para una más lenta o rápida convergencia, tiene mucha mayor importancia el GUESS inicial, que también va a influir en el estado que obtengamos finalmente.

3.1.6a Guess inicial

Entre las diversas opciones que suelen presentar los distintos programas tenemos, entre las más automáticas:

- **Harris.** GAUSSIAN03 usa esta opción siempre y cuando no se le indique lo contrario.
- **Core.** Considera como punto de partida el hamiltoniano monoelectrónico.

- **Mix.** Mezcla HOMO con LUMO.

Luego un conjunto de posibilidades relativamente menos automáticas, como es leer el guess de un cálculo previo, modificar el guess de partida, para ordenar o mezclar los orbitales, y por último dar los coeficientes de los MOs directamente en el fichero de entrada.

Cuando no converge un cálculo, hay que examinar las razones que motivan esa no convergencia, a veces le estamos pidiendo demasiada precisión o simplemente requiere más ciclos para llegar a la convergencia deseada. En GAUSSIAN03 conviene poner SCF=Tight, (fuerte convergencia cuadrática) para asegurar precisión en cálculos puntuales.

3.2 Metodología utilizada

Los cálculos han sido hechos por la paquetería computacional GAUSSIAN03 [47]. Utilizando para la visualización de las moléculas el programa Gauss View. En los datos de entrada se escogió que la geometría fuera representada en coordenadas cartesianas. La multiplicidad (cumpliendo con la relación $2S+1$) es 2. Como todo el sistema aniónico estudiado es relativamente grande, toda la optimización de la geometría ha sido hecha mediante el método Hartree-Fock (HF) y siendo complementadas con el método Hartree Fock sin restringir el espín (UHF). La optimización aniónica fue hecha por el criterio de fuerte convergencia (tight) como la opción de la convergencia cuadrática (qc).

Se ha usado el conjunto base 3-21G* aumentado con seis gaussianas difusas en las capas *sp* con exponenciales iguales a 0.01, 0.002, 0.0004, 0.00008, 0.000016 y 0.000032. Para la capa *p* usamos la exponencial con valor 0.036. Las capas adicionales han sido colocadas afuera de las mallas de OH unidas por puentes de hidrógeno de la estructura molecular del sistema. El nuevo conjunto de bases ha sido llamado como 3-21G*X. La localización inicial fue en un punto en el lado opuesto del ciclohexano o del ciclo-octano con respecto a los grupos de OH y su posición ha permitido la plena optimización de los parámetros estructurales del anión. Las gaussianas de difusión tienen exponentes muy pequeños, lo cual permite describir los estados de unión débiles de los electrones excedentes que son

formados debido a la interacción de estos electrones excedentes con el momento dipolar de la superficie. Los orbitales difusos también permiten separar del sistema a los electrones excedentes si este proceso permite minimizar la energía. Con esto se tiene que el electrón no está confinado de manera artificial a la estructura molecular.

Debido a la similitud que hay entre los sistemas en forma neutral y los sistemas en forma aniónica se calculó la energía vertical de separación (VDE) en lugar de calcular la afinidad electrónica (EA). En la literatura [46] se ha demostrado que los valores de la energía VDE (que si difiere en energía entre la estructura aniónica y la energía neutral en la geometría aniónica) y los valores de la afinidad electrónica (que difieren en energía entre la estructura optimizada aniónica y la estructura optimizada neutral) tienen diferencias mínimas en sus valores.

En los cálculos hechos con el dimero de agua se usó el método de perturbaciones de segundo orden de Møller Plesset (UMP2). Recientes trabajos sugieren la importancia del método de correlación electrónica en los cálculos de energías de separación (ionización) [48-52].

Para los cálculos hechos para el trimero de agua, el desplazamiento exacto de este conjunto base permiten la optimización de la geometría. La localización final de las gaussianas difusas es el punto LUMO permite convertir la energía total de la estructura moléculas más negativa que baja.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En la literatura científica se ha tratado de desarrollar nuevas trampas de electrones en moléculas y se ha estudiado el agrupamiento de electrones en superficies moleculares. En estos estudios siempre se ha tratado de definir nuevas estrategias para las cuales los momentos dipolares formados por la agrupación de moléculas puedan ser usados como trampas de electrones excedentes en superficies moleculares.

Investigaciones recientes [53] sugieren que pequeños agrupamientos de moléculas de ácido fluorhídrico (*HF*) pueden ser alineadas en formas distintas, de tal manera que permitan atrapar a los electrones excedentes, obteniendo una basta combinación de arreglos de los cuales, los más interesantes serán los que sean más eficientes. Estos pequeños agrupamientos de aniones incluyen especies con electrones internos solubles que son atrapados y localizados entre los elementos de la molécula de *HF* y conectados por medio de mallas formadas por puentes de hidrógeno. El sistema de moléculas compuesto de esta manera ha mostrado ser bastante estable con respecto a la separación de los electrones.

En el capítulo 1, se analizaron investigaciones previas [54-55] en el estudio de bases de dimeros en el ADN. Se exploraron los complejos aniónicos formados por trampas de electrones localizadas entre las moléculas, nombradas como “anión con electrones suspendidos internamente” o AISE. Se ha visto [56] que estos estados forman una unión débil entre las moléculas, llamada como enlace de electrones (*e-bonds en inglés, que es análogo a los puentes de hidrógeno, H-bonds, que también pertenece a la categoría de interacción intermolecular débiles*).

En relación con los aniones AISE, se propuso estudiar este tipo de aniones en moléculas de hidrocarburos. Se han escogido dos moléculas de distintos ciclo-alcanos importantes para analizar, es decir, es de sumo interés para el propósito de esta tesis estudiar los estados aniónicos formados por las hojas moleculares del ciclohexano y del ciclooctano. En la Figura 7 se muestra la configuración del ciclooctano.

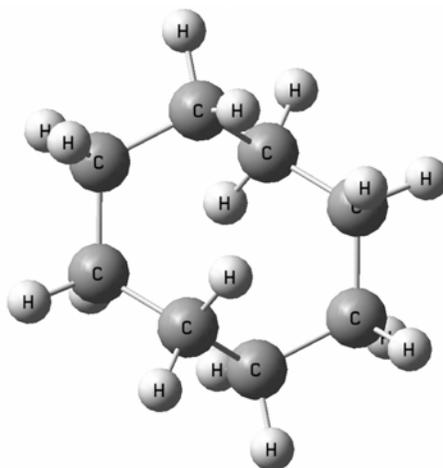


Figura 7. Esquema molecular representativo de la molécula de ciclooctano.

Tanto el ciclohexano como el ciclooctano cumplen con la forma general de los cicloalcanos C_nH_{2n} . La fórmula del ciclohexano es C_6H_{12} , mientras que el ciclooctano cumple con la relación C_8H_{16} .

El ciclohexano tiene muchas aplicaciones industriales. El análisis teórico muestra que el ciclohexano puede tener dos diferentes geometrías que están libres de tensión (se entiende por tensión cuando los enlaces están comprimidos, estirados o torcidos con respecto a su forma geométrica normal predichas por la hibridación sp^3). La geometría más estable es la configuración en forma de silla. El ciclohexano tiene el ángulo menor de torsión respecto a todos los ciclo alcanos. Esto hace que sea el ciclo alcanos más estable.

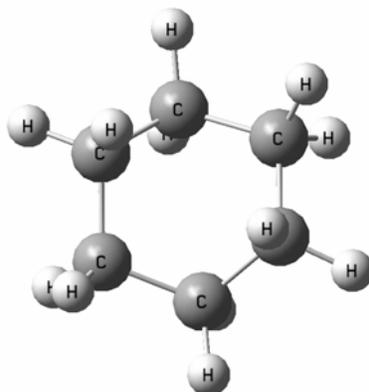


Figura 8. Esquema molecular representativo de la molécula de ciclohexano.

En los estudios realizados en esta tesis, se han tomado las moléculas de ciclohexano y ciclooctano, aumentadas por mallas de OH extendidas, estas han sido unidas mediante puentes de hidrógeno. Al colocar las mallas de OH estas ocasionan que las moléculas de los cicloalcanos se polaricen y del lado opuesto del cicloalcano quedan cúmulos de carga positiva producidos por átomos de hidrógeno. Cálculos hechos previamente [57], han mostrado que debido a los efectos que se presentan al quitar a los electrones del grupo de OH, los hidrógenos del lado opuesto de la superficie adquieren cargas positivas y forman paquetes donde los electrones excedentes pueden ser atraídos. La polarización de la superficie se debe a la distribución impar de los grupos OH que sólo se encuentran en un lado de la superficie causando un aumento en la afinidad electrónica y permitiendo adhesión de electrones. Este efecto es relevante en superficies con estructuras de puentes de hidrógeno extendidos y se ha demostrado experimentalmente que sufren una ionización, que está relacionada a nuestra investigación.

En esta parte se ha seguido el antecedente mencionado en el capítulo 1, se ha utilizado sistemáticamente lo anterior para ver si la molécula de agua puede actuar como estabilizador de los electrones excedentes en las superficies de los cicloalcanos. Se ha escogido agua debido al hecho de que se encuentra fácilmente y porque se ha demostrado que estabiliza los electrones excedentes en la densidad de la base aniónica del ADN [58]. Siendo el propósito el de determinar la habilidad de las moléculas de agua para absorber los electrones excedentes que se encuentran en las superficies de las moléculas del ciclohexano y el ciclooctano con mallas de OH agrupadas por puentes de hidrógeno.

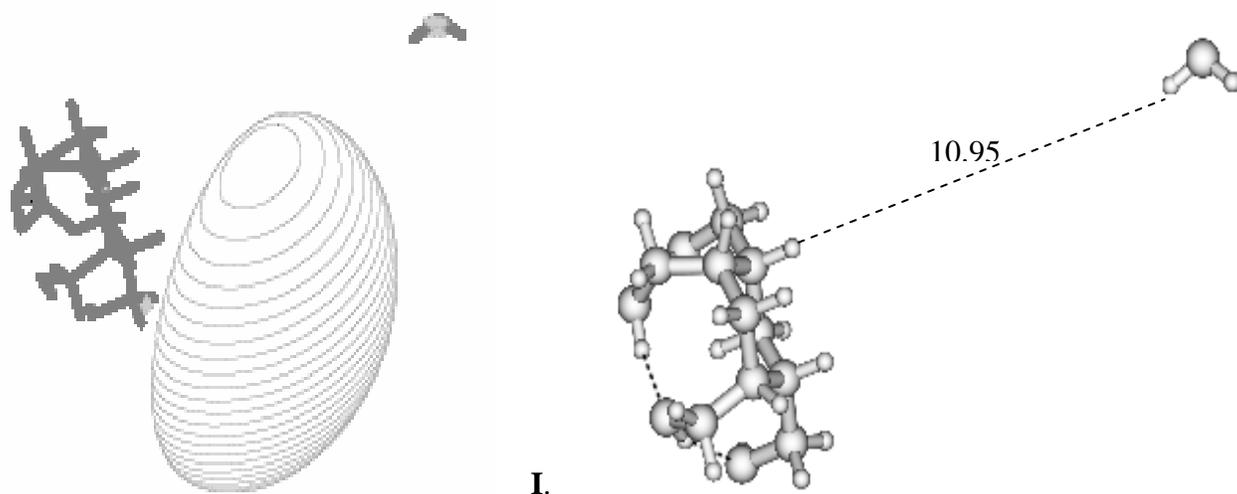
Para la molécula de ciclooctano se han considerado dos configuraciones, nombradas en el texto como las estructuras **II** y **III** de aquí en adelante, la primera es la configuración en donde se han aumentado hasta cuatro grupos de OH y la segunda es aquella con hasta seis grupos adicionales de OH. Se ha trabajado con cuatro y seis grupos de hidroxílicos, ya que menos de cuatro grupos dan como resultado un momento dipolar muy pequeño [8], mientras que tener más de seis grupos hidroxílicos causa una excesiva obstaculización resultante por el impedimento estérico. El impedimento estérico no permite que los momentos dipolares sean los suficientemente fuertes y que los electrones excedentes sean atrapados, resultando en un incremento de la energía del sistema y desestabilizándolo.

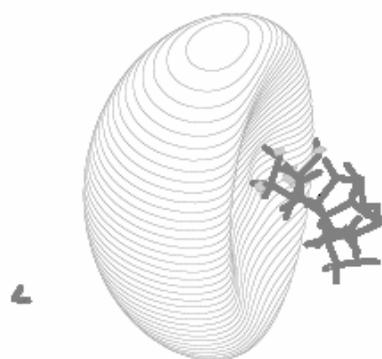
Utilizando la molécula de ciclohexano se ha construido varias estructuras las cuales están formadas por la fusión de 1 hasta 6 anillos, nombradas en el texto como las estructuras **I**, **IV**, **V**, **VI**, **VII** y **VIII** y aumentado el grupo de OH. La estructura **I** es un anillo de ciclohexano al cual se le ha agregado cuatro grupos de OH, **IV** cinco grupos de OH, **V** con seis grupos de OH, **VI** se utilizó ocho grupos hidroxílicos, **VII** aumentando en la estructura 10 grupos de OH y finalmente para la estructura **VIII** se han colocado once grupos de OH. Los anillos de ciclohexano tienen la ventaja de poder formar hojas lineales extendidas similares a superficies extendidas del diamante en la configuración silla.

Las moléculas seleccionadas cumplen con la propiedad de formar paquetes cargados positivamente capaces de capturar electrones excedentes. Los grupos de OH han sido agregados para incrementar el momento dipolar del sistema en la dirección perpendicular de la superficie, así se permite la atracción de los electrones excedentes en el estado difuso de los dipolos unidos. Sólo se consideran los sistemas de ciclohexano y ciclooctano, ya que otros sistemas como el ciclopropano, ciclobutano, etc., son muy pequeños para permitir la adición de los grupos de OH debido a los límites que tiene el esqueleto de la molécula. Adicionalmente, muchos de estos sistemas no poseen un momento dipolar lo suficientemente grande para formar configuraciones estables de complejos aniónicos unidos por su dipolo [8].

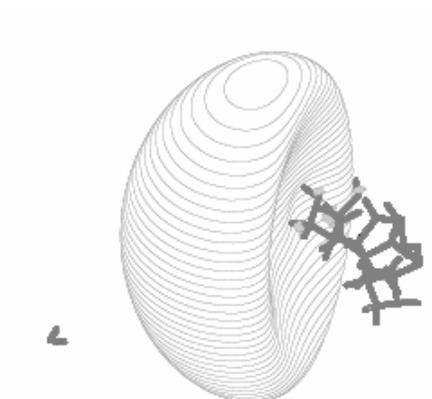
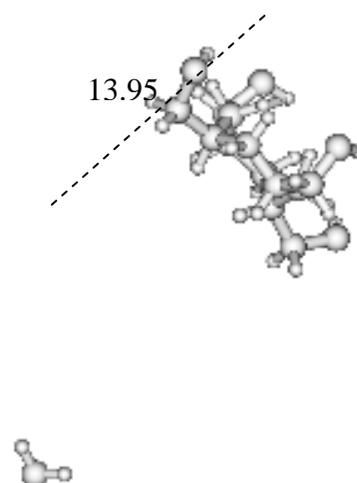
4.1 Complejos de Cicloalcanos interactuando con una molécula de agua.

Para el primer sistema (estructura **I**) hemos usado cálculos teóricos para medir la habilidad que tiene la molécula de agua para estabilizar la atadura de los electrones excedentes sobre la superficie del ciclohexano en función de los cuatro grupos de OH. En la **Figura 9** (estructura **I**) se muestra la estructura del anión con su correspondiente gráfica del orbital HOMO (líneas de contorno a $4.0 \times 10^{-3} \text{ bohr}^{-3/2}$). También se presenta la distancia en ángstrom (Å) entre la molécula de agua y la superficie. En la Tabla 3 se indican las energías de los sistemas aniónicos (Anión//Anión), las energías de los sistemas neutros -en la geometría aniónica- (Neutral//Anión), así como los valores de energía vertical de separación (VDE), que es la diferencia entre las energías de Anión//Anión y Neutral//Anión. A manera de recordatorio, la estructura **I** es un anillo de ciclohexano con 4 grupos hidroxílicos, **II** estructura de ciclooctano con 4 grupos de OH, **III** es ciclooctano con 6 grupos de OH, **IV** dos anillos de ciclohexano con 5 grupos de OH, **V** tres ciclohexanos y 6 OH's, **VI** cuatro ciclohexanos y 8 OH's, **VII** cinco ciclohexanos con 10 grupos de OH, **VIII** estructura de seis anillos de ciclohexano con 11 grupos hidroxílicos.

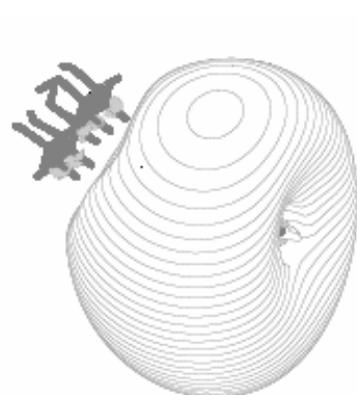
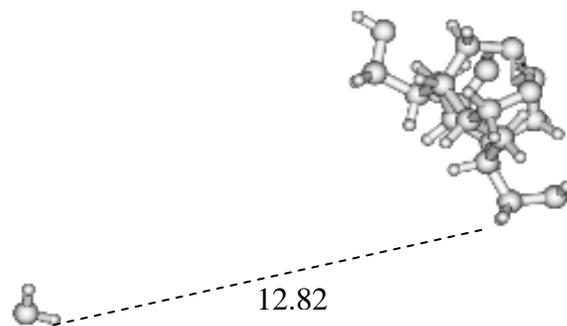




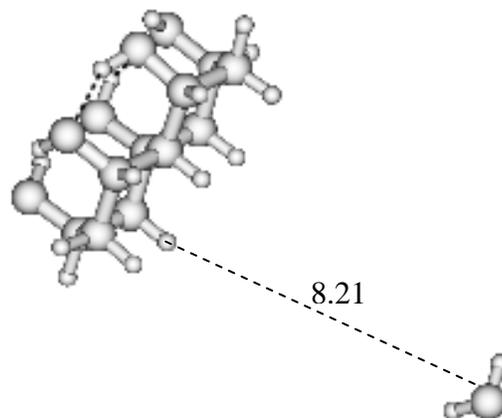
II.

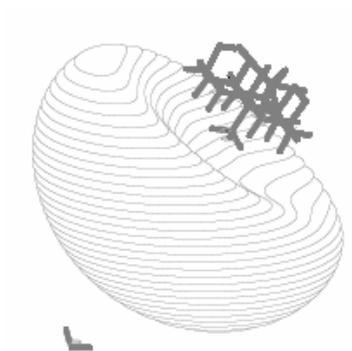


III.

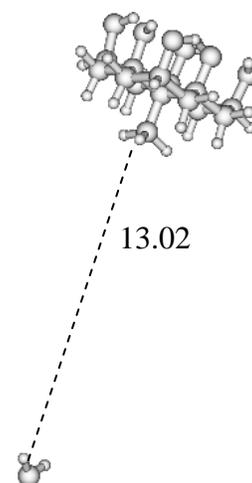


IV.

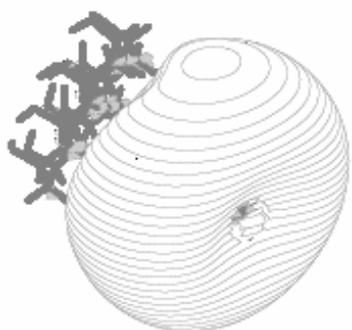
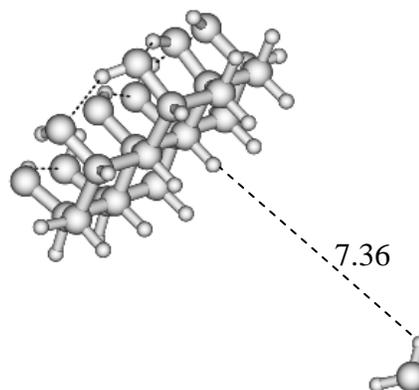




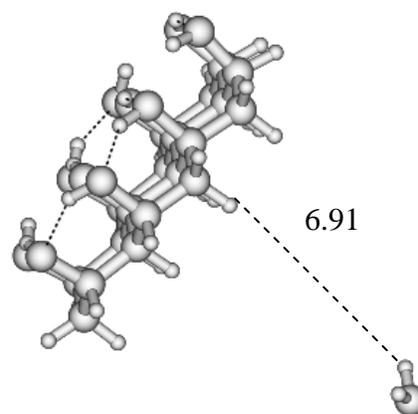
V.

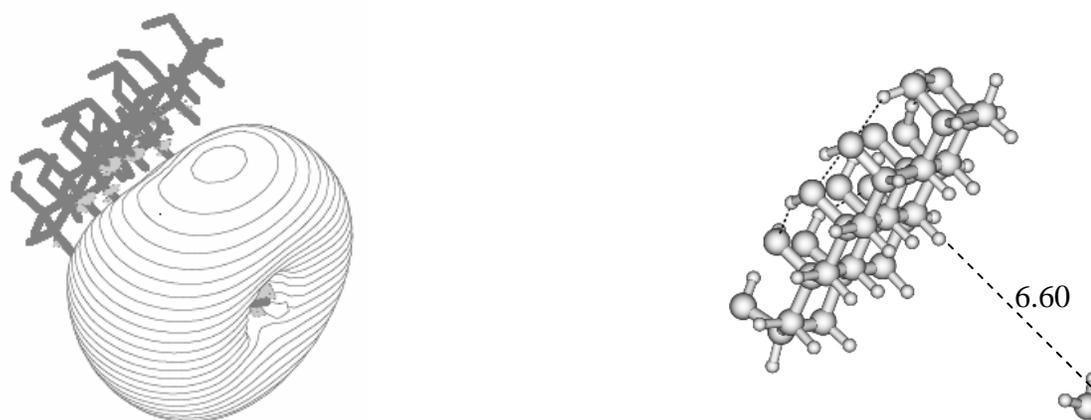


VI.



VII.





VIII.

Figura 9.- Complejos aniónicos para las estructuras I-VIII interactuando con una molécula de agua calculadas en el nivel de teoría UHF/3-21G*X. Se indica la distancia (Å) entre la molécula de agua y las especies están representadas. Se presentan en las graficas las densidades electrónicas HOMO donde están ubicados los electrones excedentes.

Como se puede observar en la figura la densidad de los electrones excedentes parece ocupar un área cercana al final del grupo exterior de OH de la molécula de ciclohexano. Entonces, la molécula de agua interactúa con la molécula de ciclohexano en forma perpendicular para formar un estado aniónico soluble. Esto es muy parecido al trabajo que se utilizó como antecedente, donde se hace lo mismo para la base del dímero de ADN [55]. En el estudio se utilizó un monómero del dímero como disolvente de la atracción que hay entre los electrones unidos por el dipolo con un segundo monómero.

En el anión formado por agua y la molécula de ciclohexano (estructura I) se observa que la distancia de equilibrio es de 10.95 Å. Se ha demostrado, que la distancia intermolecular típica en un anión AISE es alrededor de 10-15 Å, la cual está dentro del rango esperado. La razón de la separación en este sistema se debe a que la densidad de electrones excedentes (localizada entre los sistemas), empieza a ser muy difusa y no permite que el sistema se acerque al otro. La falta de difusión resulta porque los electrones excedentes empiezan a atraerse por la interacción atractiva débil con el momento dipolar de la molécula de ciclohexano.

En la Tabla 3 se indican las energías electrónicas totales (Hartree/partícula) para los sistemas anión//anión, neutral//anión, así como la energía VDE (en meV). Además se indican, para hacer una comparación, las energías VDE para los aniones unidos por dipolo de las superficies de cicloalcanos sin agua [57]. El hecho de que la molécula básica de cicloalcano forme aniones estables unidos por dipolo es importante, ya que el primer paso en la formación de un estado aniónico soluble es la creación de un anión unido por dipolo. El segundo paso involucra la atadura de la molécula de agua directamente con los electrones excedentes unidos por dipolo. Esto conlleva a un sistema donde los electrones excedentes son localizados en medio de la molécula de ciclo-alcanos y la molécula de agua. Los electrones excedentes efectivos forman un enlace de electrones conectando las dos especies. Si el anión unido por dipolo es estable, el sistema soluble también es estable.

Tabla 3. Energías totales (hartrees¹/partículas) calculadas por el nivel de teoría UHF/3-21G*X para las estructuras mostradas en la Figura 9, también se indican la energía VDE (meV). Adicionalmente se comparan los valores de VDE para aniones unidos por dipolos que fueron examinados previamente para el caso sin agua [57]. En el sistema de hidrocarburos se muestran en esta tabla.

	Anion//Anion	Neutral//Anion	VDE	VDE [57] (caso sin agua)
I	-761.5541411	-761.5532936	23.06	9.97
I ^a	-837.1583384	-837.1575688	20.94	
I ^b	-912.7845674	-912.7838714	18.94	
II	-839.1340770	-839.1331330	25.69	4.62
III	-1065.6686827	-1065.6667506	52.58	8.89
IV	-834.8882867	-834.8863548	52.57	6.72
V	-1063.4392243	-1063.4374016	49.60	19.32
VI	-1288.8593948	-1288.8547218	127.16	27.30
VII	-1553.0660840	-1553.0598043	170.88	40.61
VIII	-1742.8237523	-1742.8159574	212.11	52.98

a. (H₂O)₂

b. (H₂O)₃

De la Tabla 3 es evidente que el VDE de los complejo aniónicos donde se ha agregado la molécula de agua, es significativamente más grande que si esta no se presentará. Previamente se reportó [57] que el valor de VDE para el caso en que no se presenta agua (el caso I) es de 9.97 meV, mientras las especies con una molécula de agua tienen valores de

¹ 1 Hartree (H) = 21.2114 eV

23.06 meV. El valor incrementado de VDE sugiere que la molécula de agua actúa para estabilizar la densidad de electrones excedentes en la superficie del ciclohexano.

En el complejo (**II**) se ha calculado el estado del electrón soluble que se forma entre el agua y el anillo del ciclooctano con cuatro grupos de OH. Como se ha visto en la Figura 9, las dos moléculas están separadas por una distancia de ca. 14 Å, la cual es mucho mayor al sistema sin la molécula de agua. En este sistema la energía VDE es aproximadamente de 25.7 meV comparado con el valor de 4.6 meV para el sistema sin agua. Por otra parte, al pasar del sistema ciclooctano con 4 grupos de OH (estructura **II**) al sistema ciclooctano con seis grupos de OH (especies **III** en la figura 9) se incrementa significativamente la estabilidad de los electrones excedentes. Cuando se cambia el número de grupos de OH a seis, el valor de la energía VDE aumenta alrededor a 52.6 meV, que es cercano al doble del valor obtenido en el caso de cuatro grupos de OH. También, la naturaleza de atracción existente entre las moléculas es similar a la distancia del caso de agua con ciclooctano que es aproximadamente de 12.8 Å.

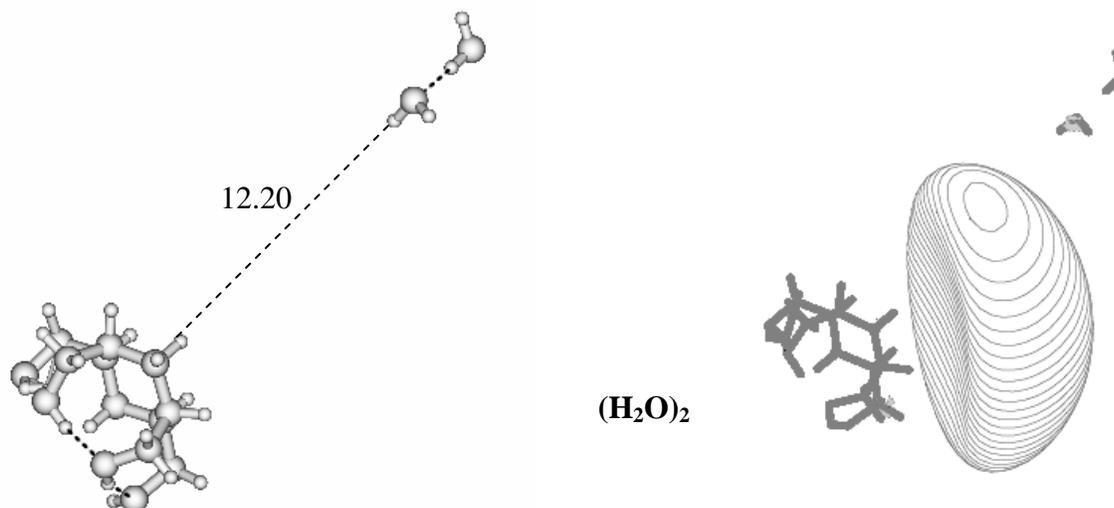
En la siguiente serie de cálculos se ha considerado la posibilidad de sistemas extendidos de ciclohexano para formar estados estables de AISE con agua. De la Figura 9 (estructura **IV**), los electrones excedentes se ubican entre los anillos y el agua, esto es debido a que la cercanía entre estas dos moléculas es de solamente 8.2 Å. La energía VDE de éste sistema es de 52.57 meV, mucho más alto para el caso donde no hay agua (6.72 meV). Adicionalmente, la densidad está más localizada a lo largo de los átomos de hidrógeno de la superficie del ciclohexano, así como los hidrógenos de la molécula de agua.

Nosotros aumentamos el número de anillos de ciclohexano hasta tres, aumentando también en él número de grupos de OH hasta seis (estructura **V**) con el propósito de que el sistema posea un dipolo lo suficientemente alto para formar un estado unido por dipolo. Adicionalmente, un grupo de metilo fue agregado para aumentar el momento dipolar del sistema y facilitar la creación de una unión más fuerte de electrones mediante sus dipolos [8]. Como se observa la distancia intermolecular en este anión es ca. 13 Å con una energía VDE de 49.6 meV, que nuevamente es significativamente más grande que el VDE del complejo sin agua (ca. 19 meV).

La estructura **VI** (cuatro anillos y ocho grupos de OH) presenta una separación intermolecular con el agua de 7.4 Å. Así, los valores de la energía de VDE aumentan hasta 127.2 meV, la cual es alrededor de cinco veces más grande en comparación con el caso sin agua (27 meV). Esto indica un efecto de solubilidad significativo, sobre los sistemas reportados [8].

La siguiente consideración es la estructura formada por cinco anillos en donde se encuentran 10 grupos de OH (estructura **VII**). Este complejo tiene la distancia intermolecular más pequeña, de solamente 6.9 Å y el valor de energía VED más alto (ca. 171 meV) de todos los sistemas considerados. Como se observa, al aumentar el tamaño de la superficie y el número de grupos hidroxílicos que incrementan también el momento dipolar del sistema y con ello la energía VDE de los electrones excedentes solubles.

Finalmente, la última estructura (**VIII**), es aquella donde se han agregado hasta once los grupos de OH y el número de anillos de ciclohexano hasta seis. En este complejo, la distancia intermolecular entre la superficie del ciclohexano y la molécula de agua disminuye alrededor de los 6.6 Å y la energía de VDE aumenta hasta 212.1 meV, que nuevamente es un valor más grande en comparación al anión sin agua (ver Tabla 3). En la Figura 9 (**VIII**) se muestra, la densidad de electrones que está localizada a lo largo de los átomos de hidrógeno de los anillos de ciclohexano en una forma similar a los casos discutidos previamente. Esto refuerza la afirmación de que acrecentando los grupos de OH de un lado de la molécula de ciclohexano se obtiene un acrecimiento en el momento dipolar del sistema, lo cual crea paquetes cargados en el lado opuesto de la superficie, donde se han atrapado electrones excedentes.



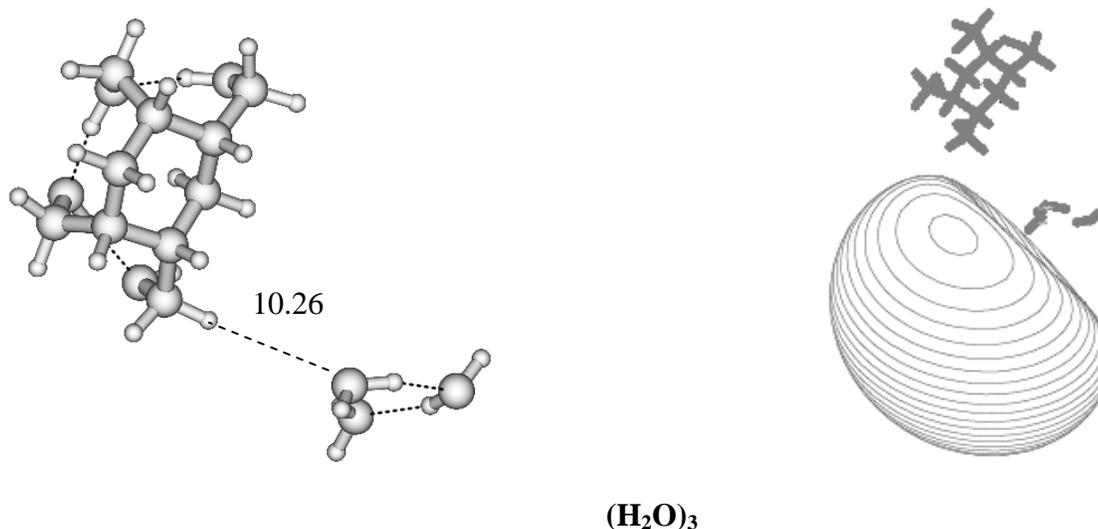


Figura 10. Gráficas del orbital HOMO de las estructuras aniónicas $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{H}_2\text{O})_4$ para los casos de hidratación en la especie **I**.

En la Figura 10 están representadas las estructuras del anillo simple de ciclohexano (adicionado 4 grupos de OH interactuando con un dimer y un trimero de agua). Es notorio al afirmar, que los electrones excedentes están disueltos por el dimer de agua en esta estructura. Se ha escogido esta estructura por ser la única en la que se localiza los estados aniónicos AISE en la superficie de la energía potencial del sistema. Aquí se ve que la distancia intermolecular es de 12.2 Å, también se advierte que la densidad electrónica excedente se encuentra entre las dos estructuras moleculares. La energía VDE de esta estructura es de 21 meV.

Como se ve en la Figura 10 y en la Tabla 3 (denotado como Γ^b), el aumento del número de moléculas de agua hasta tres en la estructura de un anillo simple de ciclohexano, se percibe que el momento dipolar de esta estructura es muy pequeño y tiene una energía VDE de solamente 18.94 meV que es mucho menos a los sistemas hidratados mediante una molécula de agua y dos moléculas de agua.

4.2 Complejos de Cicloalcanos interactuando con un dimero de agua.

En esta sección, también se discutirán la interacción de las moléculas expuestas anteriormente, pero a diferencia de esas, ahora estudiamos la interacción con un dimero de agua y observamos el comportamiento del VDE. En igual forma los grupos hidroxílicos son agregados con objeto de aumentar el momento dipolar sobre las moléculas para así permitir la formación de aniones estables unidos por dipolos.

De acuerdo a los resultados de la sección anterior, los cálculos han revelado que si se aumentan los grupos de OH como también el tamaño de la superficie de la molécula, las energías verticales de separación (VDE) de las especies resultantes son significativamente grandes. En los ejemplos de sistemas hidratados que se han calculado (hidratación por medio de una molécula de agua), se ha demostrado que los complejos aniónicos unidos por dipolo con altos valores de VDE producen estados aniónicos AISE estables. Esto está relacionado con el hecho de que el primer paso para la creación de los estados aniónicos AISE solubles es la formación de un anión unido por dipolo, que son seguido por la atracción de sus segundas componentes polares.

En la Figura 11 se presentan las estructuras, optimizadas para los complejos aniónicos así como las gráficas HOMO de los electrones excedentes. Las distancias intermoleculares entre el dimero de agua y la superficie molecular (en ángstroms Å) presentan un ataque anverso del complejo del dimero de agua. En la Figura 12 están representadas las estructuras optimizadas para los complejos aniónicos así como los orbitales HOMO para el caso denominado como “*ataque reverso*”. La Tabla 4 presenta las energías del sistema aniónico (Anión//Anión), energías del sistema neutral en la geometría del anión (Neutral//Anión), así como el valor de VDE. Para comparación, se muestra en la tabla los valores de VDE de los aniones unidos por dipolos de las superficies moleculares sin agua y con una molécula de agua. La letra **A** representa los resultados de VDE del caso ataque anverso, y la letra **B** representa el caso de ataque reverso. A continuación se analizaran estos dos casos por separado.

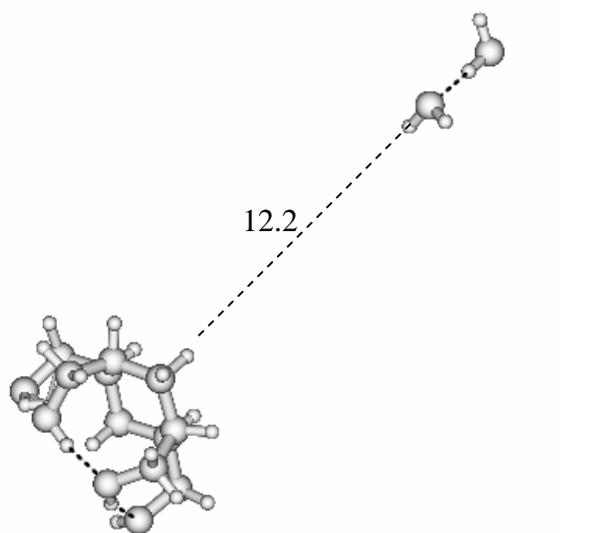
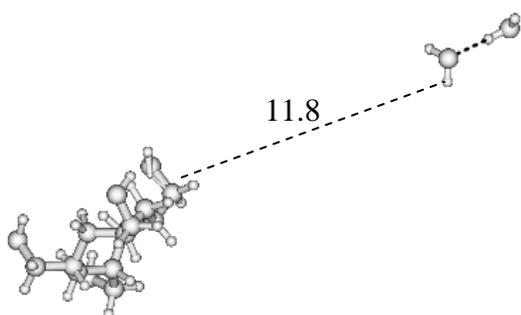
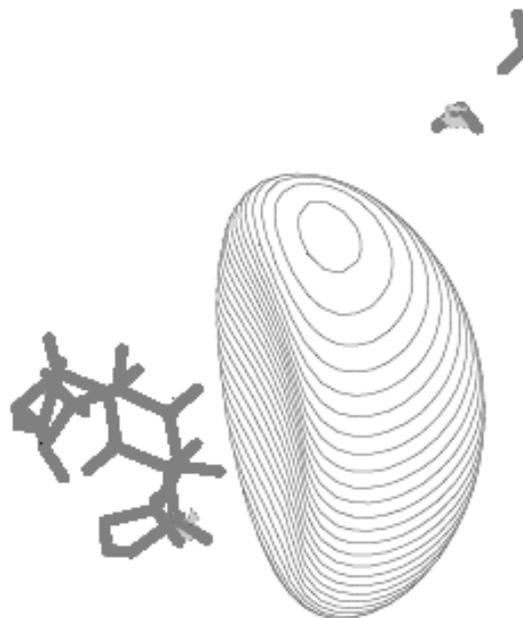
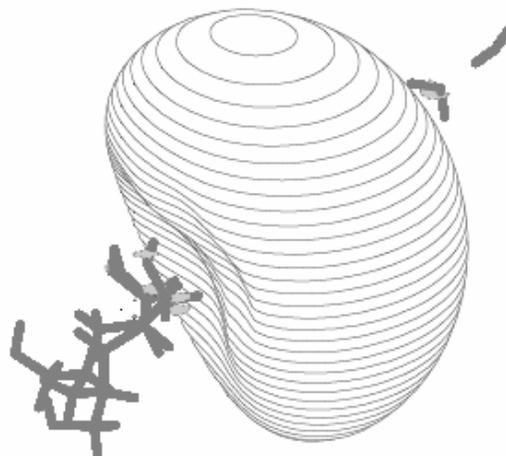
Tabla 4. Energías totales (en hartrees/partículas) calculadas en los niveles de teoría UHF/3-21G*X y UMP2/3-21G*X/UHF/3-21G*X para las estructuras mostradas en las figuras 11 y 12, donde A es el ataque anverso y B es el ataque reverso. Se indican las energías Anión//Anión en la geometría del anión y Neutral//Anión para el sistema neutral en la geometría aniónica. La energía VDE esta indicada en meV. Adicionalmente, se presentan los valores de las energías VDE para el ejemplo previo donde se examinó los aniones unidos por dipolo para superficies de hidrocarburos.

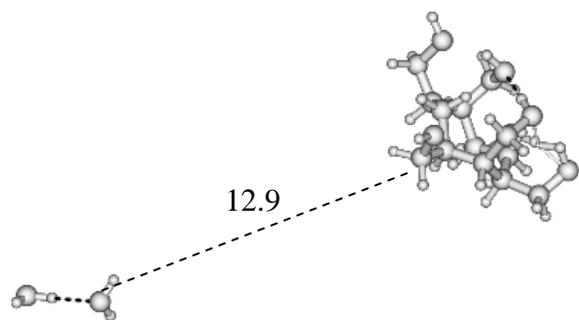
		UHF		UMP2//UHF		Valores de energía VDE			
		Anion//Anion	Neutral//Anion	Anion//Anion	Neutral//Anion	No-H ₂ O	H ₂ O	(H ₂ O) ₂ ^{HF}	(H ₂ O) ₂ ^{MP2}
I	A	-837.15833840	-837.15756880	-838.79833950	-838.79780320	9.97	23.06	20.94	14.59
	B	-837.15916880	-837.15760460	-838.79932920	-838.79761430				
II	A	-914.73822400	-914.73620640	-916.55129950	-916.54903510	4.62	25.69	54.90	61.62
	B	-914.76352000	-914.75961710	-916.58542100	-916.58143151				
III	A	-1141.2723601	-1141.2700470	-1143.5196646	-1143.5173278	8.89	52.58	62.94	63.59
	B	-1141.2942153	-1141.2879763	-1143.5479075	-1143.5417495				
IV	A	-910.49854170	-910.49528540	-912.25075350	-912.24800600	6.72	52.57	88.61	74.76
	B	-910.51510210	-910.50932170	-912.27394210	-912.26798210				
V	A	-1100.2433708	-1100.2386431	-1102.3884110	-1102.3842727	19.32	49.60	128.65	112.61
	B	-1100.2626851	-1100.2554477	-1102.4157522	-1102.4083809				
VI	A	-1364.4688304	-1364.4624006	-1367.1265506	-1367.1209362	27.30	127.16	174.96	152.78
	B	-1364.4892810	-1364.4800561	-1367.1544437	-1367.1452593				
VII	A	-1628.6747922	-1628.6669536	-1631.8428361	-1631.8356681	40.61	170.88	213.30	195.05
	B	-1628.6960320	-1628.6832743	-1631.8713488	-1631.8587152				
VIII	A	-1818.4321648	-1818.4227224	-1821.9934171	-1821.9848660	52.98	212.11	256.94	232.69
	B	-1818.4555810	-1818.4421920	-1822.0252004	-1822.0119741				

4.2 a. Ataque anverso y la formación de aniones AISE.

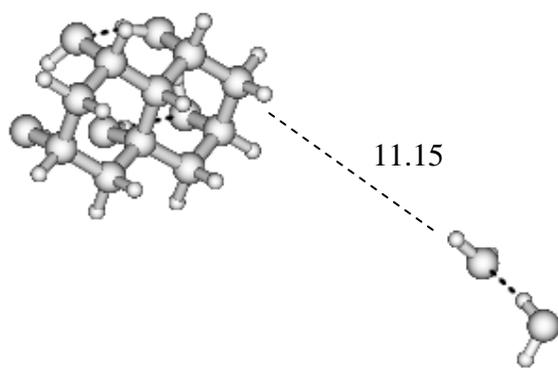
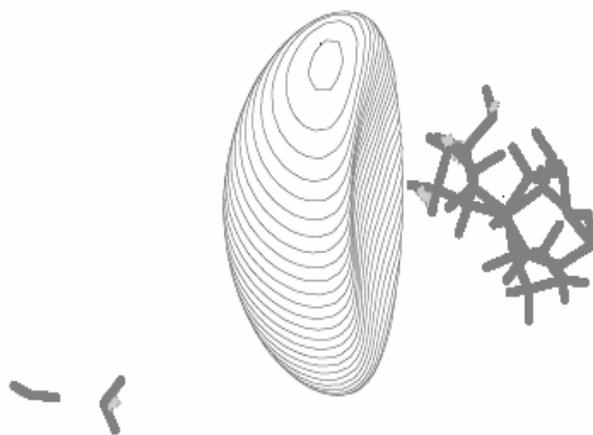
En esta sección se describe el proceso de ataque anverso del dimero de agua que hidrata la superficie molecular. La Figura 11 muestra este ataque anverso correspondiente a una alineación del momento dipolar del dimero de agua en la dirección que enfrenta al momento dipolar con la superficie del ciclohexano, es decir, el dimero de agua siente la atracción de la fuerza eléctrica del dipolo de forma paralela en la dirección de su momento dipolar y los electrones excedentes se atraen a la superficie de los cicloalcanos por arriba de estos. Para el ciclohexano con 4 OH se observa la habilidad del dimero de agua en la estabilización del electrón excedente en una sola estructura en forma de anillo (estructura I). La Figura 10 muestra que este complejo tiene una distancia intermolecular de 12.2 Å y donde la densidad electrónica está localizada entre las moléculas, lo cual es típicamente característico en el estado aniónico AISE. De la tabla podemos ver que el valor de VDE

para estas especies es ca. 21 meV calculadas por el nivel de teoría UHF. En el nivel de teoría UMP2//UHF este valor es de 14.59 meV. Este último valor aumenta en comparación del caso sin molécula de agua, pero sigue siendo levemente menor que la energía vertical de separación del sistema ciclohexano con una molécula de agua.

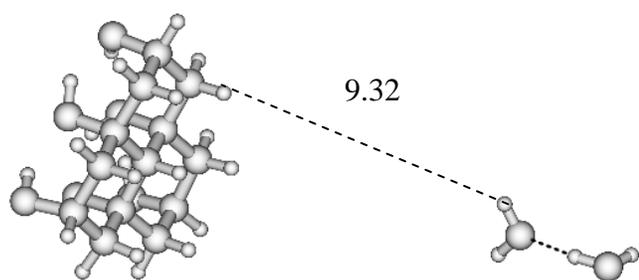
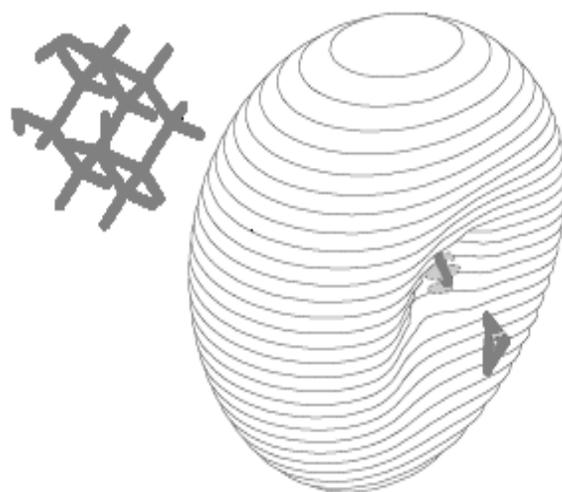
**I.****II.**



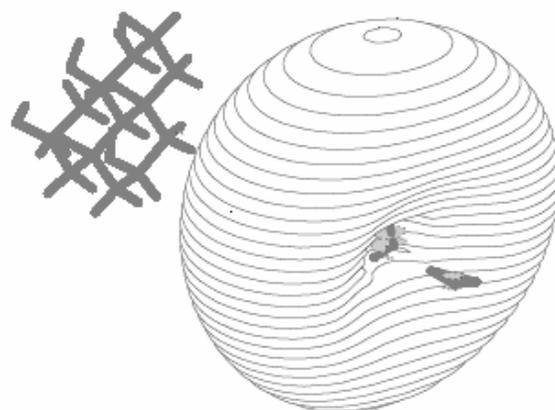
III.



IV.



V.



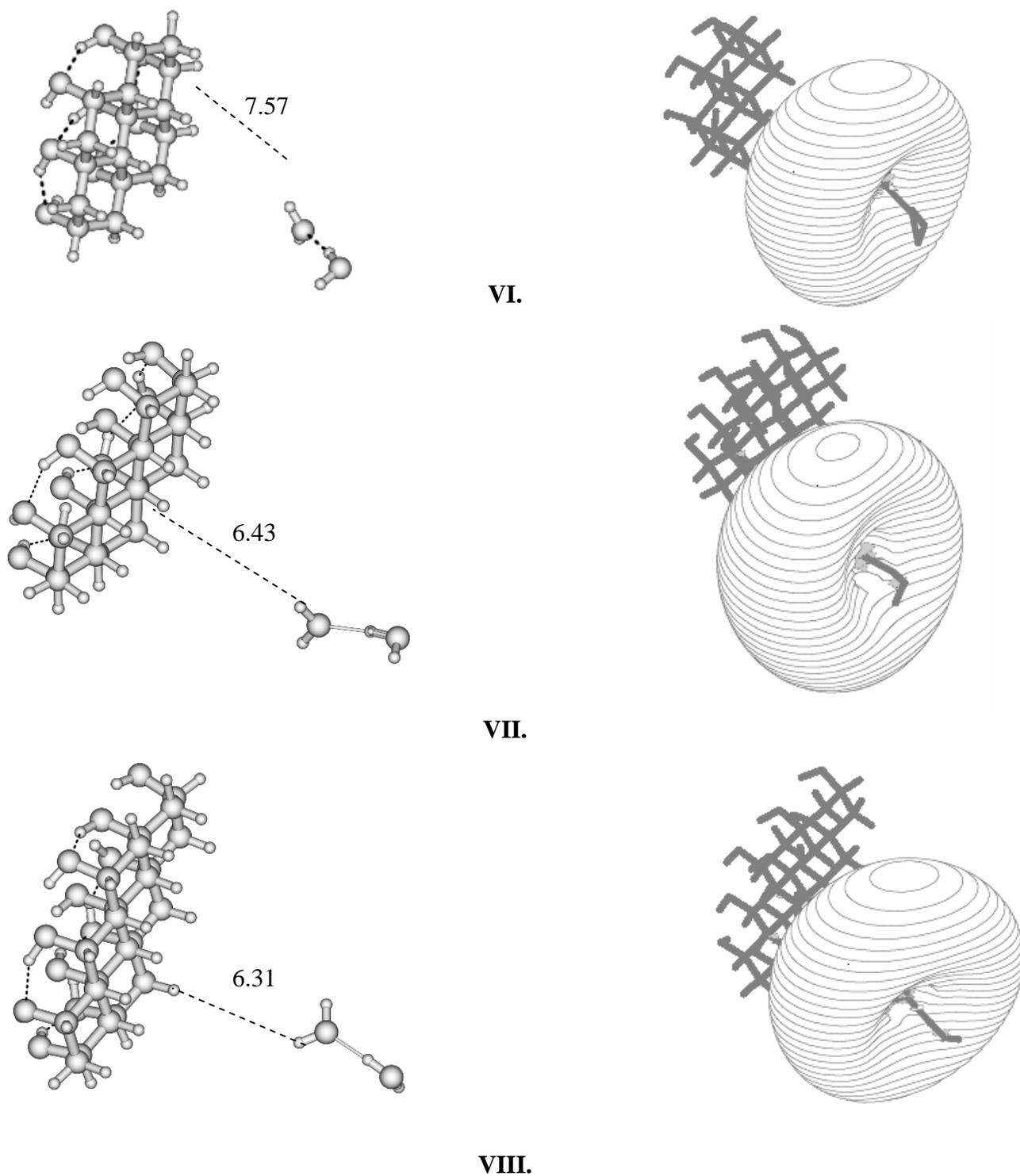


Figura 11. Estructuras aniónicas con sus respectivas orbitales HOMO para las estructuras formadas por los ciclohexanos (I, IV, V, VI, VII, VIII) y ciclooctanos (II, III) interactuando con un dimero de agua (H_2O)₂, para los complejos de ataque anverso.

En los casos para los complejos formados por el ciclooctano (**III**) el electrón muestra una gran estabilidad con respecto a la energía de separación. En la Figura 11 se indica la distancia intermolecular entre el dimero de agua y la superficie que es aproximada a 11.8 Å, para la estructura **II**, mientras que la misma distancia en el complejo en **III** aumenta hasta 12.9 Å. Esta diferencia puede relacionarse con el hecho de que los grupos hidroxílicos extras causan impedimento estérico en la superficie molecular lo que causa que las dos moléculas se separen drásticamente. A pesar de todo, el VDE (calculadas por el nivel de teoría UHF) del **II** es alrededor de 54.9 meV y en **III** es alrededor de 62.9 meV. Los valores de VDE en **II** y en **III** son 61.62 meV y 63.59 meV en UMP2//UHF, respectivamente. Estos valores son substancialmente mayores que el caso del sistema con la superficie del ciclohexano aislada (sin agua), así como en el caso de tener una sola molécula de agua. De nuevo, se puede constatar que el efecto del dimero de agua es el de estabilizar la densidad de los electrones excedentes.

La figura muestra que la distancia intermolecular para el complejo **IV** se reduce a 11.5 Å su energía VDE aumenta aproximadamente a 88.6 meV (para UMP2, el valor calculado es 74.76 meV). Si uno considera las energías VDE para los casos del anión unido por los dipolos no hidratado (6.7 meV) e hidratados con una sola molécula agua (52.6 meV) se observa un incremento sustancial en la estabilidad del anión. Esto tiene que ver con la naturaleza aditiva del momento dipolar del dimero agua, que incrementa la estabilidad de los electrones excedentes.

Si se amplía el número de grupos de OH a seis y se fusionan tres anillos de ciclohexano, tenemos la estructura **V** (ver Figura 11). Para este complejo y a diferencia del complejo **V** estudiado en la sección anterior, donde se habían agregado grupos metilos para aumentar el momento dipolar del sistema tal que el atrapamiento de los electrones excedentes sea lo suficientemente alto. En esta sección, cuando se usan dos moléculas de agua el incremento del momento dipolar del sistema es tal que no es necesario que el grupo de metilo sea agregado. En la Figura 10 se muestra que la distancia intermolecular se reduce alrededor de 9.3 Å y con la energía VDE calculada por el nivel de teoría UHF de alrededor de 128.7 meV (la VDE por el método de UMP2 es de 112.6 meV). De nuevo, este valor es mucho mayor que en el caso donde no hay moléculas de agua y en el caso donde hay una sola

molécula de agua. Así, para donde hay dos moléculas de agua, se incrementa alrededor de tres veces el valor de la energía VDE que para el caso de una molécula de agua.

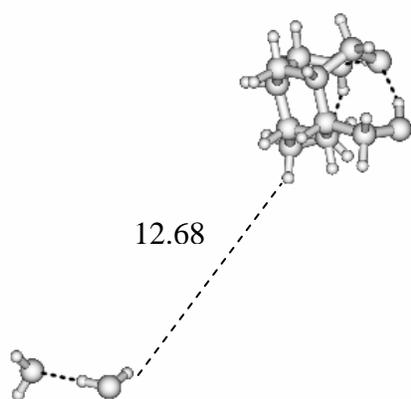
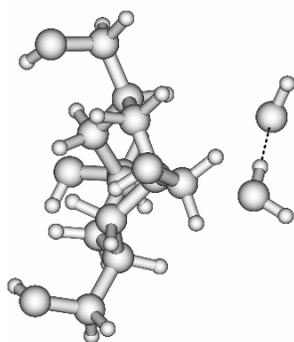
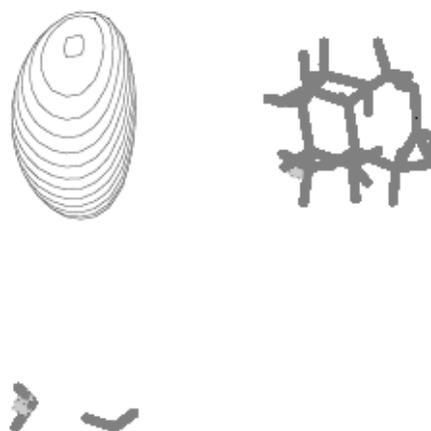
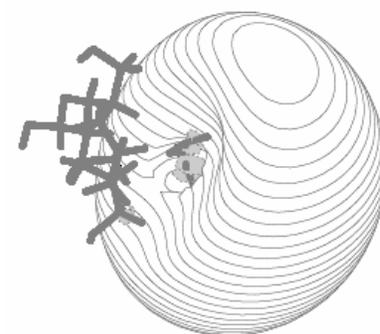
El anión resultante representado en la figura, como la estructura **VI** tiene una distancia de separación intermolecular alrededor a 7.6 Å, con una energía VDE calculada por UHF de ca. 175 meV y por el método UMP2//UHF de ca. 152.8 meV. En la Tabla 4 se puede notar que los valores de VDE en el caso de dos moléculas de agua son mayores en comparación que los casos sin la molécula de agua y con una molécula de agua. Esta estructura tiene el valor de VDE seis veces mayor que en el caso del complejo sin la molécula de agua.

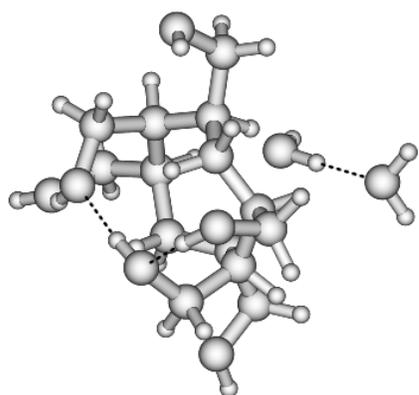
En el siguiente ejemplo, la estructura **VII** (ver Figura 11 y en Tabla 4). De la figura se puede distinguir que este complejo posee una separación intermolecular de alrededor de 6.4 Å y una energía VDE calculada por el nivel de teoría UHF de 213.3 meV (la energía VDE en UMP2//UHF es de 195.1 meV). El dímero del agua parece tener un efecto aditivo en la estructura, lo cual causa que la energía VDE sea mayor a comparación que en el sistema sin agua y con una molécula de agua. Finalmente, si se agranda el número de anillos de ciclohexano a seis y el número de grupos de OH a 11 (estructura **VIII**) la distancia intermolecular disminuye a hasta 6.3 Å (ver Tabla 4) y con el incremento de la energía VDE calculada por UHF aproximadamente de 256.9 meV (la energía VDE por UMP2//UHF es de 232.7 meV). Anteriormente se observó que si se crece el tamaño de la superficie del ciclohexano y el número de grupos de OH la distancia intermolecular disminuye mientras la energía aniónica VDE aumenta.

4.2 b. Formación de complejos aniónicos unidos por dipolo y Ataque reverso.

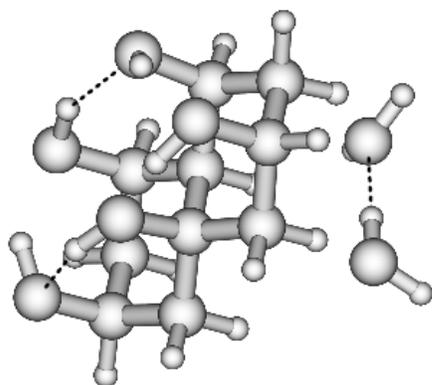
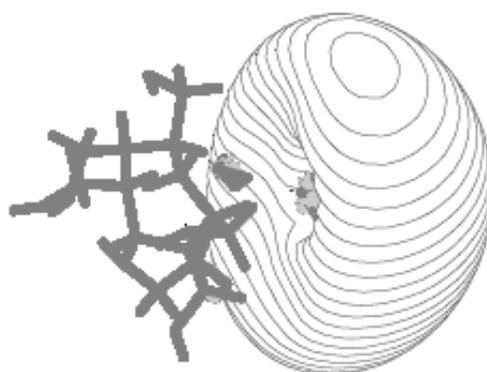
Esta sección describe la formación de un anión unido por dipolos que ocurre por ataque reverso en la segunda molécula de agua. La descripción gráfica de estos resultados se muestra en la Figura 12. El ataque reverso es un proceso parecido al ataque anverso, con la gran diferencia de que el momento dipolar del dímero de agua se alinea de manera anti-paralela al momento dipolar de la superficie de los cicloalcanos, es decir, los electrones

excedentes se sienten atraídos por debajo de la superficie de los hidrocarburos. Es interesante mencionar que la formación del anión en el complejo **I** es diferente que todas las otras situaciones que se describirán en esta sección. Esta es la razón por la que se ha acrecentado la distancia intermolecular hasta 12.7 Å. Las otras especies estudiadas forman con la superficie y el dimero de agua un complejo en donde la naturaleza aditiva de sus momentos dipolares favoreceran formación del anión unido por dipolos en lugar de aniones AISE. En las otras moléculas la distancia intermolecular generalmente no excede los 3 Å.

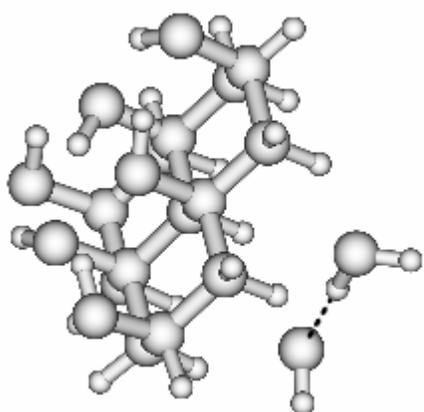
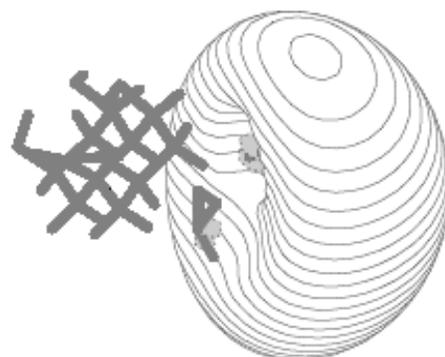
**I.****II.**



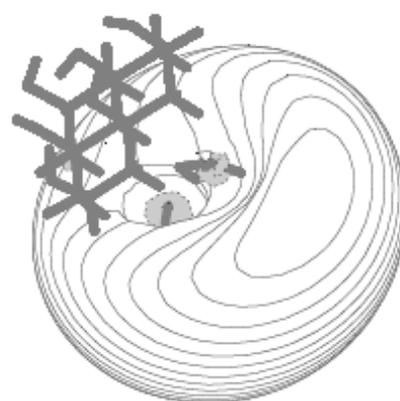
III.

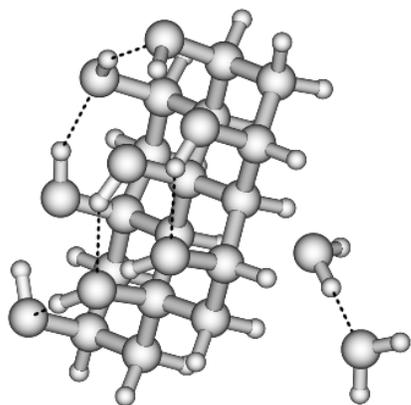


IV.

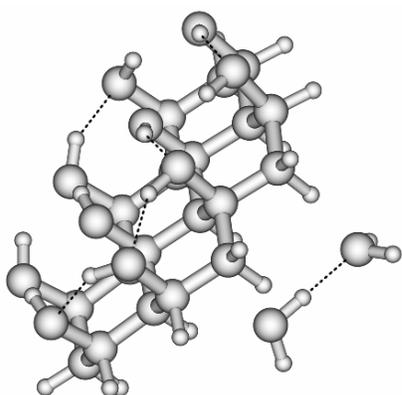
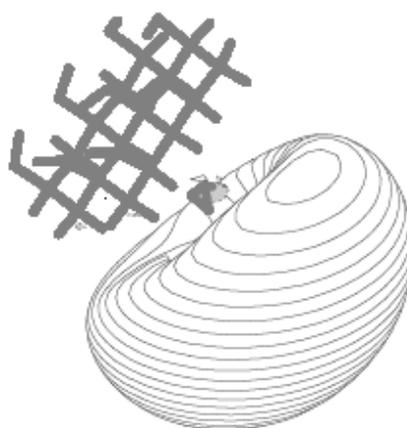


V.

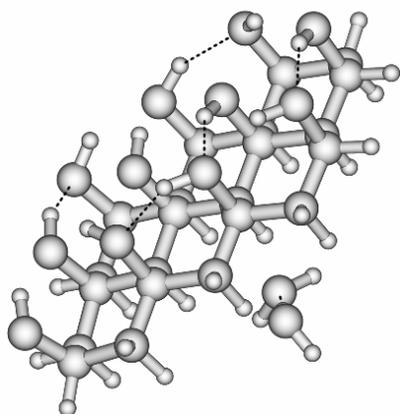
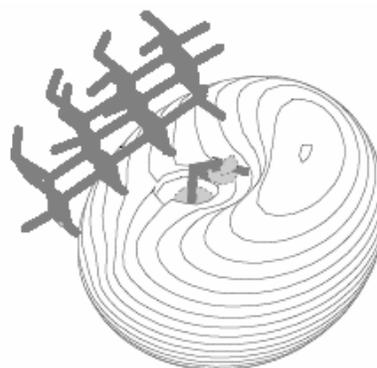




VI.



VII.



VIII.

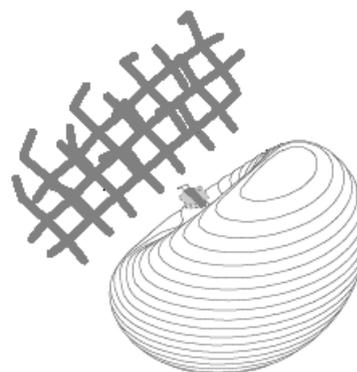


Figura 12. Estructuras en ataque reverso graficadas al nivel de UHF/3-21G*X. Las estructuras son las mismas que la Figura 11 (la distancia de unión entre el dimero de agua y la estructura I está dada en Å). También se representan los orbitales HOMO de los electrones excedentes para todos los complejos.

La razón de observar esta anomalía en la estructura **I** se corresponde con el hecho de que el momento dipolar es relativamente baja para esta especie que causan que los dos sistemas disuelvan al electrón. En la Tabla 4 se muestra que el VDE del sistema es de alrededor 42.6 meV lo cual es un valor mucho menor que en cualquier otro sistema. Mientras que el valor de VDE es mucho más bajo que otros sistemas considerados, sigue siendo mucho más alto que en el caso de no haber alguna molécula de agua en la superficie de la molécula de ciclohexano e incluso en el caso en el que hay una molécula de agua en la superficie molecular.

Si se considera la extensión al sistema **II** en donde la superficie del ciclooctano está adicionada con 4 grupos hidroxílicos, se puede constatar que el valor de VDE (en UHF) es significativamente mayor a 106.2 meV y con un valor similar a VDE en UMP2//UHF de 108.6 meV. Este sistema representa típicamente una forma del anión unido por dipolos que se forma desde el ataque reverso del agua. Los valores sugieren que la energía VDE del caso de ataque reverso es mayor que el caso de los aniones AISE formados por el ataque anverso del agua.

La formación de aniones unidos por dipolo para la estructura **III** se indica en la Figura 12. En la Tabla 4 se indica el valor de VDE (en UHF) es alrededor de 169.8 meV (el valor de VDE en UMP2 es de 167.6 meV), que de nuevo es mayor al caso de 4 grupos de OH. El anión unido por dipolo parece ser estabilizado en un valor VDE alrededor de 100 meV en comparación al estado AISE resultante del ataque anverso del agua descrito en la sección anterior.

Extendiendo la superficie del ciclohexano hasta el complejo **IV** (Figura 12) de los valores de la Tabla 4, se observa un valor de VDE (en UHF) para el anión unido por dipolo de 157.3 meV (y el valor de VDE de UMP2//UHF a 162.2 meV), el cual es significativamente menor que **III**, pero sigue siendo mucho mayor que para el caso sin la presencia de una molécula de agua y que el caso de la presencia de una molécula de agua. Es notorio, entonces que los complejos **III** y **IV** poseen valores similares de VDE después de la hidratación, como se muestra en la Tabla 4.

Extendiendo la superficie molecular a tres anillos de ciclohexano (estructura **V**) tenemos que la energía vertical de separación aumente alrededor de 196.9 meV en el nivel de teoría UHF/3-21G*. Realizando cálculos de punto simple UMP2//UHF se obtienen energías VDE de hasta 200.6 meV para el sistema. Este valor es mucho mayor al discutido anteriormente. En la siguiente estructura molecular, se ha calculado el valor VDE para los cuatro anillos de ciclohexano, (estructura **VI**). Como se muestra en la tabla el valor VDE (en UHF) aumenta alrededor de 251 meV (el valor de UMP2//UHF es de 249.9 meV) el cual es mucho mayor que para el caso de una molécula de agua, así como en la situación de AISE.

Si ahora se extiende la superficie a cinco anillos de ciclohexano (**VII**) y seis anillos de ciclohexano (**VIII**) los valores de VDE de los complejos resultantes son muy similares. Para **VII** y **VIII** se obtienen valores VDE en UHF alrededor de 347.2 meV y 364.3 meV, respectivamente. Nuestros cálculos UMP2//UHF muestra que los valores de VDE son 343.8 meV y 359.9 meV para las especies **VII** y **VIII**, respectivamente. Mientras que estos valores son substancialmente mayores que en los sistemas donde no hay moléculas de agua y donde hay una molécula de agua, la diferencia se convierte mucho menor cuando los sistemas se hacen más grandes.

En la Figura 13 se hace una comparación entre los niveles de teoría UHF y UMP2//UHF para los casos ataque anverso y ataque reverso. Se observa que no hay una gran diferencia entre estos métodos. Esto se debe a que la diferencia se da por la correlación electrónica, la correlación electrónica es notoria hasta la cuarta cifra decimal por lo que las energías. Así que las energías VDE varían muy poco entre los dos niveles de teoría, lo que hace más eficiente usar el nivel de teoría UHF.

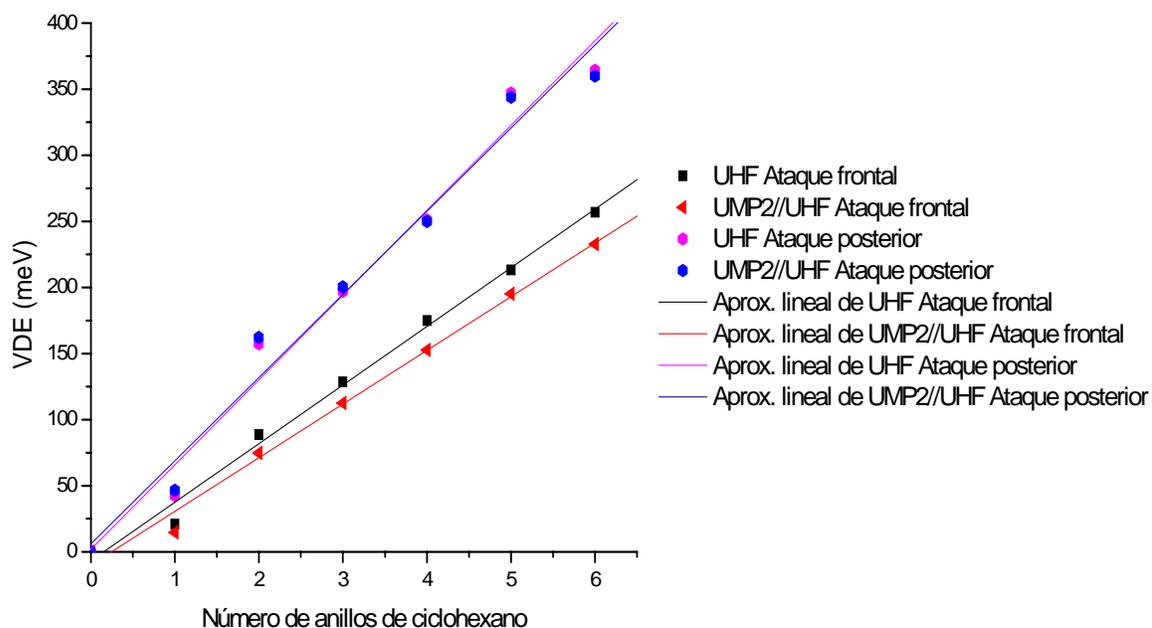


Figura 13. Gráfica de las energías VDE calculadas por el nivel de teoría UHF Y UMP2//UHF, para el ataque anverso y reverso.

4.3 Complejos de Cicloalcanos interactuando con un trímero de agua.

En esta sección se ha seleccionado el trímero de agua para simular efectos de sobre hidratación en electrones excedentes en superficies moleculares. Se sabe que el trímero de agua es más estable en una configuración en forma de anillo, así que aquí en adelante se trabajará con esta configuración. Los complejos I-VIII con los mismos ya comentados.

En la Figura 14 están representadas las densidades electrónicas HOMO para todas las estructuras ya mencionadas. La Tabla 5 presenta las energías de sistemas aniónicos (Anión//Anión), energías de sistemas neutrales en la geometría aniónica (Neutral//Anión) y las energías VDE (meV). La tabla también incluye, para una comparación, los valores VDE calculado en los aniones unidos por dipolo en todas las superficies de hidrocarburos mencionado, i.e. sin hidratación, hidratadas con 1 y 2 moléculas de agua.

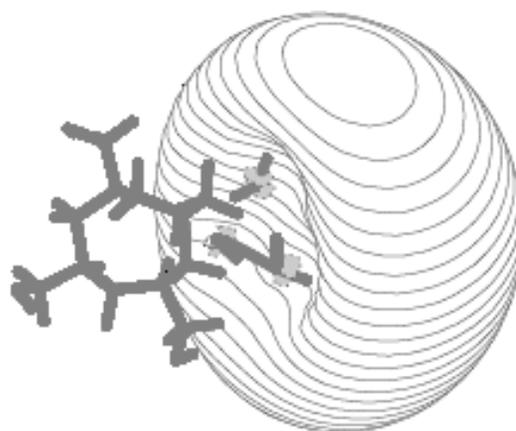
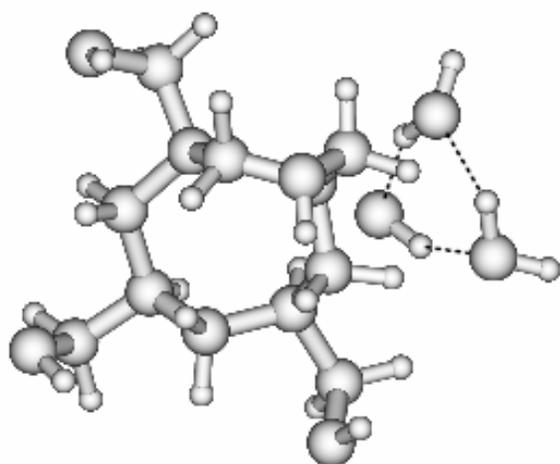
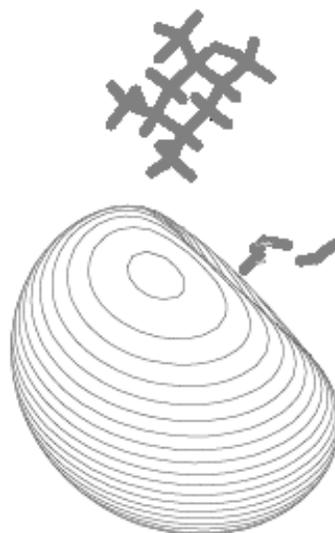
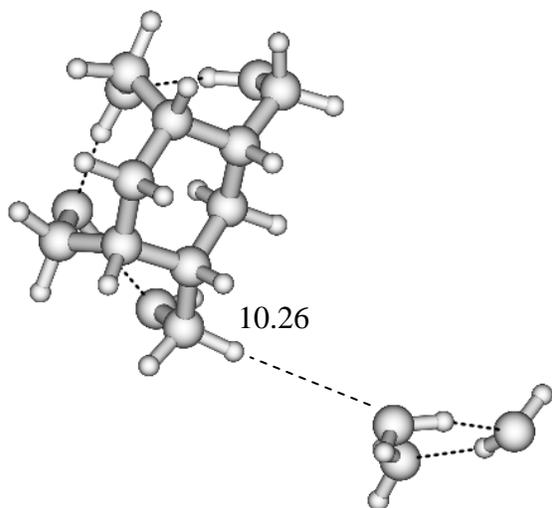
Tabla 5. Energías totales (hartrees/partículas) calculadas con el nivel de teoría UHF/3-21G*X para las estructuras. Se incluye las energías de Anión//Anión y Neutral//Anión. La energía VDE está dada en meV.

	Anion//Anion	Neutral//Anion	Sin H ₂ O	H ₂ O	(H ₂ O) ₂	(H ₂ O) ₃
I	-912.7845674	-912.7838714	9.97	23.06	20.94 ^a 42.56 ^b	18.94
II	-990.3866997	-990.3830704	4.62	25.69	54.90 ^a 106.20 ^b	98.76
III	-1139.3067905	-1139.3005005	8.89	52.58	62.94 ^a 169.77 ^b	171.16
IV	-986.1375169	-986.1328449	6.72	52.57	88.61 ^a 157.29 ^b	127.13
V	-1175.8857296	-1175.8793303	19.32	49.60	128.65 ^a 196.94 ^b	174.13
VI	-1440.1125042	-1440.1041784	27.30	127.16	174.96 ^a 251.02 ^b	226.56
VII	-1704.3199091	-1704.3089884	40.61	170.88	213.30 ^a 347.15 ^b	297.17
VIII	-1894.0784275	-1894.0663813	52.98	212.11	256.94 ^a 364.33 ^b	327.79

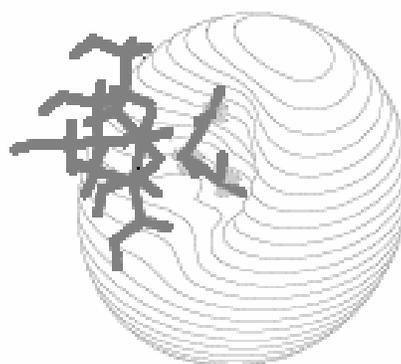
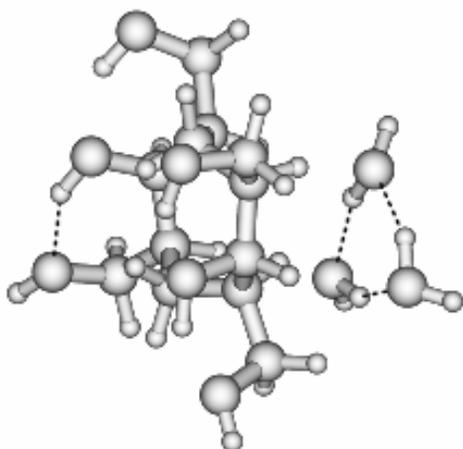
a) Ataque anverso del dimero de agua.

b) Ataque reverso del dimero de agua.

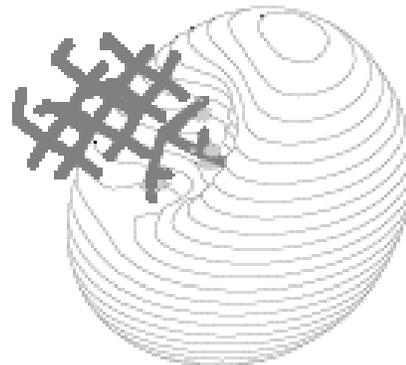
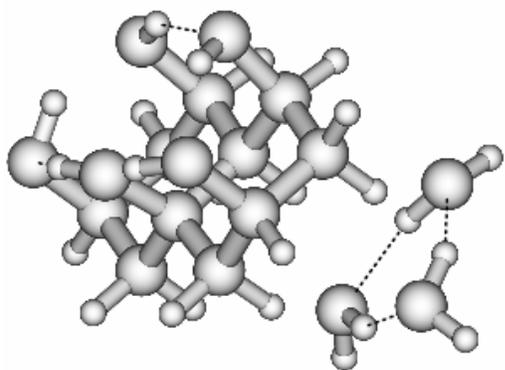
Se ha demostrado que es posible usar el trimero de agua para formar un anión AISE como se puede observar de las estructuras de la Figura 14. Así para el complejo **I** se observa que la separación intermolecular es alrededor de 10.3 Å, una energía VDE de 18.9 meV. Este valor es menor que los valores presentados anteriormente para las superficies disueltas con una sola molécula de agua y con un dimero de agua. Sin embargo, se ha expuesto que el caso del trimero es mucho más estable que el caso en el que no hay ninguna molécula de agua en el sistema. En la figura se demuestra que los átomos de hidrógeno en las configuraciones de las moléculas de agua contribuyen con los paquetes cargados que se forman entre la superficie y el trimero de agua.



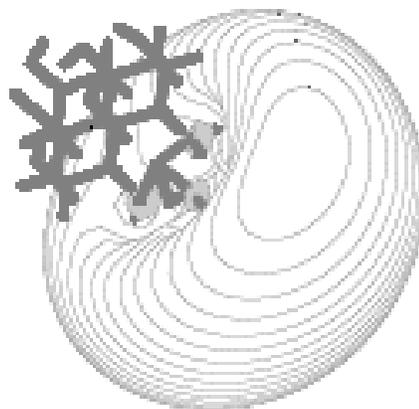
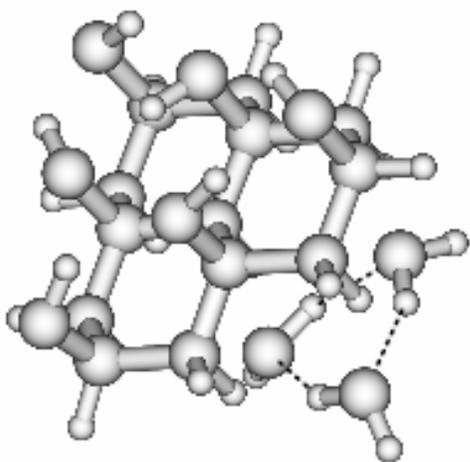
II



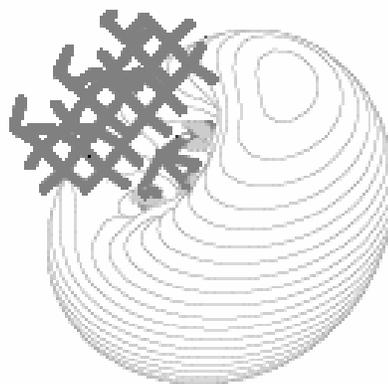
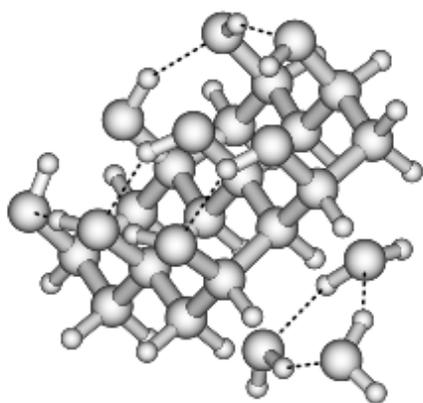
III



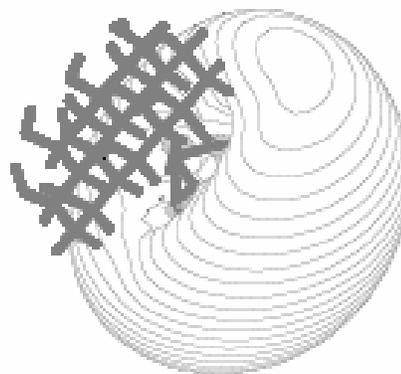
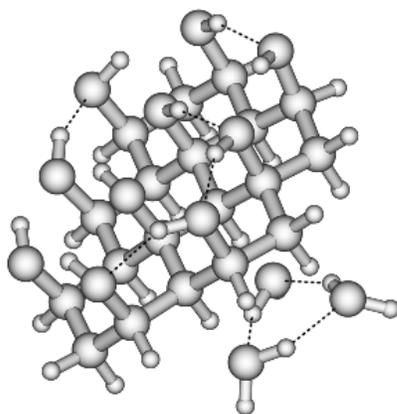
IV.



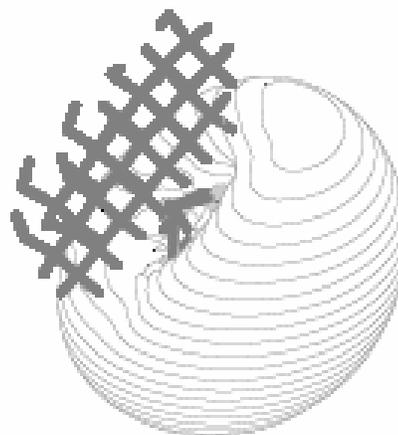
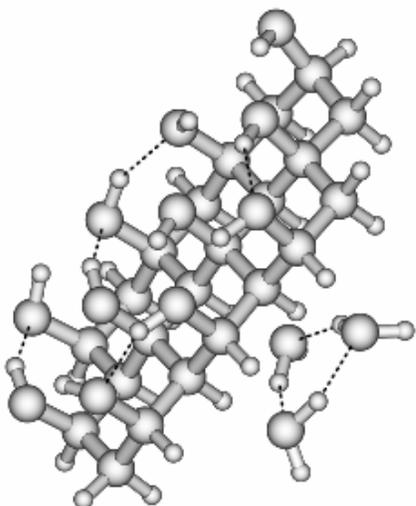
V.



VI.



VII.



VIII.

Figura 14. Estructuras aniónicas y los orbitales HOMO para los complejos de ciclooctano y calculadas para el nivel de teoría UHF/3-21*X.

Si se extiende la superficie del ciclohexano o también se considera el caso del ciclooctano se observa que la estructura del agua alinea su momento dipolar con la superficie para producir aniones unidos por sus dipolos; sucede algo muy similar que el caso de ataque reverso para el caso de tener un dimero de agua. La distancia típica entre la estructura de la molécula de agua y la superficie es aprox. 2-3 Å, sugiriendo que esta proximidad tan cercana puede permitir un alineamiento máximo de los dos momentos dipolares para estabilizar los electrones excedentes.

En el caso para la superficie de ciclohexano con cuatro grupos de OH (**II**) se puede distinguir que la tendencia general es muy diferente en comparación con el complejo **I**. En este caso, la estructura de agua está localizada muy cercana a la superficie y donde los átomos de hidrógeno de la estructura apuntan hacia la densidad de los electrones excedentes. La carga positiva de los átomos de hidrógeno acoplados con la alineación de los dos momentos dipolares de las especies que interactúan, permitiendo que los paquetes cargados sean aún más positivos y atraigan muy fuertemente la carga negativa excedente. La energía VDE de estas especies es 98.8 meV, la cual es mucho mayor que para los aniones AISE (los cuales resultan por la hidratación hecha por una sola molécula de agua así como los que resultan del ataque anverso por la hidratación vía el dímero de agua) así como las superficies aisladas. Sin embargo, esta energía es mucho menor que los aniones unidos por dipolo resultantes por el ataque reverso que se da por la hidratación de las superficies por el dímero de agua. La razón de que esto suceda es que el complejo es mucho más estable ya que el trímero de agua tiene un momento dipolar menor que el dímero de agua, lo cual disminuye la afinidad de los electrones. Aumentando el número de grupos de OH a seis (**III**), se observa un aumento significativo en la energía VDE de hasta 171.2 meV que es una energía mayor que en los estudios previos hechos en las superficies moleculares hidratadas.

Considerando dos anillos de ciclohexano con cinco grupos de OH (**IV**), la energía VDE de alrededor de 127.1 meV, la cual es mucho menor que el caso presentado anteriormente para el ataque anverso en el caso del dímero de agua. Sin embargo, sigue siendo una energía mayor que el caso de los aniones AISE que se forman en la hidratación de la superficie con una molécula de agua, un dímero de agua y en los sistemas en donde no se presentan moléculas de agua. En la Figura 14 también se puede observar que los átomos de hidrógeno de la estructura, los cuales actúan para incrementar los paquetes de carga positiva, estabilizan a los electrones excedentes.

Siguiendo con el aumento del número de anillos de ciclohexano hasta tres y los grupos de OH a seis (**V**) la energía VDE aumenta 174.2 meV (similar a la estructura **III**). De nuevo, este valor de la energía VDE es mucho más alto que los aniones AISE formados en las superficies no hidratadas pero es menor que los valores de los sistemas hidratados

mediante un dimero de agua. Así, esto contribuye a minimizar el momento dipolar del trimero de agua.

Si se extiende el tamaño de la superficie a cuatro anillos de ciclohexanos (**VI**) se percibe el acrecimiento de la energía VDE a 226.6 meV. De la figura 14 se puede notar la tendencia en la cual el trimero de agua actúa como estabilizador de la carga de los electrones excedentes. Además, si se agranda la estructura a cinco anillos de ciclohexano y a diez grupos de OH (**VII**) la energía VDE aumenta a 297.2 meV con la misma característica física en donde los átomos de hidrógeno de la estructura apuntan hacia la densidad de electrones excedentes.

Finalmente se consideró el efecto de la estabilidad electrónica con respecto a 6 anillos de ciclohexano, once grupos de OH (**VIII**). En este caso la energía VDE aumenta a 327.8 meV que es una mejora significativa sobre los sistemas aniónicos estudiados en relación con las superficies hidratadas por el trimero de agua. En general podría decir que para superficies hidratadas mediante el trimero de agua se observa la tendencia que si se aumenta el tamaño de la superficie molecular se acrecienta también la estabilidad del anión.

Finalmente en la Figura 12 se muestran las gráficas comparativas en donde se relaciona el número de anillos de la molécula de ciclohexano con la energía VDE (calculada con el nivel de teoría UHF/3-21G*X). En las gráficas se compara los resultados que se obtuvieron con la molécula de ciclohexano aislada, la molécula de ciclohexano con una molécula de agua y la molécula de ciclohexano con un dimero de agua. Se ha nombrado como A para el ataque anverso y B para el ataque reverso.

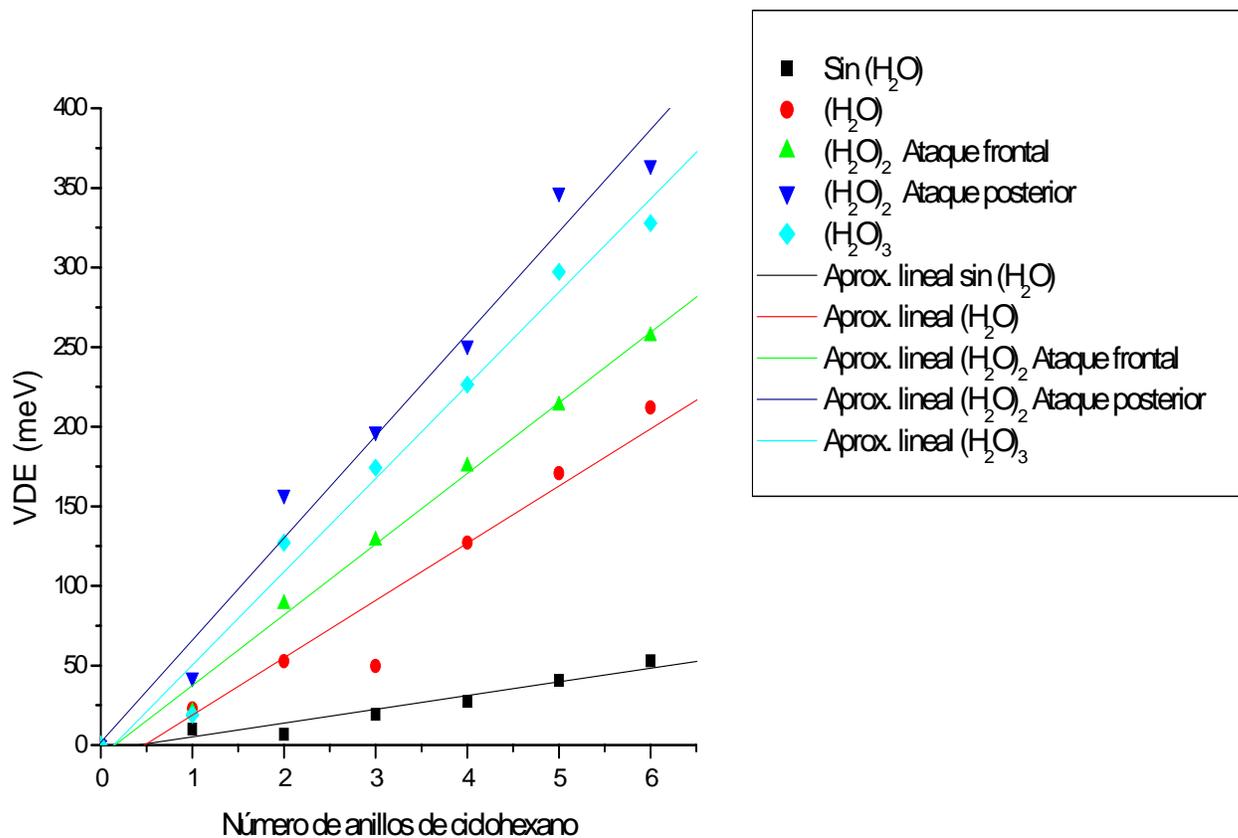


Figura 15. Valores de las energías VDE como función del incremento en el número de anillos de ciclohexano (estructuras **I**, **VI-VIII**). El caso de ataque anverso está nombrado como A y el caso de ataque reverso como B.

Capítulo 5

Conclusiones

Con base en estudios preliminares donde se ha demostrado la posibilidad de formar trampas electrónicas en las bases del ADN, nosotros hemos planteado nuevos estudios donde demostramos la posible formación de trampas electrónicas también sobre superficies de hidrocarburos las cuales pueden ser diseñadas a futuro como nuevos nano-materiales y encontrar en ellas posibles aplicaciones en electrónica.

El presente estudio ha examinado la estabilidad en términos energéticos de: i) los complejos aniónicos enlazados por uniones covalentes, ii) los complejos aniónicos enlazados por dipolo y iii) los complejos aniónicos AISE (aniones con un electrón suspendido internamente), sobre los cuales se ha caracterizado la formación aniónica con moléculas de los gases nobles.

Los complejos aniónicos que se forman naturalmente son los complejos aniónicos unidos por dipolos. Estos complejos son muy importantes para la formación de complejos aniónicos AISE. Es importante concluir que los complejos aniónicos AISE son estados temporales y su tiempo de vida corta está relacionado con la presencia de un electrón excedente. Así, estos complejos son sistemas metaestables que se generan por la formación de enlaces de electrones, los cuales son enlaces débiles. Sin embargo, bajo las consideraciones sobre las energías VDE nosotros creemos que los complejos AISE pudieran ser observados experimentalmente y por lo tanto ser considerados como nobles estructuras para diseños electrónicos.

Los estudios fueron realizados utilizando superficies formadas por anillos de cicloalcanos y sobre las cuales se han adicionado grupos hidroxílicos con el objeto de provocar un cambio en el momento dipolar de estas estructuras y formar paquetes cargados positivamente, los cuales son los responsables de atrapar a los electrones excedentes. Además, nuestros estudios han demostrado que sobre el incremento de los grupos hidroxílicos y el aumento del tamaño de la superficie, las energías VDE también incrementan significativamente. En este contexto, los átomos de hidrógeno restantes actúan para incrementar los paquetes de carga positiva y así estabilizando los electrones excedentes.

Los cálculos para encontrar los puntos estacionarios sobre la superficie de energía potencial fueron llevados a cabo utilizando la teoría no restringida de Hartree-Fock, UHF, y finalmente sobre cálculos de punto simple se mejoraron las energías empleando la teoría de perturbaciones no restringida UMP2. Sin embargo, nosotros hemos demostrado que las energías para los sistemas aniónicos no cambian sustancialmente con la incorporación de la correlación electrónica.

Por ejemplo, y utilizando como caso particular a las estructuras formadas por los anillos de ciclohexano y ciclooctano las cuales están interactuando con el dímero de agua, se ha observado que las diferencias para los cálculos de las energías VDE usando los niveles de teoría UHF y UMP2//UHF son cercanamente menores a los 25 meV. Así, se puede decir que la correlación electrónica para estos sistemas está por el orden de los 1×10^{-5} Hartrees.

El valor incrementado de las energías VDE sugiere que las moléculas de agua actúan como estabilizadores de la densidad de los electrones excedentes en las superficies. La estabilización de esta densidad electrónica se ha logrado por la existencia propuesta de distintas estructuras del agua i.e monómero, dímeros y trímeros.

En este contexto se pudieron observar dos orientaciones sobre las moléculas de agua. Esta orientación es reconocida como un aspecto muy importante para la formación de las

trampas electrónicas ya que su orientación frontal o posterior infiere directamente sobre el aumento de la energía VDE y donde el ataque frontal tiene energías menores respecto al ataque posterior. Esto ha sido ejemplificado introduciendo al sistema el dímero de agua aunque esta diferencia también es notoria usando el trímero de agua.

Nuestros estudios demuestran que los complejos aniónicos AISE se forman por un ataque frontal, mientras que los complejos aniónicos unidos por dipolos se forman por un ataque posterior.

De acuerdo a nuestros cálculos se ha observado que la energía VDE es una función lineal respecto al número de anillos de ciclohexano (estructuras **I**, **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII**). No obstante, para el caso de los ataques frontales los valores de las diferencias en la energía VDE no incrementan sustantivamente, sin embargo, para el caso de los ataques posteriores esta diferencia es muy notoria al incremento del número de anillos.

Respecto al incremento del número de moléculas de agua nuestros cálculos sugieren que solamente disminuye la estabilidad del anión formado. Esto tiene que ver con el hecho de que el momento dipolar de la estructura resultante es demasiado bajo como para favorecer la estabilidad de los electrones excedentes.

Se ha podido observar que los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua apuntan en la dirección de la densidad de electrones excedentes. Esto sugiere que la carga parcial positiva de los átomos de hidrógeno aumenta el tamaño de los paquetes cargados dando como resultado la alineación de los momentos dipolares entre las moléculas de agua y la superficie molecular.

La única superficie con un trímero que es más estable respecto al dímero es el anillo de ciclooctano con seis grupos de OH (especie **III**). Esta variación puede ser atribuida al mejoramiento de la alineación de los momentos dipolares en el trímero del agua en relación con el caso del dímero de agua.

Los superficies formadas por los anillos de ciclohexano tienen características estructurales parecidas al grafito, la cual puede ser considerada como una estructura nanométrica. Así, y usando este criterio, se pueden crear modelos usando el ciclohexano para extender la superficie hacia dimensiones nanométricas. Finalmente, y como se ha demostrado en esta tesis que sí los electrones pueden ser disueltos sobre superficies de moléculas polares, entonces también sería posible que los nuevos modelos nanométricos pudieran atrapar electrones esto con una importancia altísima en el diseño de componentes nanoelectrónicos.

Aunque las especies estudiadas en este trabajo no han sido aún detectadas experimentalmente, el punto crucial de este trabajo ha sido describir estructuras aniónicas estables donde un electrón excedente (incluido artificialmente (carga = -1 ; multiplicidad de espín = 2)) estabiliza al sistema en función de las distancias de equilibrio entre las superficies y las moléculas de agua.

Hydration of excess electrons trapped in charge pockets on molecular surfaces

Abraham F. Jalbout^{a,*}, R. Del Castillo^a, Ludwik Adamowicz^b

^a Department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Mexico City, Mexico

^b Department of Chemistry, The University of Arizona, Tucson, AZ, USA

Received 9 October 2006; in final form 7 November 2006

Available online 1 December 2006

Abstract

In this work we strive to design a novel electron trap located on a molecular surface. The process of electron trapping involves hydration of the trapped electron. Previous calculations on surface electron trapping revealed that clusters of OH groups can form stable hydrogen-bonded networks on one side of a hydrocarbon surface (i.e. cyclohexane sheets), while the hydrogen atoms on the opposite side of the surface form pockets of positive charge that can attract extra negative charge. The excess electron density on such surfaces can be further stabilized by interactions with water molecules. Our calculations show that these anionic systems are stable with respect to vertical electron detachment (VDE).

© 2006 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The development of novel electron traps in molecules and clusters has been a subject of much interest in our group, as well as others. In these studies we strive to define new strategies for which the dipole moments in molecular clusters can be used to trap excess electrons on molecular surfaces. The applications can be of interest in areas such as nanoelectronics and biotechnology.

Recent investigations have suggested that small clusters of hydrogen fluoride (HF) molecules can align in various ways that can permit trapping of electrons in interesting arrays [1]. These small cluster anions include species with internally-solvated electrons that are trapped and localized between the HF subunits connected via extended hydrogen-bonded networks. Interestingly, the molecular systems composed in this manner were shown to be quite stable with respect to electron detachment. Other studies have shown [2] that the spectroscopy of molecules with extended hydrogen-bonded arrangements can be affected by the

fields induced by their polar subunits. This has spurred our interest in such systems.

Anions formed by trapping excess electrons between molecules has been the focus of our recent investigations in the study of DNA base dimers [3,4, and references therein]. We have called these systems ‘anions with internally suspended electrons’ or AISE for short. A recent review [5] addressed these types of states and the fact that in these anions the excess electrons form weak bonds between molecules. We called them e-bonds by analogy to the hydrogen bonds (or H-bonds) that also belong to the category of weak intermolecular interactions.

Our most recent report concerned anionic states formed by cyclohexane and cyclooctane molecular sheets. In these systems we placed an extended hydrogen-bonded network of OH groups on one side of the molecular surface and hydrogen atoms on the opposite side [6]. The calculations showed that due to the electron-withdrawing effect of the OHs, the hydrogens on the opposite side of the surface acquire positive charges and form pockets where an excess electron can attach. The polarization of the surface due the uneven distribution of the OH groups only on one side of the surface causes a rise in the electron affinity and leads

* Corresponding author. Fax: +52 55 16 22 17.

E-mail address: ajalbout@u.arizona.edu (A.F. Jalbout).

to the electron attachment. This effect is relevant since surfaces with extended hydrogen-bonded frameworks have experimentally been shown to undergo ion chemistry [7,8], which is related to our findings.

In the present work we have used the same principle and the same systems as in our previous work [6] to see if a water molecule can act to additionally stabilize excess electrons on the hydrocarbon surfaces. We have chosen water due to the fact that it is commonly available and has been shown to stabilize excess electron density in DNA base anions [9]. The purpose of this work is to determine the ability of a water molecule to solvate an excess electron located on surfaces of cyclohexane and cyclooctane molecules with clusters of hydrogen-bonded OH networks.

2. Calculations and discussion

The computations presented in this work have been done with the GAUSSIAN03 suite of programs [10]. Since the anionic systems studied are relatively large, all geometry optimizations have been done at the Hartree–Fock (HF) level using the spin-unrestricted (UHF) method. The anion optimizations have been done using tight convergence criteria as well as the quadratic convergence (qc) option. The purpose of this work is not to obtain very accurate electron detachment energies (VDE) but to design new types of electron traps on hydrocarbon surfaces involving water. Due to the large size of the molecular systems studied here, higher-level calculations have not been computationally feasible. In the UHF anion calculations we have used the standard 3-21G* basis set augmented with six diffuse Gaussian sp-shells with exponents equal to 0.01, 0.002, 0.0004, 0.00008, 0.000016, and 0.000032, and a p-shell with exponent 0.036. The additional shells were placed away from the molecular framework of the system. The initial placement was at a point on the opposite sides of the cyclohexane or cyclooctane with respect to the OH groups and its position was allowed to fully optimize along with the optimization of the structural parameters of the anion. The diffuse Gaussians have very small exponents that allow us to describe weakly bonded states of the excess electron that are formed due to the interaction of the excess electron with the dipole moment on the surface. The diffuse orbitals also allow the excess electron to (almost) detach from the system if such a process leads to energy lowering. With this the electron is not artificially confined to the molecular framework.

In our previous investigation [6] we identified a set of cyclic hydrocarbon systems that possess the above-discussed property to form charge pockets capable of capturing excess electrons. The molecules selected had an OH hydrogen-bonded network on one side and hydrogen atoms on the opposite side. The OH groups were added in order to increase the dipole moment of the system in the direction perpendicular to the surface and to allow for excess electron attachment in a diffuse dipole-bound state. We only considered a variety of cyclohexane and cyclooctane sys-

tems, because smaller ringed systems (i.e. cyclopropane, cyclobutane, etc.) were too small to allow for extended OH networks to be added due to the limited framework of the molecules. In addition, many of these systems did not possess a sufficiently large dipole moment to form stable dipole-bound anions.

For the cyclooctane molecules we considered two conformations: one with four OH groups and one with six OH groups. Systems with four and six OH groups were chosen because less than four OH's causes the dipole moment to be too low to form a dipole-bound anion and more than six OH's causes excessive steric hindrance in the molecule, thereby raising the energy of the system.

For the cyclohexane molecules, we have considered a four-OH case (using a single cyclohexane ring), a five OH case (using two cyclohexane rings), a six OH case (using three cyclohexane rings), an eight-OH case (with four cyclohexane rings), a ten-OH case (using five cyclohexane rings), and finally an eleven-OH case (with six cyclohexane rings). The cyclohexane rings have an advantage in that they can form extended linear sheets similar to an extended diamond surface in the chair configuration. As in our previous studies [6], a smaller number than four of the OH groups was insufficient to form a stable dipole-bound anions because the dipole moment was too low.

In the first system we have performed theoretical calculations on the ability of a water molecule to stabilize an excess electron attached to the cyclohexane surface functionalized with four OH groups. The structure of the anion is shown in Fig. 1 (denoted as **I**) with the corresponding HOMO plotted at the 4.0×10^{-3} bohr^{-3/2} contour level. The distances (in Å) between the water molecule and the surface are also presented in the figure. In Table 1 we present the energies of the anionic systems (Anion//Anion), energies of the neutral systems at the anion geometries (Neutral//Anion), as well as the VDE (vertical detachment energy, which is the difference between the Anion//Anion and Neutral//Anion energies) values.

Also shown in the table for comparison are the VDEs for the dipole-bound anions of the hydrocarbon surfaces without water; these VDEs were published in our recent work [6]. The fact that the basic hydrocarbon molecules did form stable dipole-bound anions is important since the first step in the formation of a solvated anion state is the creation of a dipole-bound anion. The second step involves the binding of the water molecule directly to the dipole-bound excess electron. This results in a system where the excess electron is located in the middle between the hydrocarbon molecule and the water molecule. The excess electron effectively forms an e-bond connecting the two species. If the dipole-bound anion is stable, the solvated system is also stable.

In Fig. 1 we can see that the excess electron density appears to occupy an area close to the terminal end of the outer OH groups of the cyclohexane molecule. The water molecule then interacts with the molecule perpendicularly to form a solvated anion state. This is similar to our

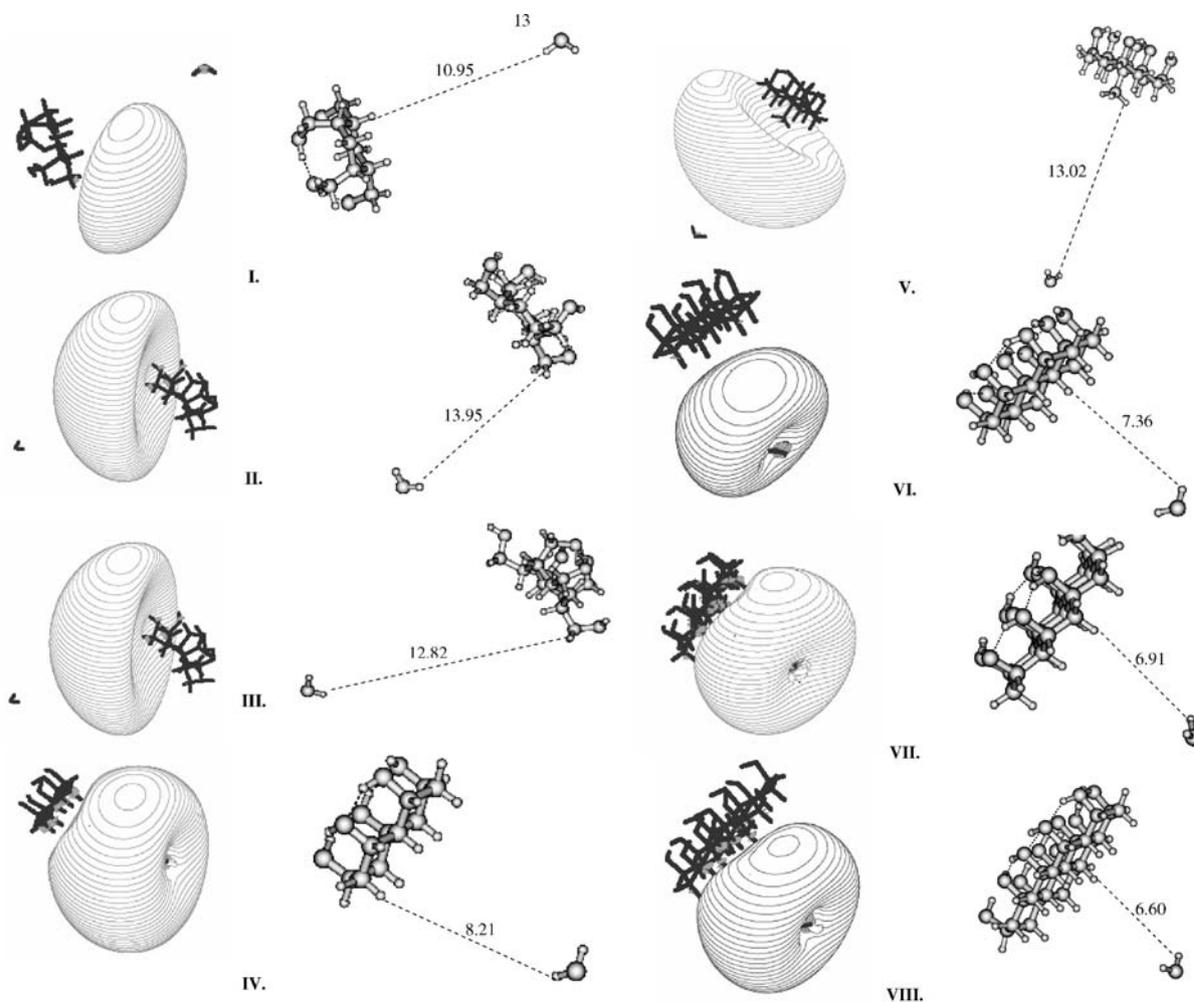


Fig. 1. UHF/3-21G*X anion structures for the cyclohexane (with 4 OH groups) water complexes denoted as I and cyclooctane structures with 4 and 6 OH groups (II–III) as well as the generalized surfaces of cyclohexane with 5 (two cyclohexane rings), 6 (three cyclohexane rings), 8 (four cyclohexane rings), 10 (five cyclohexane rings), and 11OH (six cyclohexane rings) groups denoted as V–VIII, respectively. In the structural representations distances between the water molecule and the species are shown in angstroms (Å). HOMO plots for the excess electron occupied by structures I–VIII are also presented.

Table 1

Total energies in hartrees/particle calculated at the UHF/3-21G*X level of theory for structures shown in Fig. 1

	Anion//Anion	Neutral//Anion	VDE [6]	VDE
I	−761.5541411	−761.5532936	9.97	23.06
I ^a	−837.1583384	−837.1575688		20.94
I ^b	−912.7845674	−912.7838714		18.94
II	−839.1340770	−839.1331330	4.62	25.69
III	−1065.6686827	−1065.6667506	8.89	52.58
IV	−834.8882867	−834.8863548	6.72	52.57
V	−1063.4392243	−1063.4374016	19.32	49.60
VI	−1288.8593948	−1288.8547218	27.30	127.16
VII	−1553.0660840	−1553.0598043	40.61	170.88
VIII	−1742.8237523	−1742.8159574	52.98	212.11

Note that Anion//Anion is the anion geometry at its equilibrium geometry and Neutral//Anion is the energy of the neutral structure at the anions geometry. The VDE is the vertical detachment energy (meV), which is the difference between the Anion//Anion and the Neutral//Anion energies. In addition, the VDE values for previously examined dipole-bound anions [6] of the non-water hydrocarbon systems are also shown.

^a (H₂O)₂.

^b (H₂O)₃.

previous work [4] on DNA base dimers, where one monomer in the dimer solvated a dipole-bound electron attached to the second monomer. In the cyclohexane-water anion, the equilibrium distance between the two species is 10.95 Å as it is shown in the figure. The typical intermolecular distance in an AISE anion has been shown to be around 10–15 Å, so this is well within that range. The reason for the large separation of the two systems is due to the density of the excess electron located between the systems being very diffuse and not allowing the system to come closer to each other [5]. The diffuseness results from the excess electron being held bound only by weak attractive interaction with the dipole moment of the cyclohexane molecule.

From Table 1 we can see that the VDE for the anion that includes a solvating water molecule is significantly higher than when water is not present. The previously reported non-water VDE value for I is 9.97 meV [6] whereas the solvated species yields a value of 23.06 meV. The increased computed VDE value suggests that the water

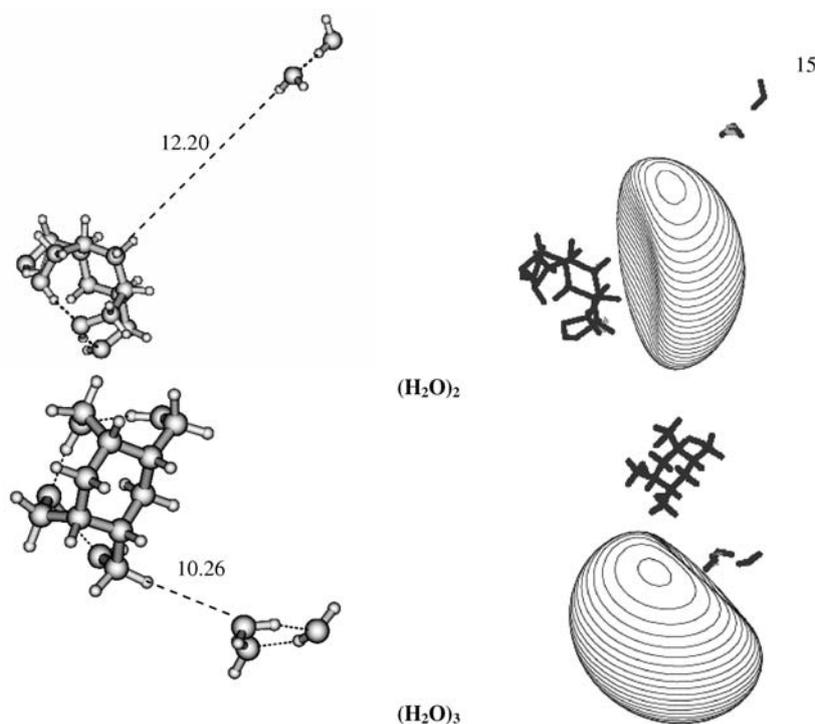


Fig. 2. We present the structures and HOMO plots of the $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{H}_2\text{O})_4$ anions cases of the hydration of species I.

molecule acts to stabilize the excess electron density on the cyclohexane surface.

In the next species (**II**) we have calculated the solvated electron state that is formed between water and a cyclooctane ring with four OH groups. As we can see from Fig. 1 the two molecules are separated by a distance of almost 14 Å, which is longer than in the former system. In this system the VDE is around 25.7 meV compared to the value of 4.6 meV for the cyclooctane system without water. Again, we can notice that the addition of water and passing from the four-OH to the six OH system (species **III** in Fig. 1) causes a significant increase in the stability of the excess electron. When we change the number of OH groups to six, the VDE increases to around 52.6 meV, which nearly doubles the value obtained in the four-OH case. Also, the bonding nature between the molecules is similar with the water-cyclooctane distance of around 12.8 Å.

In the next series of calculations we have considered the possibility of extended cyclohexane systems in forming stable AISE states with water. From the figure we can see that in structure **IV** the excess electron appears to mask the H_2O in the plot due to the close proximity of the two molecules of 8.2 Å. The VDE of this system is around 52.57 meV, which is much higher than for the case without water (for which we obtained the value of only 6.72 meV). In addition, the density is more delocalized along the hydrogen atoms of the cyclohexane surface, as well as along the hydrogens of the water molecule.

When we increased the number of rings to three, we also had to increase the number of OH groups to six (structure **V** in the figure) in order for the system to possess a dipole

high enough to form a dipole-bound state. In addition, a methyl group was added in order to additionally increase the dipole moment of the system and facilitate a stronger dipole-bound electron attachment. As we can see the intermolecular distance in such an anion is around 13 Å with the VDE of 49.6 meV, which again is significantly larger than the VDE of the complex without water.

For the four-ring eight-OH case (structure **VI**) we can see that the intermolecular separation between water and the cyclohexane system is around 7.4 Å. Also, the VDE values increase to around 127.2 meV, which is close to five times larger than for the non-water case. This indicates a significant solvation effect in agreement with previously examined systems.

Next we considered a five-ring and ten-OH system (**VII**) which has the smallest intermolecular distance (around 6.9 Å) and the highest VDE (around 171 meV) of all the systems considered so far. As we increase the size of the surface and the number of OH groups we increase the dipole moment of the system and the VDE of the solvated excess electron becomes higher.

Finally, in the last anion (**VIII**) we increased the number of the OH groups to eleven and the number of cyclohexane rings to six. In this species the intermolecular distance between the cyclohexane surface and the water molecule decreases to around 6.6 Å and the VDE increases to around 212.1 meV, which again is much larger than the VDE of the anion without water as presented in Table 1. As the figure shows, the electron density is delocalized along the hydrogen atoms of the cyclohexane rings in a similar way as in the previously discussed cases. This

reinforces the assertion that the addition of OH groups on one side of the cyclohexane molecule causes the dipole moment of the system to increase which thereby creates pockets on the opposite side of the surface where excess electrons can be trapped.

3. Summary

In this work we have studied the ability of water to stabilize excess electron density on a surface formed by cyclohexane rings functionalized with OH groups. As in our previous work [6] we have demonstrated that, as the dipole moment of the system increases (with the addition of more OH groups), the VDE also increases. We have also shown that water can act to stabilize the excess electrons attached on the cyclohexane surface.

The hydration of a dipole-bound excess electron may involve more than one water molecule. To elucidate the stabilization effect when more waters are involved in the hydration we performed additional calculations for one of the systems considered in this work (structure **I**). These calculations, which will be briefly described below, demonstrated that the hydration beyond two waters leads to smaller increase in the stabilization of the excess electron because starting with three water molecules water prefers ring configurations or compact 3-D configurations that usually have small dipole moments.

The excess electron solvated by a water dimer on a single cyclohexane ring structure (which contains four OH groups; denoted as **I^a** in Table 1) is depicted in Fig. 2. Only a single structure was located for the AISE state on the potential energy surface for this system. Fig. 2 shows that this species has an intermolecular distance of 12.2 Å with the electron density located between the molecules – a typical characteristic of the AISE anion state [1,3–6,9]. From the table we can see that the VDE for this species is around 21 meV. This value is higher than for the system without water, but slightly lower than for the system where the excess electron is hydrated by a single molecule.

Increasing the number of water molecules to three (depicted in Fig. 2 and in Table 1 denoted as **I^b**) results in the waters adopting a ring structure. This water trimer has a small dipole moment and the hydration of the anion by this system results in the VDE of 18.94 meV which is lower than the VDEs for systems hydrated by one and

two water molecules. Increasing the number of waters to four results in the formation of a cyclic water tetramer (shown as **I^c** in Table 1). The hydration of the excess electron by such a system results in VDE that is even lower than for the trimer. Hence, it is apparent that extending the number of water molecules will likely tend to lower the dipole moment of the water cluster and reduce the stabilization effect due to the hydration of the anion. When we increased the size of the cluster to four and five waters, we were unable to obtain a solvated anion state.

It is important to note that these AISE are temporary states. The short-lived complex between two monomers that are connected via an excess electron will eventually undergo an internal transformation to more stable systems where the two monomers are connected with a more direct interaction (e.g. a hydrogen bond). Our future works will include investigations into the additive nature of the water molecules in stabilizing excess electrons on hydrocarbon surfaces. Such investigations may contribute to development of new electron-storing materials that can be used in nanotechnology and biotechnology.

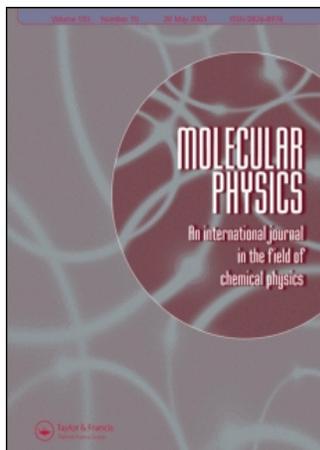
Acknowledgements

We thank the NASA Astrobiology Institute (NAI) for partial support of this work. We also thank the University of Arizona for the computer resources. AFJ thanks the UNAM for financial support. Aned de Leon is thanked for emotional support and encouragement.

References

- [1] A.F. Jalbout, C.A. Morgado, L. Adamowicz, Chem. Phys. Lett. 383 (2004) 317.
- [2] X.-F. Pang, H.-W. Zhang, A.F. Jalbout, J. Phys. Chem. Sol. 66 (2005) 963.
- [3] A.F. Jalbout, L. Adamowicz, Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 209.
- [4] A.F. Jalbout, L. Adamowicz, Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 221.
- [5] A.F. Jalbout, L. Adamowicz, Adv. Quant. Chem. 52 (2006), Chapter 10.
- [6] A.F. Jalbout, L. Adamowicz, Mol. Phys. 19 (2006) 3101.
- [7] A. Bialonska, Z. Ciunik, Crys. Eng. Commun. 8 (2006) 66.
- [8] G. Klesper, F.W. Röllgen, Surf. Sci. 422 (1999) 107.
- [9] A.F. Jalbout, C.S. Hall-Black, L. Adamowicz, Chem. Phys. Lett. 354 (2002) 128.
- [10] M.J. Frisch et al., GAUSSIAN03, Revision B.05, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 2003.

This article was downloaded by:[UNAM]
On: 7 September 2007
Access Details: [subscription number 768418237]
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Physics

An International Journal in the Field of Chemical Physics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713395160>

Stabilization of an excess electron on molecular surfaces by a pair of water molecules

Online Publication Date: 01 April 2007

To cite this Article: Jalbout, A. F., Castillo, R. Del and Adamowicz, Ludwik (2007) 'Stabilization of an excess electron on molecular surfaces by a pair of water molecules', Molecular Physics, 105:8, 925 - 932

To link to this article: DOI: 10.1080/00268970701194152

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00268970701194152>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article maybe used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

© Taylor and Francis 2007

Stabilization of an excess electron on molecular surfaces by a pair of water molecules

A. F. JALBOUT*[†], R. DEL CASTILLO[†] and LUDWIK ADAMOWICZ[‡]

[†]Institute of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Mexico City, Mexico

[‡]Department of Chemistry, The University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA

(Received 30 October 2006; in final form 2 January 2007)

This report presents the results of dimerized water hydration on several hypothetical cyclooctane and cyclohexane molecular surfaces. When these complexes have extensive OH groups on one side of a hydrocarbon surface (i.e. cyclohexane sheets), extended hydrogen bonded networks can form that increase the dipole moment of the system. At the same time, the hydrogen atoms on the opposite side form a pocket of positive charge that can attract excess electrons. In this work two orientations for water dimer hydration on eight molecular surfaces have been studied. All systems have been demonstrated to be stable towards electron detachment.

1. Introduction

There has been much interest in the development of novel electron traps in the last few years. These studies are aimed at using the dipole moments of molecular clusters to probe the entrapment of excess electrons. A molecule with a significantly high enough dipole moment can serve as a successful tool for the formation of dipole bound anion states as well as ‘anions with internally solvated electrons’ (AISE for short), a topic of which will be discussed later. It is important to realize that the applications of such systems are of importance in the study of electron entrapment on molecular surfaces.

Investigations into the ability of small clusters in solvating excess electrons have led to many interesting advancements. Recently, we described the ability of small hydrogen fluoride (HF) clusters used in constructing molecular ‘tweezers’ to trap electrons in between the polar submits in self-assembled hydrogen bonded clusters [1]. These solvated anion states were shown to be stable towards electron detachment. While these complexes are of limited immediate applicative value, we have described ways in which these stable hydrogen bonded complexes may have many applications in spectroscopic studies that arise from the fields induced by their dipole moments [2].

The AISE state is a well recognized anion form that traps electrons between two molecules, and is created when the two species have their dipole moment vectors facing each other. This creates a charge pocket that can trap excess electrons in the cavity that separates the two subunits of the complex [3, 4]. These anions result from a two-step formation process. In the first step, a dipole bound anion is formed from one of the subunits in the complex. Then, once this is done, the second molecule attaches to the dipole-bound electron on the opposite side to where the first molecule is attached. The resulting products that are formed arise from thermodynamic and kinetic factors that yield short-lived molecular complexes between two monomers that are connected with excess electrons. In this study we try to see if the water dimer molecule can trap electrons on molecular surfaces in both dipole-bound anion states as well as AISE anions.

In a new study, we proposed that cyclohexane and cyclooctane molecular sheets when decorated with OH groups on one side of the surface can create concentrated charge pockets on the opposite side of the surface [5]. These OH groups form extended hydrogen bonded networks that cause an increase in the dipole moment of the system. This, coupled with the partial positive charges of the hydrogen atoms on the opposite side of the surface, creates a highly positive charge pocket, that can trap electrons.

Another recent work [6] has shown that hydration by a single water species forms stable AISE anion states.

*Corresponding author. Email: ajalbout@u.arizona.edu

Therefore, we wanted to extend this model to water dimer hydration on molecular surfaces. The new calculations on the water dimer suggest that an electron localized by a stationary electric field that is formed from polar molecules surrounding the electron can accommodate several interacting systems in the solvation shell around it. We suggest that when multiple water molecules are used to solvate the excess electron density, its stability will increase, due to the increased alignment of the dipole moment that faces it.

We have considered two alternatives to the addition of the second water in the hydration process, top attack of the water as well as bottom attack. In the top attack scheme the water comes in from above, and results in AISE structure formation due to the fact that the dipoles of the waters align in such a way that points in the direction of the molecular dipole of the molecular cluster. If the second water attacks the first water molecule from the bottom, the dipole moments align with the molecular cluster to form a dipole-bound anion state. While the two anions are structurally different, both are more stable than their single water hydrated counterparts.

These findings are significant since they provide a quantitative model for the additive nature of excess electron hydration on molecular surfaces, and shed light on the ability of surfaces to undergo charge transfer reactions. In addition, similar surfaces with extended hydrogen bonded frameworks have experimentally been reported to undergo ion chemistry [7, 8], which can be of direct relevance to our computations. Since the present systems as well as other hydrated electron traps [9] reveal that anions formed in this fashion are stable towards electron detachment we believe that this model is a feasible picture of electron entrapment in molecular clusters.

2. Computational methods

The quantum chemical calculations herein were performed with the GAUSSIAN03 set of programs [10]. Since the molecules in question were rather large, we have chosen the spin-unrestricted Hartree–Fock (UHF) method to perform all geometry optimizations. To further refine the VDE values single point spin-unrestricted Møller–Plesset second-order perturbation (UMP2) calculations have also been performed. While recent work suggests the importance of electron correlation methods in the calculation of electron detachment energies [11–15] this work is not focused on the computation of highly accurate VDE values, but explores the possibility of dimerized hydration in a set of hypothetical molecular surfaces.

The calculations carried out in this work were coupled to a 3-21G* basis set that consists of six diffuse Gaussian sp-shells with exponents equal to 0.01, 0.002, 0.0004, 0.00008, 0.000016, and 0.000032, and a p-shell with exponent 0.036 that was placed away from the molecular framework of the system. The extra diffuse functions were placed initially on the opposite side of the OH groups in the cyclohexane and cyclooctane systems. The coordinates of these diffuse functions were allowed to completely optimize. As in other previous studies [3, and references therein] the diffuse Gaussians have very small exponents in the basis set that allows for the excess electron to escape from the system, and thereby lower the total energy of the complex. The position of these diffuse orbitals, allows the electron to occupy a more diffuse state located outside the molecular framework.

3. Results and discussion

3.1. Molecular surfaces and charge pockets

As mentioned, an earlier study on charge pocket formation in molecular surfaces has recently been reported [5]. In that work, we proposed eight systems, all of which consisted of a hydrogen bonded network of OH groups located on one side of the surface, and hydrogen atoms on the opposite side. These OH groups were added in order to increase the dipole moments of the systems to allow the excess electron to form stable dipole-bound anions. We came to the conclusion from our calculations that smaller ringed systems (i.e. cyclopropane, cyclobutane, etc.) were not large enough to allow for extended OH networks to be added due to the limited framework of the molecules. Since the dipole moments of such reduced cyclic structures are small, this prevents the formation of stable dipole-bound and AISE anions.

Our calculations have revealed [5, 6] that as the number of OH groups as well as the size of the molecular surface is increased, the vertical detachment energies (VDE) of the resulting species are significantly higher. In the hydrated surface examples that we have computed [6] it was demonstrated that systems with high dipole-bound anion VDE values also yielded stable AISE states. This has to do with fact that the first step in the creation process of the solvated AISE anion state is the formation of a dipole-bound anion, which is followed by attachment of a second polar subunit.

In accordance with these recently proposed models, we employed the same cyclohexane and cyclooctane molecular surfaces for the present study. For the cyclooctane species we considered a 4OH and 6OH case. In the cyclohexane systems, we considered a

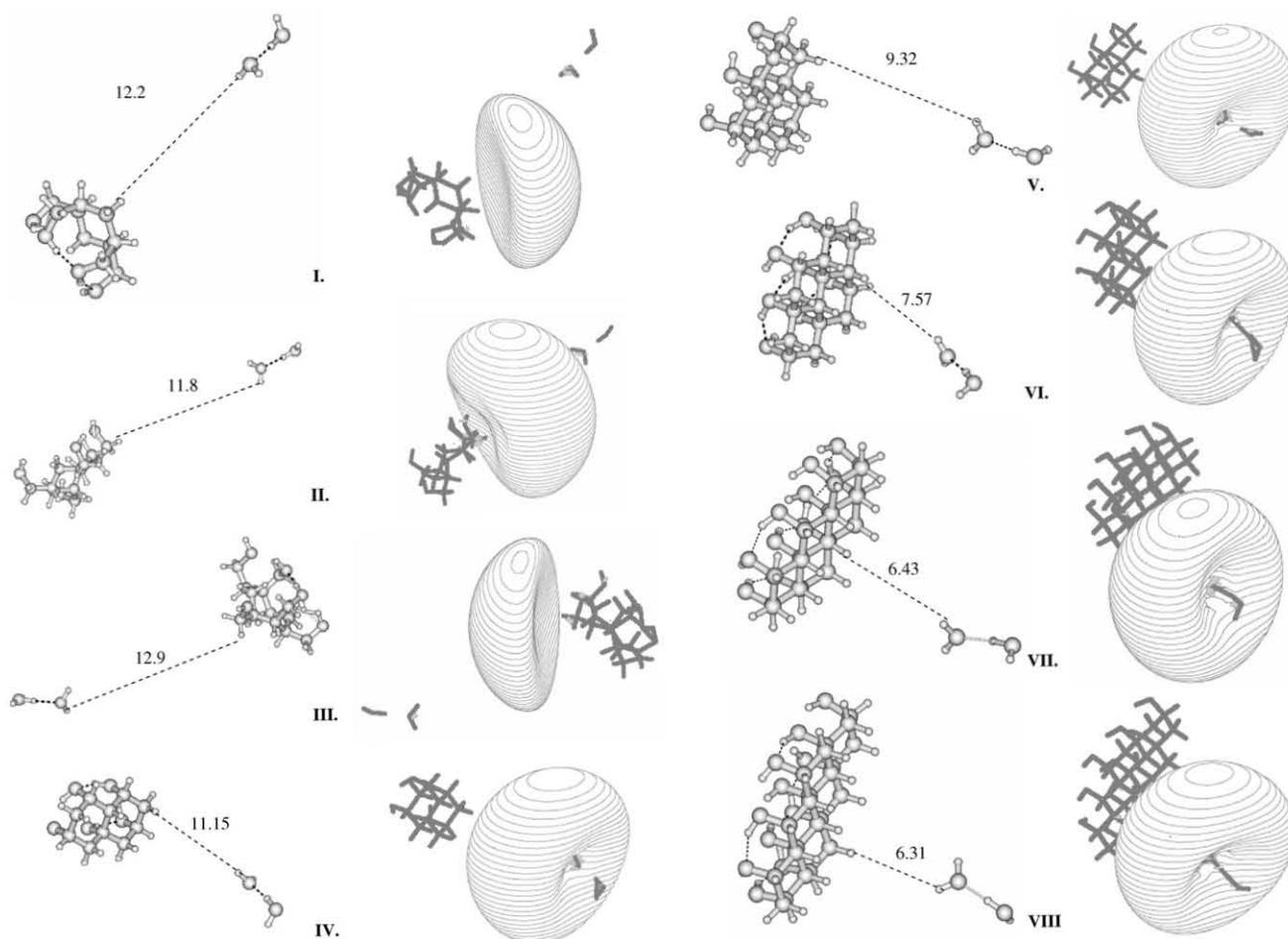


Figure 1. UHF/3-21G*X anion structures and HOMO plots for the cyclohexane (with four OH groups) (H_2O)₂ top attack complexes denoted as **I** and cyclooctane structures with four and six OH groups (**II**, **III**) as well as the generalized surfaces of cyclohexane with five (two cyclohexane rings), six (three cyclohexane rings), eight (four cyclohexane rings), 10 (five cyclohexane rings), and 11 OH (six cyclohexane rings) groups denoted as **V**–**VIII**, respectively. In the structural representations distances between the water molecule and the species are shown in angstroms (Å).

total of six configurations. These systems consist of one cyclohexane ring (with four OH groups), two cyclohexane rings (containing five OH groups), three cyclohexane rings (with six OH groups), four cyclohexane rings (that has eight OH groups), five cyclohexane rings (with 10 OH groups) and finally an 11 OH, six cyclohexane ring molecular surface structure. It is important to note that the number of OH groups chosen has to do with the fact that if less OH groups are used, then the dipole moments are too low to allow for stable dipole-bound and AISE anions to form, but, if more are used this causes steric hindrance that increases the total energy of the system.

Figure 1 presents the resulting structures, HOMO plots of the excess electrons, and intermolecular distances (between the water dimer and the molecular surface) in angstroms (Å) for the top attack of the water

dimer complex. In figure 2, we present the structures and HOMO plots of the bottom attack case. Table 1 presents energies of the anionic systems (anion//anion), energies of the neutral systems at the anion geometries (neutral//anion), as well as the VDE (vertical detachment energy which is the difference between the anion//anion and neutral//anion energies) values. Also shown in the table are the VDE values of the dipole-bound anions of the molecular surfaces without water [5] and with one water molecule [6]. The letter **A** represents the VDE results of the top attack case, and **B** represents the bottom attack scenario.

3.2. Top attack and AISE anion formation

In this section we describe the top attack process of water dimer hydration on molecular surfaces.

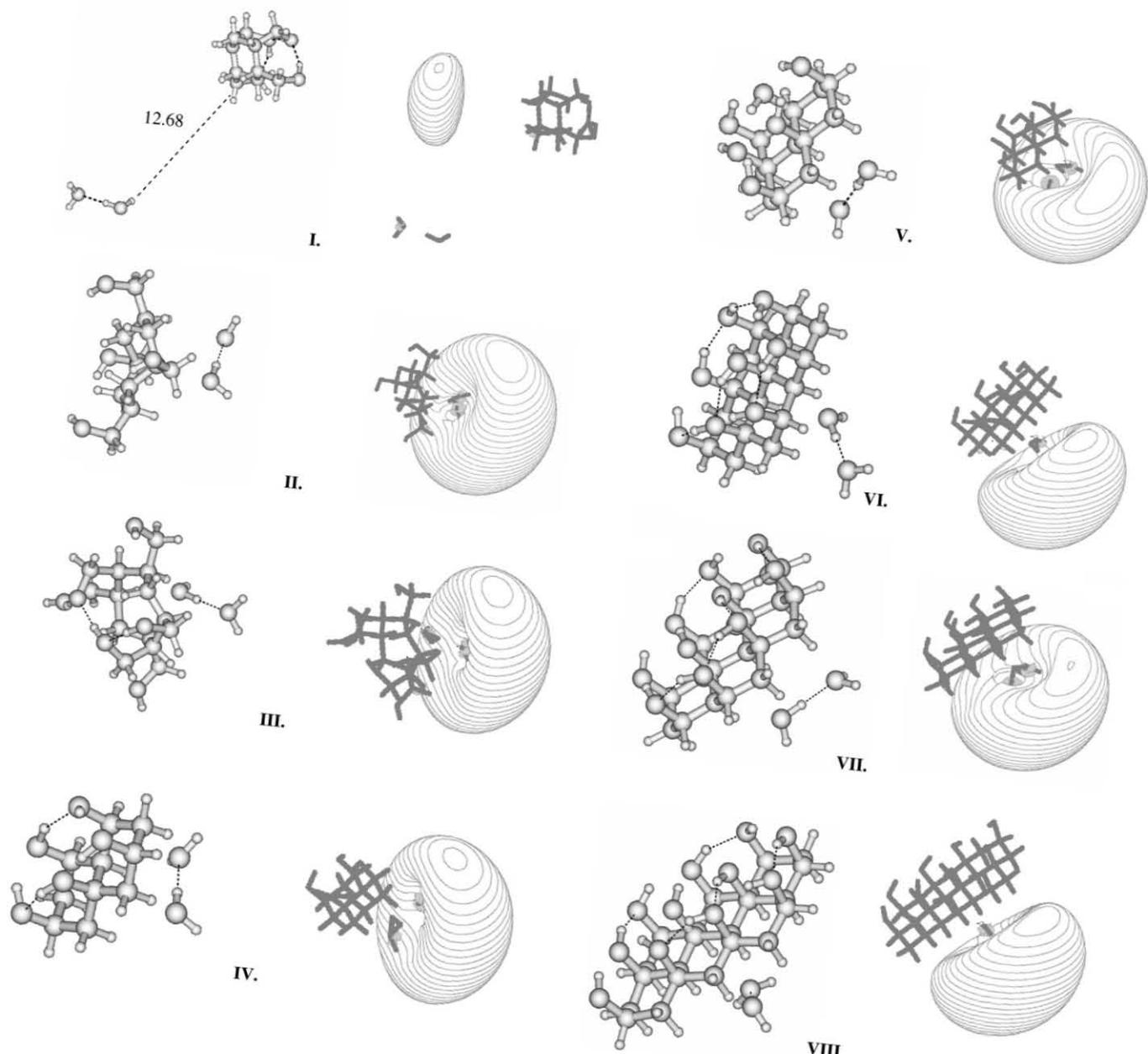


Figure 2. UHF/3-21G*X anion structures for the bottom attack complexes for all surfaces described in figure 1 (bond distances between the water dimer and **I** are shown in Å). HOMO plots for the excess electron occupied by structures **I–VIII** are also presented.

As figure 1 shows, top attack of water corresponds to an alignment of the dipole moments of the water dimer in a direction that faces the dipole moment of the cyclohexane surface. For the first species studied we show the ability of the water dimer to stabilize an excess electron on a single cyclohexane ring structure (which contains four OH groups, denoted as **I** in table 1 and figures 1 and 2). Figure 1 shows that this species has an intermolecular distance of 12.2 Å, with the electron density located between the molecules, which is a typical characteristic of the AISE anion state [1, 3–6, 9].

From the table we can see (values depicted as A correspond to the top attack case) that the VDE for this species is around 21 meV at the UHF level of theory and 14.59 meV at the UMP2//UHF level of theory. This value is higher than the non-water case, but still slightly lower than the single water vertical detachment energy. However, as we will show later, the bottom attack case, leads to higher VDE value.

In the cyclooctane examples (the four OH case is labelled as **II** and the six OH case as **III**), the electron shows higher stability with respect to

Table 1. Total energies in hartrees/particle calculated at the UHF/3-21G*X and UMP2/3-21G*X//UHF/3-21G*X levels of theory for structures shown in figure 1, where A is the top attack species, and B is the bottom attack species. Note that Anion//Anion is the anion geometry at its equilibrium geometry and Neutral//Anion is the energy of the neutral structure at the anions geometry. The VDE is the vertical detachment energy (meV), which is the difference between the Anion//Anion and the Neutral//Anion energies. In addition, the VDE values for previously examined dipole bound anions [5] of the non-water hydrocarbon systems are shown and those with one water molecule [6] are also presented.

		UHF		UMP2//UHF		VDE Values			
		Anion//Anion	Neutral//Anion	Anion//Anion	Neutral//Anion	Non-H ₂ O [5]	H ₂ O [6]	(H ₂ O) ₂ ^{HF}	(H ₂ O) ₂ ^{MP2}
I	A	-837.15833840	-837.15756880	-838.79833950	-838.79780320	9.97	23.06	20.94	14.59
	B	-837.15916880	-837.15760460	-838.79932920	-838.79761430			42.56	46.66
II	A	-914.73822400	-914.73620640	-916.55129950	-916.54903510	4.62	25.69	54.90	61.62
	B	-914.76352000	-914.75961710	-916.58542100	-916.58143151			106.20	108.56
III	A	-1141.2723601	-1141.2700470	-1143.5196646	-1143.5173278	8.89	52.58	62.94	63.59
	B	-1141.2942153	-1141.2879763	-1143.5479075	-1143.5417495			169.77	167.57
IV	A	-910.49854170	-910.49528540	-912.25075350	-912.24800600	6.72	52.57	88.61	74.76
	B	-910.51510210	-910.50932170	-912.27394210	-912.26798210			157.29	162.18
V	A	-1100.2433708	-1100.2386431	-1102.3884110	-1102.3842727	19.32	49.60	128.65	112.61
	B	-1100.2626851	-1100.2554477	-1102.4157522	-1102.4083809			196.94	200.58
VI	A	-1364.4688304	-1364.4624006	-1367.1265506	-1367.1209362	27.30	127.16	174.96	152.78
	B	-1364.4892810	-1364.4800561	-1367.1544437	-1367.1452593			251.02	249.92
VII	A	-1628.6747922	-1628.6669536	-1631.8428361	-1631.8356681	40.61	170.88	213.30	195.05
	B	-1628.6960320	-1628.6832743	-1631.8713488	-1631.8587152			347.15	343.78
VIII	A	-1818.4321648	-1818.4227224	-1821.9934171	-1821.9848660	52.98	212.11	256.94	232.69
	B	-1818.4555810	-1818.4421920	-1822.0252004	-1822.0119741			364.33	359.91

electron detachment. As figure 1 shows the intermolecular distance of the water dimer and the surface in **II** is around 11.8 Å, while the same distance in **III** increases to around 12.9 Å. This difference may have to do with the fact that the extra OH groups causes steric hindrance in the molecular framework that causes the two molecules to separate further. Regardless of this difference, the VDE (UHF) of **II** is around 54.9 meV and that of **III** is around 62.9 meV. The UMP2//UHF VDE values of **II** and **III** are 61.62 meV and 63.59 meV, respectively. These values are substantially higher than the isolated cyclohexane surfaces, as well as the single water situation. Again, we see the effect that the water dimer has in stabilizing the excess electron density.

Next, we computed the ability of the water dimer to stabilize an excess electron on a two cyclohexane ring surface, with five OH groups (depicted as **IV** in the figures and table). Figure 1 shows that the intermolecular distance is reduced to 11.5 Å, and the UHF VDE is increased to about 88.6 meV (UMP2 yields a VDE of 74.76 meV). If one considers that the VDE of the dipole-bound anion of the non-hydrated case is only 6.7 meV, and that of the one water example is around 52.6 meV, this is a substantial improvement in anion stability. This again has to do with the additive nature of the dipole moments of the water dimer, which increases the stability of the excess electron.

If we increase the number of rings to three, a total of six OH groups must be added in order for a stable anion state to form. The resulting water dimer-three cyclohexane ring (six OH) structure is represented as **V** in the figures and table. We must mention the fact that when computing the six OH case (three cyclohexane ring system) our previous studies [5, 6] required that a methyl group be added in order for the dipole moment of the system to be high enough to trap an excess electron. In the present work, when two waters are used the increase in the dipole moment of the system now permits the anion to be stable without placement of the methyl group. As the figure shows the intermolecular distance is reduced to around 9.3 Å with a UHF VDE of around 128.7 meV (the UMP2 VDE is computed to be 112.6 meV). This again is much higher than the non-water case and the single water hydrated species [6]. The addition of an extra water molecule increases the VDE of the mono-hydrated case by around three times.

When we increase the number of cyclohexane rings to four, we must also increase the number of OH groups to eight. The resulting anion is represented as **VI**, and has an intermolecular separation distance of around 7.6 Å, with a UHF VDE of about 175 meV and a UMP2//UHF VDE value of around 152.8 meV. From the table one can see that the VDE values are higher than both of the previously reported cases.

This structure has a VDE which is around six times higher than the isolated non-water situation.

In the next example, we have considered the five cyclohexane ring, 10 OH case. In this system (labelled as **VII** in the figures and table) we can see that the structure possesses an intermolecular separation of around 6.4 Å and a UHF VDE of 213.3 meV (UMP2//UHF VDE of 195.1 meV). The water dimer appears to have an additive effect in this structure as well, which again causes the VDE to be higher than the previously considered systems. Finally, if we increase the number of cyclohexane rings to six and the number of OH groups to 11 (shown as structure **VIII** in the figures and table) the intermolecular distance decreases to around 6.3 Å with an increase of the UHF VDE to around 256.9 meV (UMP2//UHF VDE of 232.7 meV). Therefore, as we increase the size of the cyclohexane surface, and the number of OH groups, the intermolecular distance decreases while the VDE of the anion increases.

3.3. Bottom attack and dipole-bound anion formation

This section describes the formation of a dipole-bound anion that occurs by bottom attack of the second water molecule. The graphical depiction of these results are shown in figure 2. It is interesting to mention that the anion formed in **I** (one cyclohexane, four OH case) is different from all of the other situations that are described in this section. This is the reason that we have added the intermolecular distance of around 12.7 Å for this species and not for the other molecules considered herein. The other species studied form an aligned surface-water dimer molecule in which the additive nature of their dipole moments favours the formation of dipole-bound anions instead of AISE anions to occur. In the other molecules the intermolecular distance does not generally exceed 3 Å.

The reason for the anomaly observed for structure **I**, may correspond to the fact that the dipole moment is relatively low for this species, which causes the two systems to solvate the electron in this fashion. As table 1 shows the VDE of this system is around 42.6 meV, which is lower than any of the other systems, thereby, reinforcing this assertion. While the VDE is lower than the other clusters considered, it is still higher than the non-water cyclohexane surface and even the mono-hydrated molecular surface.

If we consider an extension of this system (**II**), which is the cyclooctane surface with four OH groups, we can see that the UHF VDE is significantly increased to 106.2 meV (with a very similar UMP2//UHF VDE value of 108.6 meV). This system represents the typical representation of one form of dipole-bound anion that

forms from the bottom attack of water [3]. The values suggest that the VDE of the bottom attack case are higher than for the AISE anion formed from top attack by water.

Next, we studied the dipole-bound anion formed from the six OH, cyclooctane surface, which is depicted as **III** in the figures and table. From the table it is apparent that the UHF VDE for this species is around 169.8 meV (UMP2 value of 167.6 meV), which again is higher than the four OH, cyclooctane case previously described. The dipole-bound anion appears to be stabilized by around 100 meV in comparison to the AISE state resulting from the top-attack of water described in the last section.

We then extended the cyclohexane surface to two rings, with five OH groups, and this is labelled as **IV** in the figures and table. When this is done we obtain a UHF VDE for the dipole-bound anion of around 157.3 meV (and a UMP2//UHF value of 162.2 meV), which is slightly lower than **III**, but still much higher than the non-water, and single water case. Interestingly, **III** and **IV** possess very similar VDE values upon hydration, as the table shows.

Extending the molecular surface to three cyclohexane rings (which contains six OH groups and is depicted as **V** in the figures) causes the vertical detachment energy to increase to around 196.9 meV at the UHF/3-21G* level of theory. Our single point UMP2//UHF results yield a VDE of 200.6 meV for this system, which is slightly higher in stability. This value is higher than the lastly discussed example, and can be accounted for by the extra hydrogen atoms as well as OH groups that create localized charge pockets. In the next molecular surface, we have computed the VDE of the four cyclohexane ring, eight OH group system (structure **VI**). As the table shows the UHF VDE has now increased to around 251 meV (UMP2//UHF value of 249.9 meV), which is much higher than the single water case, as well as the AISE situation.

If the surface is further extended to five cyclohexane rings (species **VII**) and six cyclohexane rings (**VIII**) the VDE values of the resulting complexes are quite similar. For **VII** and **VIII** we obtain UHF VDE values of around 347.2 and 364.3 meV, respectively. Our UMP2//UHF calculations yield VDE values of 343.8 meV and 359.9 meV for species **VII** and **VIII**, respectively. While these values are substantially higher than the previous systems, the differences become smaller as the systems get larger.

4. Conclusions

In this paper, we have described the ability of the water dimer to stabilize excess electrons on molecular surfaces.

Consistent with previous studies, we have shown that as the number of OH groups and the size of the surface increases, the VDE values of the complex should also increase [5, 6]. We proposed two models for the way in which the water dimer can act to stabilize electron density on these extended molecular frameworks. The first consists of a top-attack scheme in which the water can come in from the top and complex with the surface to form an AISE anion. The second case is for bottom-attack by water, which results in the formation of dipole-bound anions. These two situations were the only stable anions that were located for these systems.

While, the dipole-bound anion (resulting from bottom-attack) is more stable than the AISE anion (resulting from top-attack) the latter case is important and must be considered. The resulting complexes that result in AISE anions generally form from thermodynamic and kinetic factors that yield short-lived molecular complexes between two monomers that are connected via an excess electron [3, 4]. It is important to recognize that molecular complexes that form between two polar groups, such as an AISE anion, are experimentally viable species whose existence must be explored. The present work explores the possible formation of stable anions that form between dimers of polar compounds (i.e. $(\text{H}_2\text{O})_2$) and several molecular surfaces.

While the systems were optimized using the UHF approach, we have shown that the geometries generally do not change much for the anion systems as we increase the level of theory [3]. We have, however, included the results of single point UMP2//UHF calculations, which suggest that the VDE values are quite similar, and that while increased electron correlation may cause differences in the VDE values, the general trends remain the same. In any case, the excess electron is stable with respect to electron detachment, which is the main point that we are trying to address in this work. Since experimental structures for these species are not available it is not possible to compare them with any physically important sets of data.

The VDE values as a function of the number of cyclohexane rings (structures **I**, **IV–VIII**) are plotted in figure 3. As we can see, the top attack case (represented as a in figure 3) has smaller differences in VDE as the number of cyclohexane rings is increased than the bottom attack case (shown as b in the figure). However, in both cases, increasing the size of the system also yields greater electron stability.

Overall, the purpose of this study is not to compute very accurate VDE values, but to propose new models by which the water dimer can stabilize electron density on hypothetical molecular surfaces. When increasing the

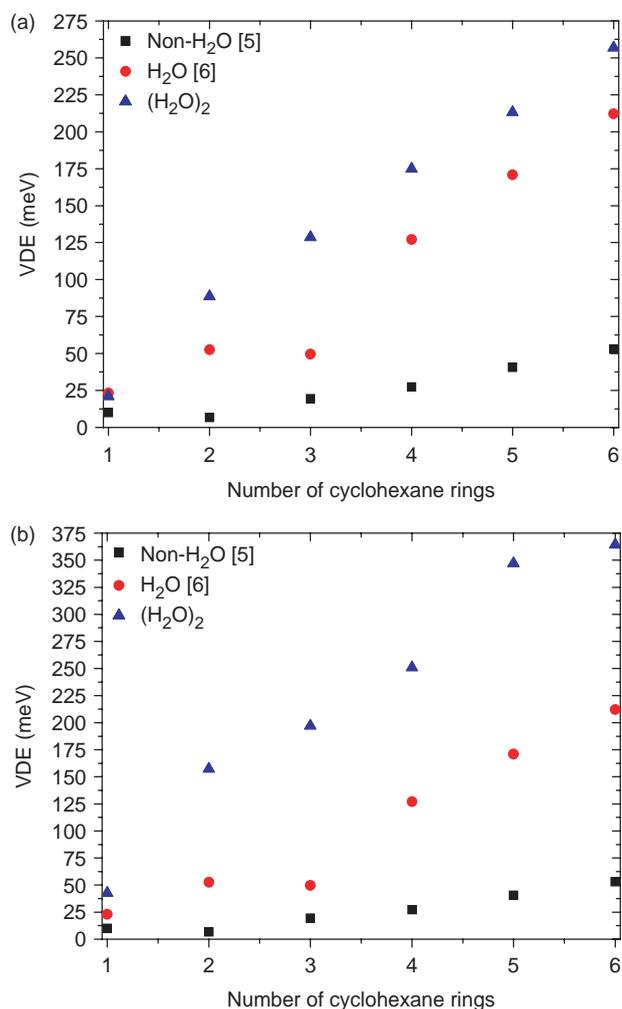


Figure 3. VDE values as a function of the number of cyclohexane rings (structures **I**, **VI–VIII**) for the top-attack case (a) and the bottom-attack case (b).

number of waters to three, four or even five we obtain ringed water clusters that do not possess high enough dipole moments to stabilize an electron in an AISE state. The presented calculations are significant since we believe that they can be applied to the modelling of larger molecular surfaces and can, hopefully, contribute to the design of novel charge conducting systems.

Acknowledgements

We would like to thank DGSCA and the UNAM for valuable computer resources and financial support as well as the NASA Astrobiology Institute (NAI) and the University of Arizona for supercomputer time.

References

- [1] A. F. Jalbout, C. A. Morgado, and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 317 (2004).
- [2] X.-F. Pang, H.-W. Zhang, and A. F. Jalbout, *J. Phys. Chem. Sol.* **66**, 963 (2005).
- [3] A. F. Jalbout and L. Adamowicz, *Adv. Quantum Chem.* **52**, Chapter 10 (2007).
- [4] M. Gutowski, C. S. Hall-Black, L. Adamowicz, J. H. Hendricks, H. L. de Clercq, S. A. Lyapustina, J. M. Nilles, S. J. Xu, and K. H. Bowen Jr, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 143001 (2002).
- [5] A. F. Jalbout and L. Adamowicz, *Mol. Phys.* **19**, 3101 (2006).
- [6] A. F. Jalbout, R. del Castillo, and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Letts.* **434**, 15 (2007).
- [7] A. Bialonska and Z. Ciunik, *Cryst. Eng. Commun.* **8**, 66 (2006).
- [8] G. Klesper and F. W. Röllgen, *Surf. Sci.* **422**, 107 (1999).
- [9] A. F. Jalbout, C. S. Hall-Black, and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 128 (2002).
- [10] M. J. Frisch *et al.*, *GAUSSIAN03, Revision B.05* (Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 2003).
- [11] I. Anusiewicz, M. Sobczyk, J. Berdys-Kochanska, P. Skurski, and J. Simons, *J. Phys. Chem. A* **109**, 484 (2005); I. Anusiewicz, J. Berdys-Kochanska, C. Czaplewski, M. Sobczyk, E. M. Daranowski, P. Skurski, and J. Simons, *J. Phys. Chem. A* **109**, 240 (2005).
- [12] H. M. Lee, P. Tarkeshwar, and K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **121**, 4657 (2004).
- [13] M. Haranczyk and M. Gutowski, *Angew. Chem. Int. English Edn* **44**, 6585 (2005).
- [14] S. D. Wetmore, R. J. Boyd, and L. A. Eriksson, *Chem. Phys. Lett.* **322**, 129 (2000).
- [15] N. Russo, M. Toscano, and A. Grand, *J. Comput. Chem.* **21**, 1243 (2000).

Journal of Theoretical and Computational Chemistry
Vol. 6, No. 3 (2007) 611–619
© World Scientific Publishing Company



WATER CLUSTER HYDRATION OF EXCESS ELECTRONS TRAPPED IN CHARGE POCKETS ON MOLECULAR SURFACES

A. F. JALBOUT* and R. DEL CASTILLO

Institución de Química
Universidad Nacional Autónoma de México
México D.F.

Received 21 March 2007

Accepted 4 May 2007

In this paper, we explore the possibility of a small water cluster composed of three water molecules in forming stable dipole-bound anions with molecular surfaces. Our recent results show that charge pockets on surfaces can form by which OH groups situated on one side of the surface (that create hydrogen bonded networks) coupled to the hydrogen atoms on the opposite side of a surface can form positive charge pockets that attracts negative charge. These charge pockets from the molecular surfaces can align with the dipole moment generated by the small (H₂O)₃ cluster to increase the stability of the resulting dipole-bound anion.

Keywords: Excess electron traps; *ab initio*; extended molecular surfaces; vertical detachment energy; water trimer; charge pockets.

1. Introduction

The design of novel electron traps has been the focus of various research efforts in the last few years. These studies attempt to investigate novel ways in which electrons can be trapped in molecular systems. Applications of such research include the development of electron conduits and also in branches of nanotechnology.

A recent advancement in the search for novel electron traps are molecular “tweezer” systems¹ composed of hydrogen fluoride (HF) monomers. In these clusters the internal structure of the HF subunits allows for electrons to be trapped in-between their polar hydrogen bonds. These systems have been shown to be stable with respect to electron detachment and their stability can be attributed to unique geometrical arrangements that they possess. Several studies have demonstrated that spectroscopy of species with extended hydrogen bonded networks can be affected by the fields² induced through their internal dipole moments.

*Corresponding author.

When electrons are trapped in-between polar hydrogen bonds as well as in-between polar molecular clusters the resulting anions have been identified as “Anions with Internally Suspended Electrons” or AISE for short.³ It is important to recognize that AISE anions are temporary, and will probably be observed experimentally in minute quantities. They generally undergo transformations to yield hydrogen bonded complexes between two polar molecules.

In a recent study, we developed a series of surfaces which had extended OH hydrogen bonded networks on one side of the surface, and hydrogen atoms on the opposite side of the surface. The uneven placement of the OH groups coupled to the hydrogen atoms on the opposite side of the surface creates positive charge pockets which can attract excess electrons.⁴

These molecular surfaces can be of experimental relevance to investigations of charge conducting complexes that possess internal hydrogen bonding networks.⁵ Also, if we can understand the chemical reactivity and electron solvation of these surfaces, insights into ion-transfer chemistry can be explained to a greater extent.⁶

We have started to study solvation at these molecular surfaces in several recent works. The high dipole moment of H_2O ⁷ has allowed us to successfully hydrate electrons on molecular surfaces. We then extended this study to see the additive nature of hydration with an analysis of $(\text{H}_2\text{O})_2$ solvation of molecular surfaces.⁸ Our calculations suggested that two configurations were feasible in dimerized water solvation, the top-attack and bottom-attack cases. In the top-attack case one water comes in from above and forms an AISE anion with the surface. In the latter case, the bottom-attack situation, the incoming water attacks the first water from the bottom to yield a dipole-bound anion. In the first case, AISE formation is possible since the dipole moments of the two species face each other and create a charge pocket in-between their cavity that attracts excess negative charge. In the bottom-attack situation, the water molecules align with the dipole moment of the surface to yield a dipole bound anion.

In this work we have selected the water trimer species to simulate the effects of excess water hydration on molecular surfaces. Since the water trimer is more stable in a ringed configuration, that is the particular case that we will consider in this work. Interestingly, the water trimer only forms an AISE anion in one of the molecular species. In the other molecular surfaces, the water trimer ring cluster aligns its dipole moment with that of the surface under consideration to form relatively stable dipole-bound anions. This effect will be described herein.

2. Calculations and Discussion

The quantum chemical computations carried out in this work were performed with the GAUSSIAN03 codes.⁹ Since the molecular species were large in size, the geometry optimizations were performed with the spin-unrestricted Hartree–Fock (UHF) method. Due to the similarity in the structures of the neutral and anion systems we have calculated the vertical detachment energy (VDE) instead of the electron²

affinity (EA). In our recent work,⁴ it was shown that the VDE values (difference in energy between the anion structure and the neutral structure at the anions geometry) and the electron affinity (difference in energy between the optimized anion structure and the optimized neutral structure) have minimal differences in their values.

In the table we have used electron volts (eV) since we are trying to correlate the calculated values to experimental quantities. Typically, these units are used for since they are experimentally important. We have incorporated three decimal points, because the calculations performed at this level of theory are unable to provide higher precision. Additionally, the VDE values are used to qualitatively describe the changes in anion stability as the cluster size increases, and are not meant to be quantitatively correct. Since the systems are artificially designed, it would serve no purpose to report highly accurate VDE values. Computations at the MP2 level¹² using special basis functions^{13,14} have demonstrated that our results are qualitatively correct and can be trusted in the study of the physical principle described herein.

While the EA values were not computed, it is known¹⁰ that the VDE is an upper limit of the EA, and they can be directly correlated to each other. In our previous study,⁴ it was demonstrated that the EA and VDE are closely related since the anion systems under consideration maintain geometries similar to the neutral states. For calculations of solvated electron states,¹¹ it was shown that due to the fact that the final geometries are different in the neutral and anion states, the VDE and EA values should differ more significantly. However, in the current systems, the complexes formed are van der Waals species and the anion and neutral geometries remain virtually identical. We have performed sample calculations on the current systems and the VDE/EA gap was shown to be insignificant.

The UHF method was used in conjunction to a 3-21G* basis set with six diffuse Gaussian sp-shells with exponents equal to 0.01, 0.002, 0.0004, 0.00008, 0.000016, and 0.000032, and a p-shell with exponent 0.036 that have been placed away from the molecule. The new basis set will be labeled as 3-21G*X in the remainder of the discussion. The exact placement of these basis functions was allowed to optimize in the geometry optimization algorithm. The final location of the diffuse Gaussians is at the point where the LUMO is allowed to become more negative that will lower the total energy of the molecular cluster.

In our previous work,⁴ we described a series of molecular surfaces which were capable of adequately attaching excess electrons in dipole-bound anion states. These surfaces possessed extended hydrogen bonded networks on one side and hydrogen atoms on the opposite side. The uneven distribution of the OH groups coupled to the hydrogen atoms on the opposing side of the surface produced positive charge pockets to form. In that work, we considered a series of cyclohexane and cyclooctane molecular surfaces. For the cyclooctane surfaces, we considered a four OH and six OH case, to see the effects of increasing dipole moment on the anion stability. In the cyclohexane case we considered a four

OH case (that had a single cyclohexane ring), five OH case (with two cyclohexane rings), six OH case (with three cyclohexane rings), eight OH case (that had four cyclohexane rings), a ten OH case (that possessed five cyclohexane rings), and also an OH case with six cyclohexane rings. The size of the ring and the number of OH groups were chosen for various reasons. Smaller rings could not be adapted due to the fact that extended OH networks could not be attached to the base due to steric hindrance. Without these OH groups the dipole moments were not high enough to successfully attach excess electrons in dipole-bound anion or AISE states. The number of OH groups chosen has to do with the fact that this is the minimum number of OH groups needed for stable dipole-bound anions to form. The advantage of extended cyclohexane surfaces is that they can form extended linear sheets similar to diamond surfaces when used in the chair configuration.⁴

Figure 1 depicts the graphical representation of all structures as well as the HOMO plots of the excess electron density. Table 1 presents the energies of the anion systems (Anion//Anion), energies of the neutral systems at the anions geometry (Neutral//Anion), and the VDE (vertical detachment energy) which is defined as the difference between the Anion//Anion and Neutral//Anion values. Also shown are the VDE values of the dipole-bound anions of the hydrocarbon surfaces,⁴ the single water hydrated surface,⁷ and the water dimer solvated anion surface.⁸ We also display the dipole moment (μ) in D for the studied systems. These values were incorporated to study the effect of the dipole moment on the resultant VDE quantities.

In our recent work,⁷ we demonstrated that trimerized water hydration was capable of forming an AISE anion as structure **I** represents (which is extracted from that work). As the figure shows the intermolecular separation is around 10.3 Å with a VDE of 0.02 eV. This value was lower than water solvation by the single water and water dimer species. However, it was still shown to be more stable than the non-water molecular surface. Also, as the figure demonstrates the hydrogen atoms of the water cluster point toward the electron density to contribute to the charge pocket that forms in-between the surface and the water trimer.

If we extend the cyclohexane surface or consider the cyclooctane cases, we now get a very different situation. In these cases the water cluster now aligns its dipole moment with the surface to yield dipole-bound anions, similar to the bottom-attack species from the water dimer case. The typical distance between the water cluster and the surface is between 2–3 Å, suggesting that the close proximity allows for maximal alignment of the two dipole moments in efforts to stabilize the excess electron.

In the cyclooctane case with four OH groups (species **II**), we can see that the general trend has been changed from that of **I**. In this case the water cluster is closely located near the surface, with the hydrogen atoms of the cluster pointing toward the excess electron density. The positive charge of the hydrogen atoms coupled to the alignment of the two dipole moments of the interacting species, permits the charge pocket to be more positive attracting the excess negative charge

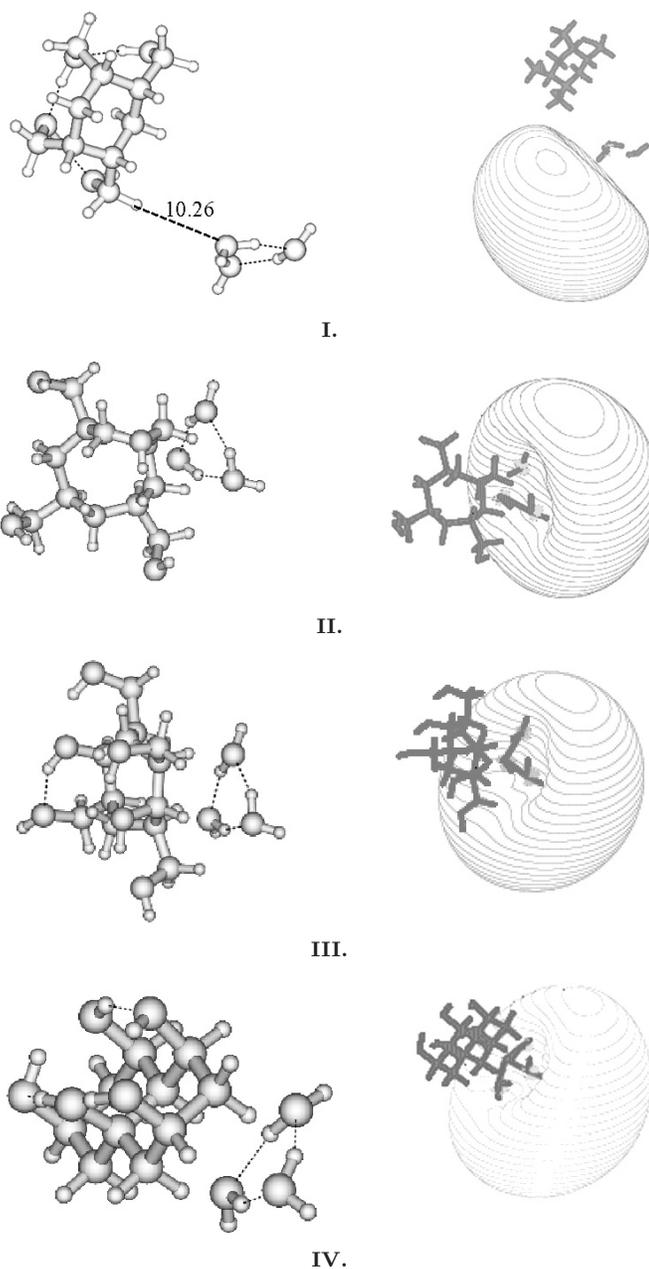
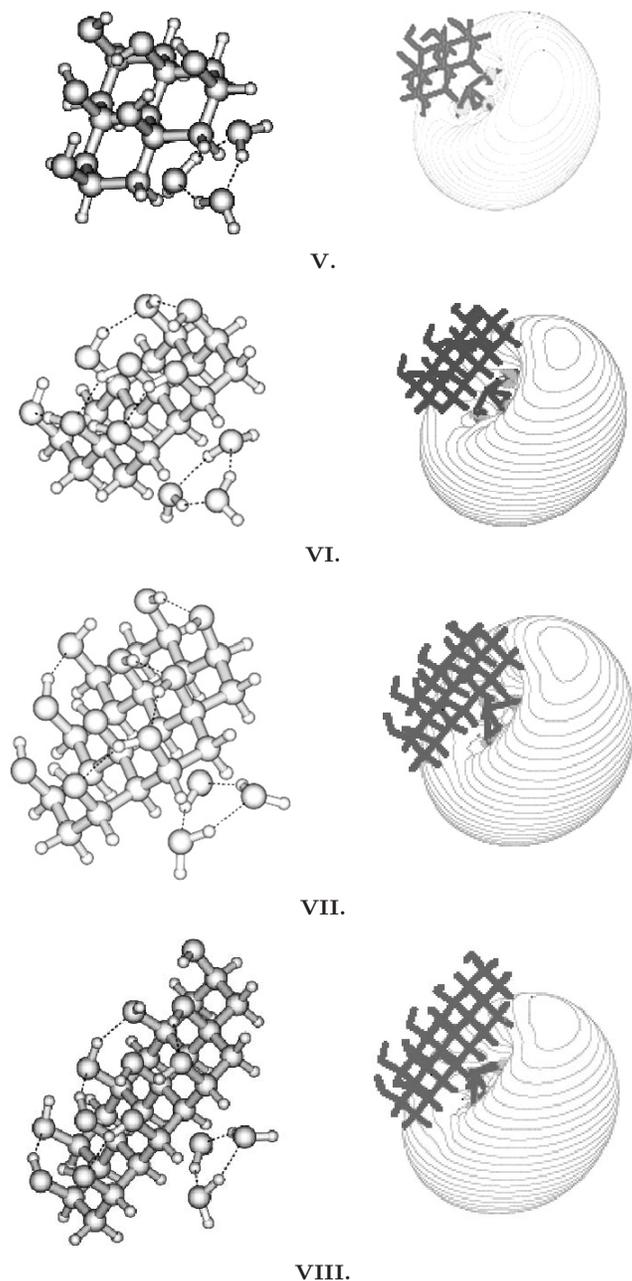


Fig. 1. UHF/3-21G*X anion structures and HOMO plots for the cyclohexane (with four OH groups) $(\text{H}_2\text{O})_3$ complexes denoted as **I** and cyclooctane structures with four and six OH groups (**II**, **III**) as well as the generalized surfaces of cyclohexane with five (two cyclohexane rings), six (three cyclohexane rings), eight (four cyclohexane rings), ten (five cyclohexane rings), and 11 OH (six cyclohexane rings) groups denoted as **V**, **VIII**, respectively. Note that distances for **I** are shown since the water cluster solvates the excess electron density at a larger distance from the surface.

616 *A. F. Jalbout & R. del Castillo*Fig. 1. (*Continued*)

strongly. The VDE of this species is around 0.099 eV which is higher than the AISE anions (resulting from single water hydration as well as top-attack water dimer hydration) as well as the isolated molecular surface. However, it is still lower than the dipole-bound anion resulting from bottom-attack solvation by the water dimer.

Table 1. Total energies in hartrees/particle calculated at the UHF/3-21G*X level of theory for structures shown in Fig. 1, where A is the top-attack species, and B is the bottom-attack species. Note that Anion//Anion is the anion geometry at its equilibrium geometry and Neutral//Anion is the energy of the neutral structure at the anions geometry. The VDE is the vertical detachment energy (eV), which is the difference between the Anion//Anion and the Neutral//Anion energies. In addition, the VDE values for previously examined dipole bound anions⁵ of the non-water hydrocarbon systems are shown and those with one water molecule⁶ are also presented.

	μ	Anion//Anion	Neutral//Anion	Surface ⁴	H ₂ O ⁷	(H ₂ O) ₂ ⁸	(H ₂ O) ₃
I	4.2	-912.7845674	-912.7838714	0.010	0.023	0.021 ^a 0.043 ^b	0.019
II	5.4	-990.3866997	-990.3830704	0.005	0.026	0.055 ^a 0.106 ^b	0.099
III	9.6	-1139.3067905	-1139.3005005	0.009	0.053	0.063 ^a 0.170 ^b	0.171
IV	5.5	-986.1375169	-986.1328449	0.007	0.053	0.089 ^a 0.157 ^b	0.127
V	7.4	-1175.8857296	-1175.8793303	0.019	0.050	0.129 ^a 0.197 ^b	0.174
VI	8.3	-1440.1125042	-1440.1041784	0.027	0.127	0.175 ^a 0.251 ^b	0.227
VII	9.2	-1704.3199091	-1704.3089884	0.041	0.171	0.213 ^a 0.347 ^b	0.297
VIII	9.9	-1894.0784275	-1894.0663813	0.053	0.212	0.257 ^a 0.364 ^b	0.328

^aTop-attack of the water dimer.

^bBottom-attack of the water dimer.

The reason has to do with the fact that while it is stable, the trimer has a lower dipole moment than the water dimer, which ultimately decreases the affinity of the electron for the molecular cluster. Increasing the number of OH groups to six (structure **III**), causes a significant rise in the VDE to around 0.17 eV that is higher than any of the previously studied hydrated molecular surfaces. Interestingly the dipole moments for species **II** and **III** are higher than that for **I** which is directly correlated to the increase in the value of the VDE.

Now, if we consider the two cyclohexane ring case with five OH groups (**IV**) we obtain a species with a VDE of around 0.13 eV that is lower than the bottom-attack water dimer case. It is still higher, however, than the AISE anions formed from single and dimerized water hydration as well as the non-hydrated surface. As Fig. 1 shows, the general pattern is obeyed by which the hydrogen atoms of the cluster act to increase the positive charge pocket, stabilizing the excess electron. For this system we obtain a dipole moment of 5.5 D which is higher than species **I** which leads to a higher VDE. It is more logical to compare the VDE and dipole moments of the systems with increasing number of cyclohexane rings because we are trying to demonstrate changes in anion stability as the molecular surfaces increase in size.

Increasing the number of rings to three and the OH groups to six (species **V**) causes a rise in the VDE to 0.17 eV similar to species **III**. This VDE is again higher than the VDE of AISE anions as well as the non-hydrated surface, but lower than

the dimerized water solvated anion state. Again, this can be attributed to the lower dipole moment of the water trimer. The dipole moment now increases to 7.4 D as a result of the extra OH groups added to the molecular framework.

Further increase in the size of the surface to four rings with eight OH groups (**VI**) causes a rise in the VDE to 0.27 eV. As Fig. 1 again demonstrates, the same trend is observed, whereby the water trimer also acts to stabilize excess electronic charge. In the five ring, ten OH case (**VII**), the VDE increases to 0.30 eV with the same physical characteristics observed by which the hydrogen atoms of the cluster point toward the HOMO density stabilizing the electron. Now in this species the dipole moment is 8.3 D which is higher than that of the previous example and as a result leads to greater anion stability.

In the final case that we will consider, we will see the effect of electron stability on the six cyclohexane ring, eleven OH species (denoted as **VIII**) complexed to the water trimer. In this case the VDE rises to about 0.32 eV, which is a significant improvement over the previously studied anions resulting from water trimer hydration of the surface. Interestingly, since the dipole moments are similar in magnitude for **VII** and **VIII**, this yield smaller differences in the VDE values which is evident from Table 1.

As Table 1 shows, the dipole moments can be correlated to highly polar organic molecules.¹⁵ One must take into consideration that the HF method is known to provide errors in the calculation of dipole moments and should only be used as a guide for the description of the qualitative changes in dipole moments as a function of the VDE values. The general trend observed is that as we increase the size of the molecular surface, the stability of the anion will also increase.

3. Summary

In this work we have seen the effect of electron stabilization by a small water cluster (namely $(\text{H}_2\text{O})_3$). This is the first account by which water cluster hydration on a molecular surface has been studied. Preliminary calculations suggest that increasing the number of water molecules only decreases the stability of the anion formed. This has to do with the fact that the dipole-moment of the resulting clusters are too low to favorably stabilize excess electrons. It was also demonstrated that as the dipole moment of the system increases, so does the VDE. Therefore, the two quantities are thereby correlated, which is logical considering the fact that as the dipole moment increases the anion will be more strongly attracted to a dipole-bound anion state.

Interestingly, from the figures it was observed that the hydrogen atoms of the small water cluster pointed in the direction of the density of the excess electron. This suggests that the partial positive charge of the hydrogen atoms increases the size of the charge pocket resulting from the alignment of the dipole-moments between the water trimer and the molecular surface. The electron was shown to be relatively stable with respect to electron detachment, although the dipole-bound anions formed in the water dimer case were higher in stability. This can be attributed to the

increased dipole moment of the water dimer versus the ringed water trimer cluster. The only water trimer-surface species that was more stable than its dimer counterpart was the cyclooctane ring with six OH groups (species **III**). This variation could be attributed to the improved alignment of the dipole moments of the water trimer relative to the water dimer case.

We hope that these calculations shed some light on the ability of small water cluster to stabilize electron density on molecular surfaces. There are no previous accounts that allude to this possibility; so we believe that these calculations are useful and insightful from the physical point of view.

Acknowledgments

We would like to thank DGSCA and the UNAM for the valuable computer resources and financial support, and the NASA Astrobiology Institute (NAI) and the University of Arizona for supercomputer time. Professor Ludwik Adamowicz is thanked for useful discussions.

References

1. Jalbout AF, Morgado CA, Adamowicz L, *Chem Phys Letts* **383**:371, 2004.
2. Pang X-F, Zhang H-W, Jalbout AF, *J Phys Chem Sol* **66**:963, 2005.
3. Jalbout AF, Adamowicz L, *Adv Quant Chem* **52**:233, 2007.
4. Jalbout AF, Adamowicz L, *Mol Phys* **19**:3101, 2006.
5. Bialonska A, Ciunik Z, *Cryst Eng Commun* **8**:66, 2006.
6. Klesper G, Röllgen FW, *Surf Sci* **422**:107, 1999.
7. Jalbout AF, Castillo R, Adamowicz L, *Chem Phys Letts* **434**:15, 2007.
8. Jalbout AF, Castillo R, Adamowicz L, *Mol Phys* **105**:1–8iFirst, 2007.
9. Frisch MJ, *et al.*, *GAUSSIAN03*, Revision B.05, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 2003.
10. Gutowski M, Hall CS, Adamowicz L, Hendricks JH, de Clercq HL, Lyapustina SA, Nilles JM, Xu S-J, Bowen KH, *Phys Rev Lett* **88**:143003, 2002.
11. Jalbout AF, Hall-Black CS, Adamowicz L, *Chem Phys Letts* **354**:128, 2002.
12. Jalbout AF, *Chem Phys Letts* **440**:45, 2007.
13. Herbert JM, Head-Gordon M, *J Phys Chem A* **109**:5217, 2005.
14. Herbert JM, Head-Gordon M, *Phys Chem Chem Phys* **8**:68, 2006.
15. Graham STW, *Organic Chemistry*, 8th edn., John Wiley and Sons, 2004.

Referencias

- [1]. R. Carbo y J.M. Riera. *A general SCF Theory* in Lecture Notes in Chemistry Vol.5
Editors: G Berthier, MJS Dewar, H Fischer, K Fukui, H Hartmann, HH Jaffé, J Jortner,
W. Kutzelnigg, K. Ruedenberg, Es Scrocco. Springer Verlag Berlin 107 (1978).
- [2]. A. Szabo N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry* Dover Mineola (1996).
- [3]. I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall (1991).
- [4]. C.C.J. Roothaan. *New developments in molecular orbital theory*. Rev. Mod. Phys. 23
(1951), 69.
- [5]. C Eckart. *The theory and calculation of screening constants*. Phys. Rev 36. (1930),
878
- [6]. S Gasiorowicz. *Quantum Physics*. Jon Wiley and Sons, Inc. (1974)
- [7]. CHR. Møller and M.S. Plesset. *Note on an Approximation Treatment for Many-
Electron Systems*. Phys. Rev. 46 (1934), 618
- [8]. A. F. Jalbout y L. Adamowicz. *Electron Attachment to DNA Bases Complexes*. Adv.
Quantum Chem 52 (2007) 231
- [9]. I. Anusiewicz, M. Sobczyk, J. Berdys-Kochanska, P. Skurski, J. Simons, J.Phys.
Chem. A, 109 (2005) 484.; I. Anusiewicz, J. Berdys-Kochanska, C. Czaplewski,
M. Sobczyk, E.M. Daranowsk, P. Skurski, J. Simons, 109 (2005) 240.
- [10]. H.M. Lee, P. Tarkeshwar, K.S. Kim, J. Chem. Phys., 121 (2004) 4657.
- [11]. M. Haranczyk, M. Gutowski, Angew. Chem. Int. Engl. Ed., 44 (2005) 6585.
- [12]. J. Wiley, J. Robinson, S. Ehdai, E. Chen, E. Chen, W. Wentworth, Biochem.
Biophys. Res. Commun., 180 (1991) 841.

-
- [13]. E. Chen, J. Wiley, C. Batten, W. Wentworth, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 88.
- [14]. D. Svozil, P. Jungwirth, Z. Havlas, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 69 (2004) 1395.
- [15]. D.M.A. Smith and L. Adamowicz, *Theoretical Prospect of Negative Ions*, Editor J. Kalcher, Research Signpost, (2002) 139.
- [16]. D.M.A. Smith, J. Smets, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 5784.
- [17]. A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Letts.*, *in press*^(CPLETT-05-2448)
- [18]. J. Smets, D.M.A. Smith, Y. Elkadi, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 9152.
- [19]. D.M.A. Smith, J. Smets, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 5784.
- [20]. D.M.A. Smith, J. Smets, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 4309.
- [21]. A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 1071.
- [22]. A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 1033.
- [23]. M. L. Nugent, L. Adamowicz, *Mol. Phys.*, 103 (2005) 1467.
- [24]. A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *J. Mol. Struct.*, 605 (2002) 93.
- [25]. A.F. Jalbout, J. Smets, L. Adamowicz, *Chem. Phys.*, 273 (2001) 51.
- [26]. J. Smets, A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Letts.*, 342 (2001) 342.
- [27]. J.D. Watson, F.H.C. Crick, *Nature*, 171 (1953) 964.
- [28]. N. Oyler, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 11122.

-
- [29]. M. Gutowski, C.S. Hall, L. Adamowicz, J. Hendricks, H. De Clercq, S. Lyapustina, J. Nilles, S. Xu, K. Bowen, Phys. Rev. Letts., 88 (2002) 143001.
- [30]. A.F. Jalbout, C.S. Hall-Black, L. Adamowicz, Chem. Phys. Letts., 354 (2002) 128.
- [31]. A.F. Jalbout, C. A. Morgado, L. Adamowicz, Chem. Phys. Letts., 383 (2004) 317.
- [32]. C.S. Hall, L. Adamowicz, J. Phys. Chem. A, 106 (2002) 6099.
- [33]. A.F. Jalbout, K. Y. Pichugin, L. Adamowicz, Chem. Phys. Letts., 376 (2003) 799.
- [34]. M. Gutowski, C.S. Hall, L. Adamowicz, J. Hendricks, H. De Clercq, S. Lyapustina, J. Nilles, S. Xu, K. Bowen, Phys. Rev. Letts., 88 (2002) 143001.
- [35]. A.F. Jalbout, C. A. Morgado, L. Adamowicz, Chem. Phys. Letts., 383 (2004) 317.
- [36]. A.F. Jalbout, C.S. Hall-Black, L. Adamowicz, Chem. Phys. Letts., 354 (2002) 128.
- [37]. C.A. Morgado, K. Y. Pichugin, L. Adamowicz, Chem. Phys. Letts., 389 (2004) 19.
- [38]. C.A. Morgado, K. Y. Pichugin, L. Adamowicz, Phys. Chem. Chem. Phys., 6 (2004) 2758.
- [39]. C.S. Hall, L. Adamowicz, Mol. Phys., 100 (2002) 3469.
- [40]. C.S. Hall, L. Adamowicz, J. Phys. Chem. A, 106 (2002) 6099.
- [41]. A.F. Jalbout, K. Y. Pichugin, L. Adamowicz, Eur. J. Phys. D, 26 (2003) 197
- [42]. S. Stepanian, A.F. Jalbout, C.S. Hall, L. Adamowicz, J. Phys. Chem. A, 107 (2003) 7911.
- [43]. E. San Fabián Maroto. *Química Cuántica Avanzada*. Alicante 2007

-
- [44]. J.A. Pople, R. Krishnan, H.B.Schlegel y J.S. Binkley, *Int. J Quantum Chem.:* Quantum Chem Symp. 13, 225, (1977)
- [45]. A. Szabo N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry* Dover Mineola 1996.
- [46]. A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *Mol. Phys.*, 19 (2006) 3101.
- [47]. M.J. Frisch et. al., GAUSSIAN03, Revision B.05, Gaussian Inc., Pittsburg, PA 2003.
- [48]. I. Anusiewicz, M. Sobczyk, J. Berdys-Kochanska, P. Skurski, J. Simons, *J.Phys. Chem. A*, 109 (2005) 484.; I. Anusiewicz, J. Berdys-Kochanska, C. Czaplewski, M. Sobczyk, E.M. Daranowsk, P. Skurski, J. Simons, 109 (2005) 240.
- [49]. H.M.Lee, P. Tarkeshwar, K.S.Kim, *J. Chem. Phys.*, 121 (2004) 4657.
- [50]. M. Haranczyk, M. Gutowski, *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, 44 (2005) 6585.
- [51]. S.D. Wetmore, R.J. Boyd, L.A. Eriksson, *Chem. Phys. Lett.*, 322 (2000) 129.
- [52]. N. Russo, M. Toscano, A. Grand, *J. Comput. Chem.*, 21 (2000) 1243.
- [53]. A.F. Jalbout, C.A. Morgado, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Letts.*, 383 (2004) 317.
- [54]. A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Letts.*, 420 (2006) 209.
- [55]. A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Letts.*, 420 (2006) 221.
- [56]. A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *Adv. Quant. Chem.*, 52 (2006), Chapter 10.
- [57]. A.F. Jalbout, L. Adamowicz, *Mol. Phys.*, 19 (2006) 3101.
- [58]. A.F. Jalbout, C.S. Hall-Black, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Letts.*, 354 (2002) 128.