

Interpretación de la partición de la energía de muchos cuerpos en agregados de agua formados por la interacción de enlace de hidrógeno

H. Diez y Riega, R. Almeida y L. Rincón

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes,
La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela

Recibido el 24 de noviembre de 2003; aceptado el 15 de abril de 2004

En este trabajo se emplea un método general para descomponer la energía de enlace de agregados moleculares[1], en el cual la energía de enlace se expresa como una suma de contribuciones de pequeños subagregados. Para discutir la formación de agregados de agua, $(H_2O)_n$, con $n = 1 - 6$. Los cálculos han sido realizados a nivel DFT/B3LYP, obteniéndose que las contribuciones no aditivas son indispensables para la descripción correcta de los conglomerados formados por enlaces de hidrógeno. Las contribuciones más importantes son las de tres cuerpos y, en promedio, las contribuciones de seis cuerpos son tan significativas como las de tres.

Descriptores: Efectos cooperativos; partición de la energía para sistemas de muchos cuerpos; agregados de agua; enlace de hidrógeno.

A general energy decomposition method for molecular clusters proposed in the literature¹, which expresses the binding energy as a partition on smaller subcluster's contributions, is employed in this work, to perform an energy binding partition of water clusters, $(H_2O)_n$, $n = 1 - 6$. Computational calculations were made at DFT/B3LYP level. Our results show that non-additive contributions are indispensable to obtain a correct description of the H-bonding clusters, being the total 3-body contribution the most important one, and, in average, the 6- and 3-body non-additive contributions are comparable.

Keywords: Cooperativity; Many body energy partition; water clusters; hydrogen bonding.

PACS: 31.50.Bc; 31.15.-p

1. Introducción

El enlace de hidrógeno (EH) es probablemente uno de los tipos más importantes de interacciones intermoleculares presentando propiedades de direccionalidad y anisotropía, debiendo esto al hecho que, las interacciones físicas que contribuyen al EH son, por un lado, de origen puramente electrostáticas (incluyendo las de polarización); y por otro, de carácter covalente. Recientemente la importancia de éstas ha sido evidenciada experimentalmente[2,3], demostrándose que son en buena medida responsables de las características especiales de los EH[4]. Nótese que en la definición tradicional de los EH las contribuciones covalentes no son consideradas[2], y el reconocimiento de estas contribuciones ha resultado altamente controversial.

El objetivo de este trabajo es estudiar la naturaleza de los efectos cooperativos en agregados de agua formados por enlaces de hidrógeno, para ello se ha empleado un método de partición de la energía de enlace en contribuciones de subagregados más pequeños. Los sistemas escogidos van del dímero al hexámero de agua $(H_2O)_n$, $n = 2 - 6$.

2. Partición de la energía de muchos cuerpos para la interpretación de cooperatividad en agregados por enlace de hidrógeno

La metodología implementada por Rincón, Almeida y García-Aldea (RAG)[1], está basada en los trabajos de Xantheas[5]. Para ilustrar el método, considerese un agregado de dos cuerpos, un dímero de agua $(H_2O)_2$, que se denotará por (12), donde (1) y (2) son sus dos unidades

(monómeros). En un primer paso, cada monómero se distorsiona desde su geometría de equilibrio hasta alcanzar la geometría correspondiente al dímero; esta energía de distorsión se denota $D_2(1)$ (o $D_2(2)$), y es calculada como la diferencia entre la energía del monómero con la geometría del dímero, $E(1)_2$ y la misma energía con su geometría de equilibrio, $E(1)_w$:

$$D(1)_2 = E(1)_2 - E(1)_w, \quad (1)$$

claramente, la energía de distorsión es siempre desestabilizante y crece con la fuerza del EH.

En un segundo paso, se permite la interacción de los monómero para formar el agregado debido a las interacciones electrostáticas, de polarización, intercambio y transferencia de carga entre los monómeros distorsionados. A todas estas energías de interacción se les agrupa en la energía de resonancia del dímero, $\beta_2(12)$. Así, la energía de enlace, $\Delta E(12)$ viene dada por:

$$\Delta E(12) = D(1)_2 + D(2)_2 + \beta_2(12), \quad (2)$$

la energía de enlace ha sido calculada a través de $\Delta E(12) = E(1)_w + E(2)_w - E(12)$. Donde, $E(12)$ es la energía del dímero en su geometría de equilibrio.

Para agregados mayores, el esquema es el mismo, y al aumentar el tamaño, aparecerán nuevos términos que incluyen las contribuciones de subagregados cada vez más grandes, calculados en la geometría relajada del confórnero; es decir, cada agregado de n miembros dependerá de las contribuciones de subagregados que van desde 1 hasta $n - 1$ monómeros. Así, siguiendo este esquema, la energía de resonancia para un agregado de n unidades, será

TABLA I. Parámetros energéticos que caracterizan los conglomerados de agua. EH indica el número de enlaces de hidrógeno, n el de monómeros, $\Delta E_n/n$ y $\Delta E_n^{BSSE}/n$ la energía de enlace por monómero, con y sin la corrección por el error de la superposición del conjunto base; y $(\Delta E_n - \Delta E_{n-1})$ representa el incremento en la cooperatividad.

configuración	n	EH	$\Delta E_n/n$	$\Delta E_n^{BSSE}/n$	$\Delta E_n - \Delta E_{n-1}$	$\Delta E_n^{BSSE} - \Delta E_{n-1}^{BSSE}$
dímero	2	1	3.01	2.59		
trímero	3	3	5.99	5.48	11.93	11.26
tetrámero	4	4	8.03	7.08	14.17	11.90
pentámero	5	5	8.49	7.45	10.31	8.90
prisma	6	9	8.42	7.44	-0.07	7.41
bolsa	6	7	8.45	7.49	-0.04	7.69
bote	6	6	8.53	7.56	0.04	8.11
jaula	6	8	8.54	7.59	0.05	8.33
libro	6	7	8.73	7.75	0.25	9.25
silla	6	6	8.76	7.78	0.28	9.45

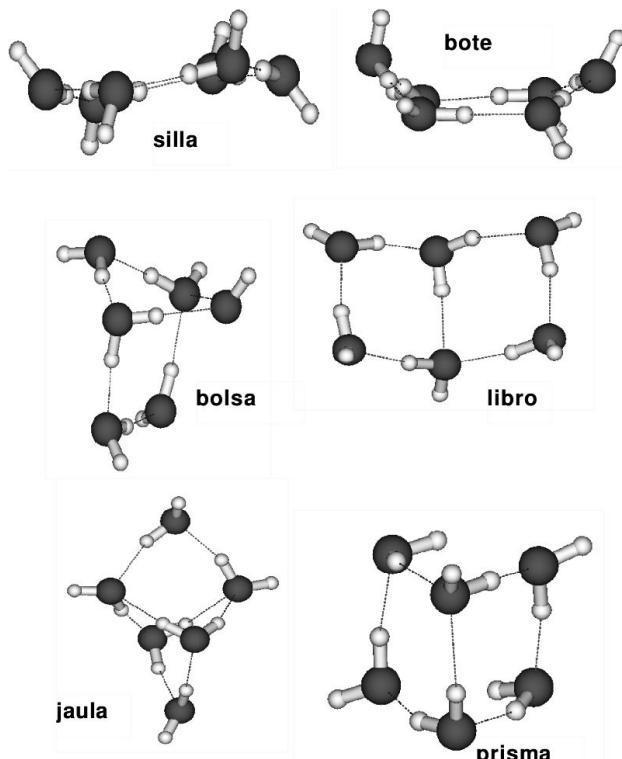


FIGURA 1. Hexámeros de agua.

$$\begin{aligned} \beta n = & \Delta E_n(ijk\dots n) - \sum_{i=1}^n D(i)_n - \sum_{i>j} \sum_{j=1}^n \beta_n(ij) \\ & - \sum_{i<j} \sum_{j<k} \sum_{k=1}^n \beta_n(ijk) - \dots \\ & - \sum_{i<j<k<\dots<(n-1)=1} \beta_n(ijk\dots(n-1)). \end{aligned} \quad (3)$$

3. Detalles Computacionales

Todos los cálculos se llevaron a cabo utilizando el programa de cálculo de estructura electrónica *Gaussian 98* [6] a nivel B3LYP/6-31++G(d,p)[7]. Se ha optimizado la geometría de cada agregado de agua (H_2O) $_n$, $n = 1 - 6$, sin ninguna restricción de simetría, seguido de un análisis de frecuencias vibracionales, de manera de asegurar que la geometría encontrada corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial.

Para cada agregado se procedió a realizar el análisis de muchos cuerpos, para esto se calculó la energía de cada subagregado con la geometría de equilibrio del agregado. Finalmente, los valores de ΔE_n son corregidos respecto al error de superposición de la base (BSSE) con el método de contrapeso (CP)[8].

En el caso del hexámero, se encuentra la transición entre conformaciones planas y tridimensionales, tomando en cuenta las conformaciones reportadas en la literatura como las más estables[3]: dos cíclicos (bote y silla); y cuatro tridimensionales: libro, jaula, bolsa y prisma, las cuales se muestran en la Fig. 1.

4. Resultados y Discusión

4.1. Las Energías de Enlace y la Cooperatividad

En la Tabla I se muestran las energías de enlace por monómero $\Delta E/n$ y sus equivalentes corregidas por el BSSE, $\Delta E^{BSSE}/n$. Para los hexámeros, la estructura más estable corresponde a la del confórmero más cercano a la planaridad, la silla, seguido del libro, la jaula, el bote, la bolsa y finalmente el prisma. Si el promedio se calcula por número de EH, esta tendencia se rompe, observándose que, a excepción del prisma, todas las estructuras ganan estabilidad extra por cada EH formado, con valores que van desde 0.3 hasta 2.7 Kcal/mol por EH por encima de la energía del

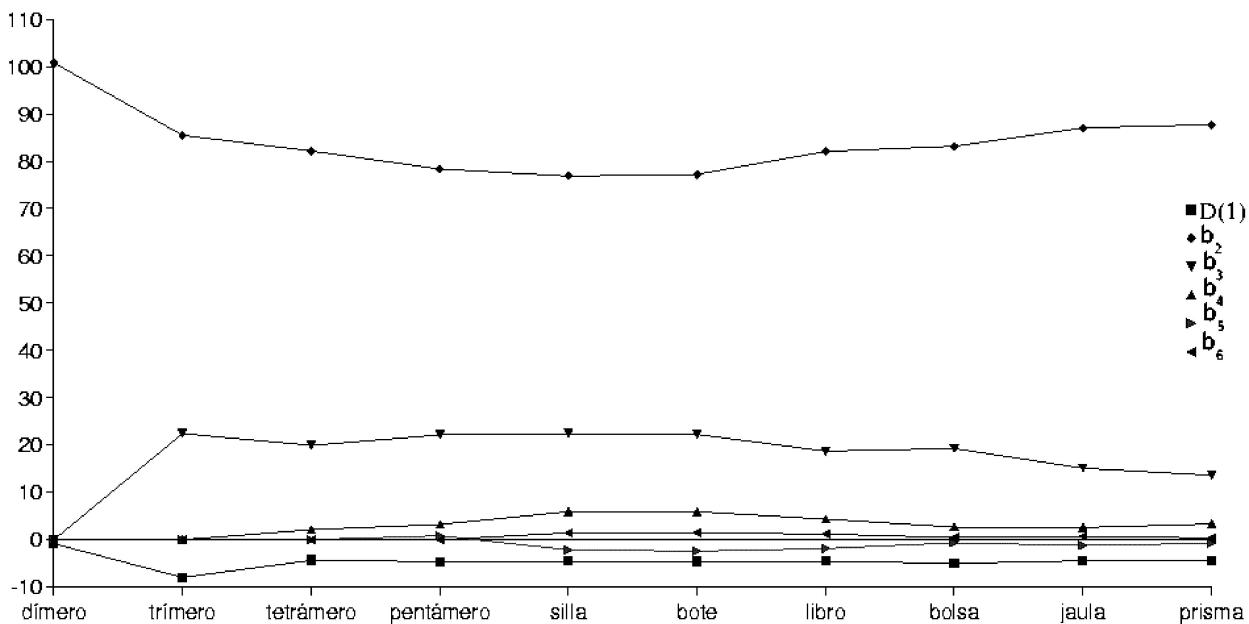


FIGURA 2. Contribuciones porcentuales de n -cuerpos a la energía de enlace (eje y) para cada agregado (eje x).

dímero; evidenciando de esta forma los efectos cooperativos debidos a los EH. Para los hexámeros esta ganancia decrece al aumentar grado de empaquetamiento de los conglomerados, ya que el número de EH presente también aumenta. Es de hacer notar que la máxima diferencia de energía entre los hexámeros es de 2 Kcal/mol, por lo que se podrían considerar cuasi-isoenergéticas.

El incremento en la cooperatividad, $(\Delta E_n - \Delta E_{n-1})^i$ (mostrado en la Tabla I), evidencia la existencia de efectos no aditivos. Si sólo existieran contribuciones de tipo electrostático en la formación de estos conglomerados, el valor obtenido debería ser independiente de su tamaño. Sin embargo, se observa un comportamiento no monótono con el tamaño del agregado, encontrándose un máximo para el tetrámero y un mínimo para el prisma. Este resultado indica que los sistemas aumentan su estabilidad debido a interacciones donde participan más de dos cuerpos y que son los responsables de la cooperatividad.

Para las estructuras tridimensionales este resultado no es constante, dependiendo de la posición en que el monómero se encuentra dentro del hexámero, así este resultado corresponde a valores promedios entre todos los valores calculados.

4.2. La descomposición de la Energía

El análisis de muchos cuerpos para las energías de enlace indican que los términos principalmente responsables de la estabilización (Fig. 2) son los correspondientes a las interacciones de dos y tres cuerpos. Se encuentra además que las contribuciones de cuatro y seis cuerpos son responsables

de menos del 10% de la estabilización total y que las contribuciones debidas a la distorsión de los monómeros y las correspondientes a cinco cuerpos son desestabilizadoras (en menos del 10% de la magnitud de ΔE). Si en lugar de las contribución total, para cada orden consideramos el valor promedio de las energías de resonancia, se tiene que la contribución de 6 cuerpos tiene valores estabilizadores comparables a la de 3; no obstante, el número de éstas es cuatro veces mayor, de ahí la diferencia en las contribuciones totales.

En general, las contribuciones no aditivas (contribuciones de tres o más cuerpos), aportan entre el 17 y el 27% del valor de la energía total del enlace.

5. Conclusiones

El método implementado para la descomposición de la energía de enlace en contribuciones de muchos cuerpos ha permitido explorar los efectos cooperativos existentes en agregados formados por EH, evidenciando la naturaleza de muchos cuerpos de estos efectos, y así la existencia de interacciones diferentes de las puramente electrostáticas. Al cuantificar las contribuciones de muchos cuerpos se revela la importancia de incluir contribuciones de alto orden para hacer una descripción adecuada de los agregados.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del CDCHT-ULA.

- *. El incremento en la cooperatividad, $\Delta E_n - \Delta E_{n-1}$, corresponde al proceso: $(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow (H_2O)_n$.
- 1. L. Rincón, R. Almeida y D. García-Aldea, “A Many-body Energy Partition for the Interpretation of Cooperativity in Hydrogen Fluoride Clusters” (Enviado a *Int. J. of Quantum Chem.*).
- 2. R. Ludwig. Angew, *Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 1808; H.S. Frank y W.Y. Wen, *Discuss. Faraday Soc.* **24** (1957) 133.
- 3. E.D. Isaacs *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 600; *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4445; D.W. Martin y Z.S. Derewenka, *Nat. Struc. Biolg.* **6** (1999) 403; S. Grzesiek *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **120** (1998) 8293; *J. Amer. Chem. Soc.* **121** (1999) 1601.
- 4. W.M Latimer y J. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.* **42** (1920) 1419.
- 5. S.S. Xantheas *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 7523.
- 6. M.J. Frisch *et al.*, *Gaussian 98* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
- 7. C. Lee, W. Yang y R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- 8. T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel y P.v.R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **4** (1983) 294.