

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y GLOBALES DE LOS LÍQUIDOS. APLICACIONES

Eduardo A. Castro

castro@dalton.quimica.unlp.edu.ar

CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 962, La Plata 1900, Argentina

RESUMEN

Se ofrece una visión resumida y actualizada a la vez de los avances en el estudio teórico de los efectos del solvente en las propiedades nucleares y moleculares. Luego de presentar el esquema general del procedimiento de cálculo, se discuten algunos problemas asociados a los distintos pasos de este método. Finalmente se analizan varios resultados recientes de espectros vibracionales, constantes de acoplamiento cuadrupolar nuclear y apantallamientos químicos en la resonancia nuclear magnética.

ABSTRACT

An abridgement and updated overview on the advances over the theoretical studies of solvent effects on nuclear and molecular properties is given. After introducing the general scheme of the calculation procedure, some problems associated with the different steps of the method are discussed. Finally, several recent results on vibrational spectra, nuclear quadrupole coupling constants and chemical shieldings in nuclear magnetresonance are analyzed.

INTRODUCCIÓN

En un trabajo anterior */I/* se ofreció una visión panorámica de los métodos teóricos para calcular las propiedades fisicoquímicas masivas de los líquidos. Se describió en términos generales el esquema global del procedimiento, analizándose algunos de los problemas inherentes a cada etapa de dicho procedimiento así como algunas de sus eventuales formas de superarlos. Finalmente se describieron varios resultados teóricos, los cuales se compararon con los datos experimentales y que, en términos generales, son satisfactorios para los sistemas pequeños. La natural continuación en el desarrollo de este tema es el de analizar el cálculo de las propiedades moleculares en la fase líquida o sea el efecto del solvente sobre las propiedades de las moléculas aisladas. Y precisamente, este es el objetivo de este artículo de divulgación y actualización científica. En los últimos años se han publicado varios esquemas para tener en cuenta los efectos del solvente en los cálculos químico-cuánticos y

actualmente algunos de ellos se encuentran implementados en programas de cómputo bien conocidos, tales como el GAUSSIAN y el SPARTAN */2,3/*. Usualmente, estos métodos tratan al solvente como un continuo y solamente tiene en cuenta los efectos electrostáticos. En este trabajo se analizará un esquema más general, el cual, al menos en principio, se puede emplear para cualquier propiedad molecular o nuclear, ya sea en forma *ab-initio* o incluyendo algunas etapas empíricas.

METODOLOGÍA

La metodología aplicada al cálculo del efecto solvente consta de tres etapas bien definidas. En la primera de ellas se calcula en forma químico-cuántica un potencial de pares o bien se toma la superficie de energía potencial (a nivel empírico o *ab-initio*) de la literatura asequible. Luego se efectúa el ajuste de los puntos de la hipersuperficie de energía potencial a una función analítica, la cual se inserta en un programa de Monte Carlo o de dinámica molecular a fin de efectuar la corrida para la simulación correspondiente. Luego de alcanzado el equilibrio se toman instantáneas del sistema en forma periódica. Esto significa registrar el estado mecánico (coordenadas y velocidades de cada una de las partículas) y archivarlo en un soporte magnético adecuado (disco, cinta, CD o cassette). La cantidad típica de configuraciones mecánicas que se almacenan varían entre 10 y varios cientos de ellas. Luego se escoge aleatoriamente un átomo o molécula de cada configuración, aunque son posibles otras clases de procedimientos. Supongamos que queremos calcular el apantallamiento químico en la resonancia nuclear magnética de un protón en agua líquida. Entonces se debería seleccionar aleatoriamente un protón en cada configuración y calcular las distancias a todas las otras moléculas a fin de agrupar a sus vecinos más próximos. De esta manera se puede escoger un racimo de moléculas de agua, el cual habitualmente está compuesto por 5 a 15 moléculas, dependiendo de la propiedad que se quiere calcular y de la precisión establecida de antemano. Cada racimo corresponde a un entorno líquido típico. En el procedimiento subsecuente del cálculo químico-cuántico del apantallamiento químico del protón se trata al racimo

como una entidad molecular, usualmente denominada "supermolécula". Esta da el apantallamiento químico del protón en un entorno líquido típico. La repetición del cálculo químico-cuántico para los racimos asociados a todas las configuraciones y el promedio correspondiente conduce al valor del apantallamiento protónico del agua líquida a la temperatura y presión empleadas en la simulación. Este método requiere una gran cantidad de tiempo de cómputo y hasta el momento se ha aplicado sólo a unos pocos casos. En consecuencia, se tiene poca experiencia sobre su aplicabilidad y los problemas correspondientes a su empleo. Sin embargo, se tiene pleno conocimiento de la existencia de problemas tanto en la faz de fundamentación teórica como de empleo técnico y en la siguiente sección se discutirán algunos de ellos.

ALGUNOS PROBLEMAS ASOCIADOS AL MÉTODO DE CÁLCULO

En primer lugar, resulta pertinente preguntarse en que medida los resultados finales dependen de la calidad del potencial. La experiencia limitada que se dispone al presente parece indicar resultados bastante distintos para las diferentes propiedades. Más adelante retomaremos esta cuestión. Si el potencial tiene mucha influencia sobre las propiedades calculadas, entonces el problema radica en saber cómo seleccionar un potencial, o sea que criterios se habrán de aplicar para conocer de antemano cual/cuales de los potenciales analíticos disponibles y/o calculables es el mejor.

Al igual que en el caso del cálculo de las propiedades globales, existen diversas aproximaciones en la simulación, las cuales se pueden hacer parcialmente despreciables en la simulación, pero que igualmente pueden influir en forma parcial en el resultado final /1/. A bajas temperaturas los efectos cuánticos pueden llegar a ser importantes y se los debe tener en cuenta en el esquema de cálculo. Igualmente, a temperaturas más elevadas los efectos de muchos cuerpos pueden cobrar relevancia y en consecuencia también se los debe incluir en el esquema computacional del cálculo del potencial. Aunque la aproximación de racimos llega a tener en cuenta los efectos de muchos cuerpos en el cálculo químico-cuántico de la propiedad deseada de la supermolécula, la geometría del racimo se obtuvo a partir de simulaciones que emplean solamente un potencial de a pares. Los resultados obtenidos para FDP radial de los gases raros /4/, que fuera discutida en el trabajo previo /1/, parecerían indicarnos que estos efectos de muchos cuerpos tienen poca influencia sobre la estructura molecular y que, en consecuencia, el procedimiento previamente descrito es, al menos, razonable. Sin embargo, antes de establecer conclusiones definitivas sobre esta cuestión, hace falta demostrar hasta que

punto ello es verdad para moléculas polares y aquellas donde existen uniones por puentes de hidrógeno. Otros problemas adicionales pueden surgir en las simulaciones para sistemas moleculares. En efecto, si la propiedad de interés depende marcadamente de los movimientos de roto-vibración, este efecto será distinto en fase líquida y en el estado gaseoso. En el proceso de simulación normalmente no se tiene en cuenta para nada este efecto (aproximación de la molécula rígida) o sólo se lo trata en forma clásica (aproximación de la molécula flexible) /5/. Entonces, por el momento no es posible tratar estos efectos en el líquido por medio de la teoría cuántica, que es el modo apropiado de hacerlo. La tercera etapa del cálculo, o sea el tratamiento químico-cuántico de la supermolécula, no conlleva problemas básicos distintos a los ampliamente conocidos en la fase gaseosa (*i.e.* molécula aislada). Sin embargo, en este caso se requiere de una cantidad muy grande de tiempo de cómputo ya que ahora se tienen sistemas moleculares que unas diez veces más grandes que una simple molécula y el cálculo debe ser efectuado entre unas 10 y 100 veces.

EJEMPLOS ILUSTRATIVOS

Hasta el presente solamente se registran en la literatura estándar tres casos de tratamiento del efecto solvente según el método presentado en la sección II y todos ellos corresponden a líquidos puros: espectros vibracionales, constantes de acoplamiento cuadrupolar nuclear y apantallamiento químico en la resonancia magnética nuclear (NMR). Pasemos entonces a reseñar brevemente los aspectos más significativos de estos cálculos y su grado de concordancia con los datos experimentales asequibles.

- *Espectros vibracionales*

Los desplazamientos de frecuencias vibracionales en líquidos han sido calculados por medio de simulaciones realizadas en el marco de un esquema distinto al descrito previamente. En efecto, se efectuaron simulaciones por dinámica molecular vía una transformada de Fourier de las funciones de autocorrelación de velocidades. De esta manera, las vibraciones se tratan de un modo clásico y la aproximación de aditividad de a pares para los potenciales también se aplica a la vibración misma. Así, Clementi y col. /6/ obtuvieron, por ejemplo, los valores de desplazamientos de frecuencias en solvente acuoso de 71 cm^{-1} , -220 cm^{-1} y -261 cm^{-1} para la deformación angular y los dos modos de estiramiento, respectivamente, mientras que los valores experimentales son 50 cm^{-1} , -167 cm^{-1} y -266 cm^{-1} . Respecto del método analizado en la sección II, el

trabajo pionero en esta área se debe a Hermansson y col. /7/, si bien hay algunos pequeños detalles que diferencian al procedimiento aplicado por estos autores y el presentado previamente. Ellos estudiaron el corrimiento debido al solvente de la frecuencia correspondiente al enlace O-H en agua líquida. A los fines de simplificar el tratamiento, estos autores investigaron un sistema donde los resultados experimentales se obtuvieron por la técnica de aislamiento isotópico. Se estudió el HDO en D₂O como solvente para poder así desacoplar la vibración O-H casi completamente de las otras vibraciones. Se obtuvieron racimos de 5 moléculas a partir de una simulación Monte Carlo que se corrió con un potencial del tipo *ab-initio* para moléculas rígidas. Efectuando una modificación del método descrito anteriormente, los autores embebieron al pentámero en un mar de cargas puntuales hasta 1500 pm de la molécula vibrante. Las cargas puntuales se situaron en las posiciones atómicas generadas por el método Monte Carlo y fueron luego seleccionadas como para poder reproducir el momento dipolar correcto del monómero. Las longitudes del enlace O-H de la molécula central de agua en la supermolécula (*i.e.* el pentámero) se variaron de a una por vez, en 12 pasos y se calculó la energía empleando un método *ab-initio* que incluía la correlación electrónica. El potencial electrónico se ajustó con un polinomio de quinto grado y la ecuación de Schrödinger unidimensional se resolvió en forma numérica. Este procedimiento se repitió para 22 racimos a fin de obtener un entorno promedio típico del estado líquido. La reconstrucción de un histograma de las frecuencias junto con las intensidades obtenidas por medio *ab-initio* suministra una intensidad de banda que se compara con el espectro experimental del líquido. El espectro se encuentra desplazado en 260 cm⁻¹ y el valor experimental es 307 cm⁻¹. El ancho medio de la banda es 236 cm⁻¹ que también se compara favorablemente con el valor experimental de 255 cm⁻¹. Algunos cálculos adicionales con supermoléculas de 7 componentes suministró indicios de que los resultados no convergían aun y que ello podrían mejorarse cuando se consideraran racimos más grandes. En este estudio no se llegó a investigar la dependencia con la función potencial escogida en la simulación. En otro trabajo relacionado al anteriormente descrito se aplicó un método modificado /8/. En efecto, los racimos obtenidos a partir de las simulaciones empleando un potencial *ab-initio* no fueron tratados en forma químico-cuántica para obtener la función potencial del movimiento vibratorio, sino que esta función se construyó a partir de distintos potenciales inter e intramoleculares clásicos tomados de la literatura y que por ende implican utilizar la aproximación de la aditividad de a pares para el potencial. Luego se trató el problema vibracional en una dimensión resolviendo

la correspondiente ecuación de Schrödinger como se hiciera antes. De esta manera se constató que los diversos potenciales tomados de la literatura corriente conducen a resultados bastante diferentes. En otro estudio similar /9/ se demostró que un tratamiento clásico del problema unidimensional no describe apropiadamente la anarmonicidad del potencial y da desplazamientos similares a los obtenidos mediante el uso de un potencial armónico. Falta aun verificar la dependencia del desplazamiento con los potenciales aplicados para obtener los racimos en la aproximación original.

- Constantes de acoplamiento cuadrupolar nuclear

En fase gaseosa, los acoplamientos cuadrupolares nucleares provocan separaciones adicionales en el espectro de microondas y ellos se pueden medir con relativa facilidad. Como hasta el presente los químicos no han estado muy familiarizados con este fenómeno, las medidas de estos desdoblamientos extras han sido una cuestión de especialistas en esta clase de espectroscopía. En fase líquida, los espectros del tipo NMR de compuestos que contienen N ha menudo presentan picos bastante anchos, los cuales se originan en el acople cuadrupolar. Solamente los núcleos con espín mayor o igual a la unidad poseen un momento cuadrupolar nuclear y en consecuencia son los responsables de este fenómeno particular. Sin embargo, si existe esta clase de acoplamiento, el mismo es el mecanismo dominante en el proceso de relajación de los núcleos. Entonces, en los líquidos se mide este momento a partir de los tiempos de relajación. El tiempo de relajación es aproximadamente igual al producto del cuadrado de la constante de acoplamiento cuadrupolar por el tiempo de correlación rotacional. Sin embargo, no resulta fácil separar estas dos propiedades de una manera precisa. En consecuencia, no existen todavía muchas medidas experimentales precisas a disposición y sería de mucha utilidad tener la posibilidad de calcular estos acoplamientos a fin de mejorar la evaluación de los experimentos /10/. Hasta el presente se han efectuado algunos cálculos con el método descrito para los acoples del D y ¹⁷O en agua líquida /11/ y del D y ¹⁴N en amoníaco líquido /12/. Ludwig y col. recientemente aplicaron un método ligeramente distinto para el agua líquida /13/. Para el D en agua líquida a 300 K se calculó un desplazamiento en el solvente de -55 kHz (-17,4%) /11/, con un excelente acuerdo con el valor experimental de -54 ± 8 kHz (-17,6%) /14/. Lo que aun no está debidamente aclarado es en que medida la discrepancia se debe a interpretaciones en el cálculo y/o a deficiencias experimentales. Ludwig y col. /13/ calcularon los valores más próximos a los datos experimentales y aseguran que el desvío se debe al uso

de la aproximación de a pares. Un resultado interesante en las investigaciones de Eggenberger */II/* es que los valores calculados son independientes de los potenciales utilizados (3 y 2 potenciales distintos para el D y el ^{17}O , respectivamente dentro del margen del error estadístico). Otra conclusión significativa derivada de estos cálculos fue que los racimos de 5 moléculas eran lo suficientemente grandes como para poder obtener acoplamiento precisos. La mayor contribución al efecto solvente proviene de los enlaces por puentes de hidrógeno. El desplazamiento del solvente de 55 kHz para el D consiste de aproximadamente 20 kHz (40%) debido a una influencia directa (electrónica) de los vecinos y 35 kHz (60%) debido a una influencia indirecta, a través de un cambio en la estructura del monómero. Asimismo se determinó la dependencia de la constante de acoplamiento cuadrupolar del D con la temperatura */III/* y la comparación */13-15/* con los valores experimentales es satisfactoria. Para el ^{14}N no existen todavía valores experimentales asequibles para la constante de acoplamiento cuadrupolar en amoníaco líquido. Usualmente se supone que dicho valor es igual al valor estimado para la fase sólida a 0 K. Bajo esta suposición, el efecto solvente experimental es -0,62 MHz (-15,2%), en tanto que los valores calculados fueron -0,42 MHz (-10,3%), -0,53 MHz (-13,0%) y -0,66 MHz (-16,1%) para las temperaturas de 271 K, 232 K y 197 K, respectivamente. El valor a la temperatura más baja (197 K) es muy cercano al acoplamiento deducido experimentalmente. Para el acople del D la comparación es aún más difícil de hacer ya que el valor experimental en fase gaseosa es muy incierto y solamente se ha podido hallar un dato bastante impreciso para el estado líquido. Los efectos del solvente calculados fueron de -17% a 271 K y -220% a 197 K, en buen acuerdo con las estimaciones experimentales. Estos datos se obtuvieron empleando solamente un potencial empírico, lo cual se puede justificar a partir de los resultados derivados para el agua. La extensión del racimo se estudió en forma independiente, ya que se sabe que el amoníaco posee un número mayor de vecinos en la primera capa de solvatación. La convergencia se logró para un racimo de aproximadamente 10 moléculas.

- *Apantallamiento químico en la resonancia nuclear magnética*

Los desplazamientos del apantallamiento químico en gases y líquidos calculados por el método descrito en la segunda sección de este trabajo sólo han sido realizados para el protón y el ^{17}O en el espectro de NMR de la molécula de agua. Chesnut y Rusiloski */16/* realizaron simulaciones con el campo de fuerzas CFF-91 (Clase II) incluido en el programa DISCOVER y cálculos químico-cuánticos de apantallamiento con el

método acoplado de Hartree-Fock *ab-initio* calibrado que incluye orbitales atómicos (GIAO). Estos autores constataron que un racimo de extensión 10 resulta ser el apropiado y para el ^{17}O calcularon un desplazamiento gas-líquido de -10,3 ppm, que se debe comparar con el valor experimental de 36,1 ppm, mientras que para los protones los datos son -2,28 ppm y -4,26 ppm, respectivamente. No se pudo resolver la marcada discrepancia entre los valores teóricos y los datos experimentales. Como una posible explicación, se destacó que una fuente eventual de errores estaría en el hecho de que el campo de fuerzas mecánico no estaba parametrizado para el agua. Estos autores también particionaron sus desplazamientos calculados en una parte de influencia directa (electrónica) y otra indirecta (a través de un cambio de estructura). La influencia directa resultó ser la componente mayor: -12,1 ppm para el ^{17}O y -1,93 ppm para el H. La parte indirecta fue de -8,2 ppm para el ^{17}O y -0,34 ppm para el H. Malkin y col. */17/* extendieron los estudios de Chesnut y Rusiloski */16/* a tres campos de fuerzas ajustadas al agua y dos métodos químico-cuánticos diferentes para calcular los apantallamiento químicos con el fin de tratar de superar las discrepancias apuntadas anteriormente. Empleando la aproximación de la teoría perturbacional de funcionales de la densidad de la suma sobre estados (SOS-DFPT), estos autores hallaron para los desplazamientos gas-líquido del ^{17}O valores entre -37 ppm y -45 ppm y para los protones entre -2,8 ppm y 3,4 ppm, según fuera el campo de fuerzas. Evidentemente, el acuerdo con los datos experimentales es mejor y se constata la existencia de una fuerte dependencia de los resultados con el campo de fuerzas. La resolución de los datos en efectos directo e indirecto suministra una visión más detallada del fenómeno físico. Así, los efectos indirectos resultaron hallarse dentro de un rango relativamente pequeño: entre -6,0 ppm y 7,5 ppm para el ^{17}O y entre -0,25 ppm y -0,33 ppm para el H. Estos valores concuerdan bastante bien con los de Chesnut y Rusiloski (-8,2 ppm y -0,34 ppm, respectivamente). Los efectos directos son mucho mayores y su rango depende del campo de fuerzas: entre -30,4 ppm y -37,3 ppm para el ^{17}O y entre -2,51 ppm y -2,70 ppm para el H. Evidentemente, el campo de fuerzas intermoleculares tiene una influencia significativa sobre los desplazamientos, en contraposición a los resultados obtenidos en los cálculos de acoplamiento cuadrupolares de líquidos. Sin embargo, los cálculos adicionales de Malkin y col. */17/* empleando diferentes bases al comparar el método GIAO con SOS-DFPT, demostró que la parte crucial de estos procedimientos de cómputo es la elección del método químico-cuántico combinado con un conjunto de base de orbitales apropiados. Como conclusión final se debe destacar que hemos mostrado que en algunos pocos

casos ahora es posible calcular los efectos del solvente y que se abre un amplio campo de trabajo tanto en el ámbito teórico como en la faz experimental para

validar estos cálculos, mejorar los métodos y extender su aplicación a otros sistemas moleculares.

REFERENCIAS

- /1/ E. A. Castro, *Rev. Fac. Cs. Ex. Fis. Nat.* (en prensa).
/2/ C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8305.
/3/ B. Y. Simkin and I. I. Sheiket, "**Quantum Chemical and Statistical Theory of Solutions. A Computational Approach**", Ellis Horwood, London, 1995.
/4/ E. Ermakova, J. Solca, H. Huber and D. Marx, *Chem. Phys. Lett.* **246** (1995) 204.
/5/ H. Huber, E. Ermakova, J. Solca and G. Steinebrunner, *Chimia* **50** (1996) 27.
/6/ E. Ckementi, G. Corongiu, D. Bahattacharya, B. Feuston, D. Frye, A. Preiskon, A. Rizzo and W. Xue, *Chem. Rev.* **91** (1991) 679.
/7/ K. Hermansson, S. Knuts and J. Lindgren, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 7486.
/8/ M. J. Wojcik, K. Hermansson, J. Lindgren and L. Ojamae, *Chem. Phys.* **171** (1993) 189.
/9/ L. Ojamae, K. Hermansson and M. Probst, *Chem. Phys. Lett.* **191** (1992) 500.
/10/ M. Olz, R. Haselmeir, A. Klein and R. K. Mazitov, *Appl. Magn. Reson.* **8** (1995) 501.
/11/ R. Eggenberger, S. Gerber, M. Huber, D. Searles and M. Welker, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 5898; *Mol. Phys.* **80** (1993) 1177; *J. Comput. Chem.* **14** (1993) 1533.
/12/ A. Laaksonen and R. E. Wasylishen, *Z. Naturforsch. A* **50** (1995) 137.
/13/ R. Ludwig, F. Weinhold and T. C. Farrar, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 6941.
/14/ R. P. W. J. Struis, J. De Bleijer and J. C. Leyte, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 1639.
/15/ J. C. Hindman, A. J. Zielen, A. Svirnickas and M. Wood, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 621.
/16/ D. B. Chesnut and B. E. Rusiloski, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **314** (1994) 19.
/17/ V. G. Malkin, O. L. Malkina, G. Steinebrunner and H. Huber, *Chemistry* (en prensa).